

Determination of ^{129}I in environmental samples by neutron activation analysis

Krausová Ivana¹, Kučera Jan^{1,2}, Světlík Ivo¹

¹ Nuclear Physics Institute Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež near Prague

² Czech Technical University in Prague, Centre for Radiochemistry and Radiation Chemistry, Czech Republic

A method of RNAA with pre-activation separation has been developed for determination of ^{129}I and the rate $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ in environmental samples. Iodine is separated from samples prior to irradiation by combustion in oxygen stream and trapping in $\text{LiOH}/(\text{NH}_4)\text{SO}_3$ solution. The post-irradiation radiochemical separation of iodine consists in CHCl_3 extraction and PdI_2 precipitation. The procedure has been verified by analysis of a reference seaweed sample *Fucus serratus*, and its basic metrological parameters were determined. The method has been applied to analysis of aerosol filter, moss, bovine thyroid, and sediment samples collected in the vicinity of the Temelín nuclear power plant.

Použitie kompozitných materiálov na stanovenie Cu, As, Mo, Cd a Sb v biologických materiáloch rádiochemickou neutrónovou aktivačnou analýzou

Lučaníková Mária^{1,2}, Kučera Jan^{2,3}, Šebesta Ferdinand³, John Jan^{1,3}

¹ Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Katedra jaderné chemie, Břehová 7, 115 19 Praha 1

² Ústav jaderné fyziky AVČR, Oddělení jaderné spektroskopie, 250 68 Řež

³ Centrum pro radiochemii a radiační chemii ČVUT, Břehová 7, 115 19 Praha 1

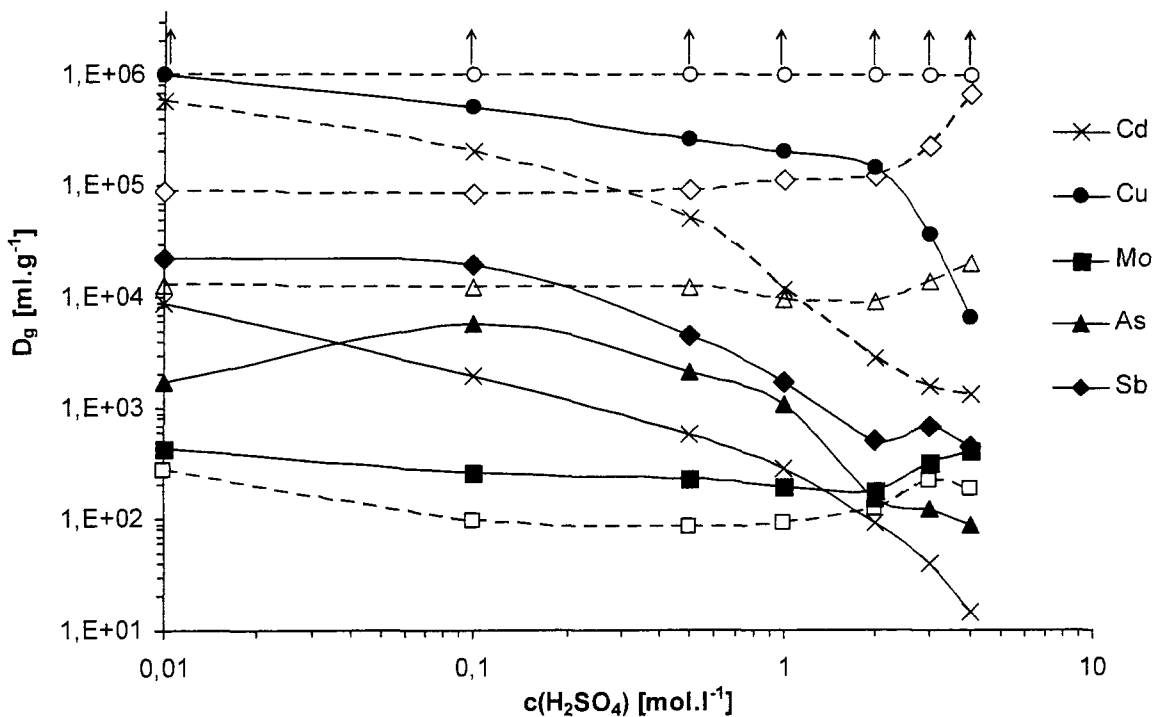
V posledných päťdesiatich rokoch sa pevné sorbenty používajú na separáciu a koncentrovanie rôznych prvkov (hlavne zo vzoriek vôd) pred ich stanovením rôznymi analytickými technikami¹. Ich použitie v rádiochemickej neutrónovej aktivačnej analýze (RNAA) je zriedkavé aj napriek tomu, že v porovnaní s ostatnými separačnými metódami (najmä s kvapalinovou extrakciou – LLE) použitie pevných sorbentov poskytuje rad výhod ako je jednoduchosť realizácie, či možnosť mechanizácie a tým zníženia radiačnej záťaže pracovníkov, čo je dôležitý prvok z hľadiska radiačnej bezpečnosti. Kompozitné materiály (sorbenty) s rôznymi aktívnymi zložkami v matici modifikovaného polyakrylonitrilu (PANu) vykazujú dobré mechanické, chemické vlastnosti a radiačnú stabilitu².

Cieľom tejto práce bolo nájsť optimálne podmienky na separáciu a simultánne stanovenie Cu, As, Mo, Cd a Sb v biologických materiáloch pri použití nových kompozitných materiálov. Boli testované dva typy kompozitných materiálov „šitých na mieru“, konkr. SPE materiál (solid phase extractant) označený ako $\text{Zn}(\text{DDC})_2\text{-PAN}$, ktorý obsahoval pevné extrakčné činidlo dietylditiokarbamidán zinočnatý v PAN matici a SEX materiál (solid extractant) označený ako C301-PAN s kvapalnou aktívnou zložkou dialkyldithiofosfínovou kyselinou (CYANEX 301) v matici PANu. Pre obidva rôzne kompozitné materiály boli stanovené hmotnostné distribučné koeficienty D_g , kapacity do prieniku Q_B a dekontaminačné faktory rušivých rádionuklidov D_F . Na stanoveniu týchto parametrov kompozitných materiálov boli použité citlivé indikátorové metódy s použitím rádionuklidov študovaných prvkov pripravených ožarovaním vhodných terčových materiálov neutrónmi v jadrovom reaktore LVR-15 ÚJV Řež, a.s. alebo s využitím komerčne dostupného rádionuklidu (v prípade ^{109}Cd).

Nové rádiochemické separačné postupy pozostávali z ožarovania vzorky biologického materiálu tepelnými neutrónmi v jadrovom reaktore LVR-15 ÚJV Řež, a.s., mineralizácie vzorky v zmesi $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$, následnej redukcii As a Sb do ich trojvalentného stavu jodidom draselným a kyselinou askorbovou, neutralizácii získaného roztoku 10 M NaOH na $\text{pH} \sim 1$, pridaní 1 ml 1M KBr a následnej sorpcii tohto výsledného roztoku pri prietoku

0,16 ml.min⁻¹ 1 ml kolónou, ktorá bola naplnená suspenziou SPE alebo SEX materiálu. Potom bola kolóna spolu s kompozitným materiálom umiestnená do meracej ampule alebo kompozitný materiál bol z kolóny kvantitatívne prenesený do meracej ampule a meracie ampule so separovanými frakciami biologických vzoriek boli merané na vhodnom HPGe detektore.

Hmotnostné distribučné koeficienty D_g pre jednotlivé prvky na daných materiáloch boli stanovené v statických experimentoch v koncentračnom rozsahu 0,01 - 4 M H₂SO₄. Ako je možné vidieť z obr.1, vyššie hodnoty D_g boli zistené pre väčšinu študovaných prvkov (okrem Mo) pri použití C301-PAN v porovnaní s Zn(DDC)₂-PAN. Použitie C301-PAN sa z tohoto pohľadu zdá byť výhodnejšie, pretože umožňuje separáciu prvkov z kyslejšieho prostredia, čo je pri RNAA žiadúce pokiaľ sa používa k mineralizácii vzoriek zmes kyselín. Získané hodnoty D_g boli pre väčšinu prvkov dostatočne vysoké v koncentračnom rozsahu 0,01 - 1 M H₂SO₄. V prípade Cd bol pozorovaný výrazný pokles hodnôt D_g so vzrastajúcou koncentráciou H₂SO₄. Preto bolo pre novovyvinuté RNAA postupy zvolené ako optimálne pH ~ 1.



Obr.1. Závislosť hmotnostných distribučných koeficientov D_g Cu, As, Mo, Cd a Sb na koncentrácii H₂SO₄ na Zn(DDC)₂-PAN (plná čiara) a C301-PAN (prerušovaná čiara). $V/m=100 \text{ ml.g}^{-1}$, čas kontaktu 4 h. Všetky stanovené hodnoty D_g Cu na C301-PAN boli $> 1.10^6 \text{ ml.g}^{-1}$.

Kapacity do prieniku Q_B (pre 1% prienik) boli stanovené pri pH ~ 1 a prietoku 0,16 ml.min⁻¹. Získané hodnoty kapacít do prieniku (napr. pre Cu, $Q_B = 2,65.10^{-2} \text{ mmol.g}^{-1}$ použitím Zn(DDC)₂-PAN a $Q_B = 1,92.10^{-3} \text{ mmol.g}^{-1}$ použitím C301-PAN) boli nižšie ako očakávané. Je to možné vysvetliť tým, že pri príprave pevných extrahentov sa časť aktívnej zložky vylúčila mimo pripravované zrná matrice. Časť extrakčného činidla sa mohla prípadne rozpustiť v používaných roztokoch, prípadne môže byť časť aktívnej zložky v PAN matrici neprípustná pre analyzované ióny. Zistené kapacity kompozitných materiálov boli aj napriek tomu dostatočne vysoké pre ich použitie v RNAA.

Nezanedbateľná retencia rádionuklidov ^{24}Na , ^{42}K a ^{82}Br v matrici PANu, ktorých žiarenie spôsobuje vysoké pozadie v spektrometrii žiarenia gama, bola na základe výsledkov predchádzajúcej práce³ eliminovaná prídavkom Na^+ , K^+ a Br^- iónov k pracovným roztokom (alebo počas úpravy pH roztokom NaOH) a premývaním SPE a SEX materiálov po sorpcii roztokom 0,1 M H_2SO_4 obsahujúcim 0,1 M KBr a 0,1 M NaBr. To prispelo k získaniu nasledujúcich hodnôt dekontaminačných faktorov: $D_F=5 \cdot 10^5$ pre ^{24}Na , $D_F>10^6$ pre ^{42}K . Rádionuklid ^{82}Br bol nedetegovateľný v gama spektrách separovaných frakcií analyzovaných biologických materiálov (väčšina ^{82}Br bola odstránená počas mineralizácie vzorky).

Správnosť výsledkov nových RNAA postupov bola preukázaná analýzou radu biologických materiálov rastlinného i živočíšneho pôvodu s relatívne vysokým ako i veľmi nízkym obsahom vybraných stopových prvkov. Výsledky analyzovaných biologických materiálov NIST SRM-1515 Apple Leaves, NIST SRM-1577b Bovine Liver a NIST SRM-1549 Non Fat Milk Powder sú zhrnuté v tab.1.

Tab.1: Výsledky stanovenia Cu, As, Mo, Cd a Sb v NIST referenčných materiáloch, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

		Cu	As	Mo	Cd	Sb
NIST SRM-1515 Apple Leaves	NIST hodnota ^a	5.64 ± 0.24	0.038 ± 0.007	0.094 ± 0.013	0.013 ± 0.002	(0.013)
	Zn(DDC) ₂ -PAN ^b	5.52 ± 0.24	0.037 ± 0.002	0.101 ± 0.014	0.014 ± 0.002	0.0131 ± 0.0006
	C301-PAN ^b	5.53 ± 0.22	0.028 ± 0.001	-	0.012 ± 0.002	0.0155 ± 0.0008
NIST SRM-1577b Bovine Liver	NIST hodnota ^a	160 ± 8	(0.05)	3.5 ± 0.3	0.50 ± 0.03	(0.003)
	Zn(DDC) ₂ -PAN ^b	161 ± 6	0.072 ± 0.004	3.9 ± 0.2	0.56 ± 0.06	NE ^d
	C301-PAN ^b	164 ± 6	0.055 ± 0.012	-	0.47 ± 0.06	0.0046 ± 0.0008
NIST SRM-1549 Non Fat Milk Powder	NIST hodnota ^a	0.7 ± 0.1	(0.0019)	(0.34)	0.0005 ± 0.0002	(0.00027)
	Zn(DDC) ₂ -PAN ^b	0.70 ± 0.02	NE ^d	0.42 ± 0.02	ND ^c	NE ^d
	C301-PAN ^b	0.70 ± 0.02	NE ^d	-	ND ^c	NE ^d

^a - informatívne hodnoty sú uvedené v zátvorkách

^b - priemer 2 nezávislých stanovení ± rozšírená neistota (faktor rozšírenia k=2)

^c - nedetegovateľné množstvo

^d - nevyhodnotený z dôvodu fluktuácie slepého pokusu

Dosiahnuté výsledky sa vo väčšine prípadov zhodovali v rámci neistoty stanovení s certifikovanými hodnotami. V prípade separácii As s C301-PAN v NIST SRM-1515 bola stanovená koncentrácia As z neznámych príčin nižšia ako jej príslušná certifikovaná hodnota. Nízke koncentrácie Cd v NIST SRM-1549 nebolo možné stanoviť, pretože Cd nebolo detego-

vané ani po 5 hodinách merania jeho aktivity. Nízke koncentrácie As a Sb v NIST SRM-1549 neboli vyhodnotené (hoci prvky boli detegované) z dôvodu vysokej fluktuácie hodnôt slepého pokusu, ktoré boli spôsobené nezanedbateľnými množstvami As a Sb prítomnými v ampuliach z syntetického kremíka Suprasil AN použitých pri ožarovaní vzorky. Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že vyvinuté separačné postupy je možné využiť na stanovenie stopových obsahov vybraných prvkov. V prípade stanovenia Mo je potrebné použiť ako kompozitný materiál Zn(DDC)₂-PAN, pretože Mo sa neseeparoval použitím C301-PAN.

Vyvinuté RNAA metódy založené na separácii prvkov s použitím kompozitných materiálov poskytujú niekoľko výhod v porovnaní s kvapalinovou extrakciou vyvinutou⁴ a hojne používanou pri rádiochemických separáciách na našom pracovisku. K hlavným výhodám použitia kompozitných materiálov patrí jednoduchosť realizácie, možnosť mechanizácie/automatizácie, čo vedie k zníženiu radiačnej záťaže pre pracovníkov. Pri tejto technike sa v porovnaní s LLE redukuje spotreba organických rozpúšťadiel, expozícia a náklady na ich odstránenie. Separatívne vlastnosti kompozitných materiálov je možné dobre odhadnúť na základe extrakčných vlastností ich aktívnych zložiek známych z LLE. K výhodám kompozitných materiálov s PAN maticou patrí, že sú schopné do pojivej matrice PANu včleniť ľubovoľné extrakčné činidlo (príp. aj niekoľko rôznych činidiel) a tým poskytujú široký okruh aplikácií. Na druhej strane, zabudovanie extrakčných činidiel do pojivej matrice PANu negatívne ovplyvňuje kinetické vlastnosti materiálov. Kým extrakcie v LLE trvajú zvyčajne len pár minút, analýza pri použití kompozitných materiálov môže trvať aj niekoľko hodín. Tento nedostatok je možné do určitej miery kompenzovať uskutočňovaním niekoľkých analýz simultánne použitím peristaltickej pumpy. Porovnaním dekontaminačných faktorov pre uvedené separatívne metódy bolo zistené, že LLE poskytuje asi o rád lepšie dekontaminačné faktory. Kým pri extrakcii ²⁴Na s 0.01 M Zn(DDC)₂ v chloroforme bol získaný D_F = 4·10⁶, pri použití Zn(DDC)₂-PAN bol dosiahnutý D_F = 5·10⁵. Ako je možné vidieť z dosiahnutých výsledkov, táto nižšia selektivita pri separácii s SPE resp. SEX materiálmi nemala vplyv na správnosť výsledkov stanovenia stopových až ultrastopových obsahov vybraných prvkov v biologických materiáloch.

Na záver je možné zhrnúť, že boli vyvinuté separatívne postupy v RNAA, ktoré umožňujú selektívnu a účinnú separáciu a stanovenie stopových a ultrastopových koncentrácií prvkov v biologických materiáloch. Aplikácia kompozitných materiálov v RNAA sa ukázala byť výhodná a veľmi perspektívna.

1. Camel V., Spectrochim. Acta Part B, **58** (2003) 1177-1233.
2. Šebesta F., Preparation of Granular Forms of Powdered Materials for their Application in Column Packed Beds, In: Misaelides P. et al, Natural Microporous Materials in Environmental Technology, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1999) 473-484.
3. Lučanikova M., Kučera J., John J., Šebesta F., Chem. Listy, **98** (2004) 754.
4. Kučera J., Soukal L., J. Radioanal. Nucl. Chem., **168** (1993) 185-199.

Use of new composite materials for determination of Cu, As, Mo, Cd a Sb in biological samples by radiochemical neutron activation analysis

Lučaniková Mária^{1,2}, Kučera Jan^{2,3}, Šebesta Ferdinand³, John Jan^{1,3}

¹Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering CTU, Department of Nuclear Chemistry, Břehová 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic

²Nuclear Physics Institute ASCR, Department of Nuclear Spectroscopy, 250 68 Řež near Prague, Czech Republic

³Centre for Radiochemistry and Radiation Chemistry CTU, Břehová 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic

New composite materials were developed and tested for determination of Cu, As, Mo, Cd, and Sb in biological materials by radiochemical neutron activation analysis (RNAA). The materials were prepared by incorporation of solid zinc diethyldithiocarbamate or liquid bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid (CYANEX 301)

into a polyacrylonitrile (PAN) binding matrix. The accuracy of the RNAA procedures developed was proved by analysis of NIST SRM-1515 Apple Leaves, NIST SRM-1577b Bovine Liver, and NIST SRM-1549 Non Fat Milk Powder.

Multielementní analýza vzorků libyjských potravin instrumentální a radiochemickou neutronovou aktivační analýzou

Mizera Jiří¹, Bejey Al Mabroc², Kučera Jan¹, Soukal Ladislav¹

¹ Ústav jaderné fyziky AVČR, Řež u Prahy

² Tajoura Nuclear Research Center, Tripoli, Libye

V rámci projektu podpořeného MAAE, jehož součástí byla stáž dr. Bejey na pracovišti skupiny aktivační analýzy ÚJF AVČR v Řeži, byly analyzovány vzorky libyjských potravin z trhů v Tripolisu zahrnující různé obilné výrobky a typická koření používaná v libyjské kuchyni. Pro kontrolu jakosti analýzy byly použity referenční materiály NIST SRM 1577b (Bovine Liver) a 1548a (Typical Diet), příp. 1548 (Total Diet). Pro instrumentální neutronovou aktivační analýzu (INAA) byly ze suchých a homogenizovaných vzorků (120-150 mg) připraveny tablety a zataveny do PE fólie. Pro NAA s radiochemickou separací (RNAA) byly vzorky á cca 150 mg ozařovány v zatavených trubičkách ze syntetického křemene (Hg, Se, As, Sb, Mo, Cu a Cd) nebo PE (V). Multielementní a jednoprvkové standardy byly připraveny pipetováním definovaných zásobních roztoků na disky chromatografického papíru, nebo byly ozařovány v roztoku (RNAA). Provedení standardů zaručovalo téměř identickou ozařovací geometrii jako u vzorků.

Vzorky a standardy byly ozařovány v jaderném reaktoru LVR-15 (ÚJV a.s., Řež) s maximální hustotou toku tepelných a rychlých neutronů $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Při krátkodobé aktivaci s transportem potrubní poštou byly vzorky a standardy ozařovány jednotlivě spolu s monitory neutronové dávky, při aktivaci jódu epitermálními neutrony (S-ENAA) byly vzorky uzavřeny v kadmiovém pouzdru. Při dlouhodobé aktivaci pro multielementní INAA (L-INAA) byly všechny vzorky (duplikovaně), referenční materiály, standardy a monitory gradientu neutronového toku ozařovány společně v jediném ozařovacím pouzdru. Při dlouhodobé aktivaci pro RNAA Hg a Se v křemenných ampulích bylo společně v jednom pouzdru ozařováno 7-8 ampulí se vzorky a standardy, neutronová dávka byla monitorována zvlášť pro každou ampuli. Gama spektra ozářených vzorků byla po příslušné vymírací době měřena ve vhodné geometrii shodné pro vzorek a standard s použitím různých koaxiálních polovodičových HPGe detektorů spojených řetězcem lineární elektroniky s gama-spektrometrickým systémem Canberra Genie 2000. Podrobnosti stanovení jednotlivých prvků jsou uvedeny v tab. 1.

Stanovení jódu RNAA bylo založeno na alkalickém oxidačním tavení aktivního vzorku, redukcí a extrakcí jódu do chloroformu, odkud byl stripován jako jodid do vodné fáze pro měření aktivity. Chemické výtěžky separace byly zjištěny pomocí stopovače ^{131}I přidaného na začátku separace¹.

Stanovení vanadu vzhledem k relativně krátkému poločasu analytického radionuklidu ^{52}V vyžaduje velmi rychlou separaci. Postup separace trvající obvykle méně než 8 min sestává z rozkladu aktivovaného vzorku ve směsi koncentrovaných kyselin (H_2SO_4 , HNO_3 a HClO_4), oxidace vanadu manganistanem a extrakce do N-BPHA (benzoylfenylhydroxylamin) v toluenu. Aktivita byla měřena v alikvotních vzorcích odebraných z organické fáze. Výtěžky separace byly zjištěny reaktivací nosiče přidaného na začátku separace².