

Stanovení Sr, Ba, Rb a Cs v biologických referenčních materiálech skupinovou RNAA

Mizera Jiří, Řanda Zdeněk

Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., Řež u Prahy

V rámci loňského semináře Radioanalytické metody - IAA 06 - byly prezentovány postup a výsledky stanovení stříbra ve vybraných, převážně biologických materiálech neutronovou aktivační analýzou (NAA).¹ Příspěvek porovnával dvě metody NAA - instrumentální NAA s aktivací epitermálními neutrony (ENAA), a NAA s radiochemickou separací (RNAA). Přestože hlavním cílem této studie bylo získání neexistujících údajů o obsahu Ag ve vybraných biologických referenčních materiálech, NAA vzorků oběma metodami umožňují stanovení několika dalších prvků. Postup RNAA byl koncipován pro skupinové stanovení. Při něm jsou z původního supernatantu po rozkladu vzorku alkalicko-oxidačním tavením a jeho částečném rozpuštění stanoveny Rb a Cs sorpcí na fosfomolybdenan amonný (APM). Po rozpuštění nerozpuštěného zbytku hydroxidů a karbonátů v kyselině dusičné lze stanovit Ag srážením chloridu, a Sr a Ba srážením síranů. Přestože dostupnost údajů o obsahu Sr, Ba, Rb a Cs v biologických referenčních materiálech je obecně lepší než v případě Ag, často chybí certifikovaná hodnota a referenční hodnoty lze nalézt pouze v materiálech dočasně dostupných na internetu (výzkumné zprávy lokálního významu), nikoli v běžně dostupné literatuře. Zvláště v případě Cs nebyly pro některé materiály referenční hodnoty vůbec nalezeny.

ENAA. Vzorky o hmotnosti cca 300 mg ve formě tablety zatavené v polyetylénu (PE) byly ozařovány ve speciálním pouzdře vyloženém 1 mm Cd fólií 5 h ve vertikálním kanálu jaderného reaktoru LVR-15 (ÚJV a.s., Řež) s hustotou toku tepelných a rychlých neutronů $8 \cdot 10^{13}$ a $2 \cdot 10^{13}$ $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ (vně pouzdra). K monitorování gradientu neutronového toku bylo použito Mo ve formě fólie ze slitiny Fe-Co-Mo. Gama spektra vzorků byla měřena s použitím koaxiálního HPGe detektoru (účinnost 53 %, rozlišení FWHM 1,75 keV) spojeného řetězcem lineární elektroniky s gama-spektrometrickým systémem Canberra Genie 2000. Pro stanovení Rb a Ba byla měřicí doba 4-5 h po vymírací době 2 týdny, pro stanovení Cs a Sr 24 h po vymírací době 1 měsíc. Kromě Sr, Ba, Rb a Cs byly stanoveny další prvky s vysokým rezonančním integrálem (As, Se, Mo, Sb, Sm, Ta, W, Au, Th a U) a Ni reakcí s rychlými neutrony $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$. Z měření po 8 měsících vymírání bylo stanoveno též Ag.¹ Jaderné parametry analytických radionuklidů ^{85}Sr , ^{131}Ba , ^{86}Rb a ^{134}Cs jsou uvedeny v Tab. 1.

RNAA. Vzorky o hmotnosti 200-300 mg ve formě tablet v alobalu a standardy Ag (0.8 μg), Rb+Cs (3 + 1 μg) a Sr+Ba (50 + 2,5 μg) byly v 1 pouzdru ozářeny v reaktoru 20 h. Po 3 týdnech vymírání (pro eliminaci ^{82}Br) byl každý vzorek po přidání nosičů (Sr 20, Ba 3, Rb 1, Cs 1, Ag 10 mg) vytaven s 0,5 g NaOH, 2,5 g Na_2O_2 a 1 g bezv. Na_2CO_3 při 900 °C v kelímku ze skelného uhlíku. Tavenina byla vyloužena 10 mL H_2O a částečně neutralizována 5 mL 7 M HNO_3 . Sraženina hydroxidů a karbonátů obsahujících Sr+Ba (+Ag) byla centrifugována, dvakrát promyta 1 ml 1M NaOH + 1 ml 5% Na_2CO_3 , nakonec promyta 2 mL H_2O a centrifugována. Spojené supernatanty byly ponechány pro stanovení Rb+Cs. Sraženina byla rozpuštěna v minimálním množství HNO_3 (1:1), přidáním 1 ml HCl (1:4) byl vysrážen AgCl (další postup separace Ag viz ¹). Po centrifugaci byly ze supernatantu za horka sráženy sírany 1 ml 2 M H_2SO_4 , po vychladnutí byly centrifugovány, promyty 1 ml 2 M H_2SO_4 a 2 ml H_2O , zcentrifugovány a přeneseny na měřicí PE mističku (\varnothing 25 mm). Po vysušení byly měřeny ^{85}Sr a ^{131}Ba .

Spojené supernatanty z první centrifugace byly okyseleny 7 M HNO₃ na pH ~ 0-1 a bylo k nim přidáno 50 mg APM. Po ekvilibraci přes noc byla suspenze promíchána a centrifugována. Odcentrifugovaný sorbent byl přenesen na měřicí PE místičku a vysušen pro měření ⁸⁶Rb a ¹³⁴Cs.

Výtěžek separace byl stanoven pro Sr a Ba krátkodobou reaktivací síranové frakce Sr+Ba jako poměr aktivity reaktivovaného vzorku a aktivity standardu v množství přidávaného nosiče, ozářeného a měřeného za stejných podmínek (ozářování 1 min na LVR-15 s transportem vzorku potrubní poštou, Au monitory neutronové dávky, měření 6 min). Výtěžky se pohybovaly mezi 80-95 % pro Sr a 90-98 % pro Ba. Reaktivace vzorků byla použita i pro frakci Rb+Cs na APM, v tomto případě na mikrotronu MT-25 (I = 18 μA, E = 21 MeV, t_i = 3 h, Cu monitory). Výtěžky se pohybovaly mezi 60-80 % pro Rb a 80-90 % pro Cs. Jaderné parametry radionuklidů ^{87m}Sr, ¹³⁹Ba, ⁸⁴Rb a ¹³²Cs použitých pro stanovení výtěžku reaktivací jsou uvedeny též v Tab. 1.

Tab. 1

Jaderné parametry analytických radionuklidů Sr, Ba, Rb a Cs a jejich radionuklidů použitých pro stanovení výtěžku reaktivací při skupinové RNAA

Analytický nuklid	T _{1/2}	E _γ , keV (intenzita, %)	Nuklid z reaktivace	T _{1/2}	E _γ , keV
⁸⁵ Sr	64,8 d	513,8	^{87m} Sr	2,8 h	388,4
¹³¹ Ba	11,5 d	496,3 (100); 123,8 (62); 373,1 (30)	¹³⁹ Ba	1,4 h	165,8
⁸⁶ Rb	18,6 d	1076,7	⁸⁴ Rb	32,9 d	881,7
¹³⁴ Cs	2,06 r	604,7 (98); 795,9 (86)	¹³² Cs	6,5 d	667,7

Přehled výsledků stanovení Sr, Ba, Rb a Cs ve vybraných referenčních materiálech oběma metodami NAA je uveden společně s referenčními hodnotami v Tab. 2-5. Referenční materiály NIST SRM 1549, NIST SRM 1566a a Bowen's Kale nebyly analyzovány metodou ENAA. Hodnoty stanovené RNAA jsou uvedeny jako aritmetický průměr ze 3 stanovení spolu se směrodatnou odchylkou výběru, u ENAA je uveden výsledek jediného stanovení spolu s kombinovanou nejistotou (faktor rozšíření k=1). Referenční hodnoty obsahu prvku dostupné z certifikátu jsou uvedeny tučným písmem (certifikované hodnoty spolu s udanou nejistotou, informační hodnoty jako číslo v závorce). Referenční hodnoty nalezené v literatuře jsou v tabulce uvedeny spolu s odkazem na zdroj.

Tab. 2

Obsahy Sr (mg kg⁻¹) stanovené v referenčních materiálech

Materiál	RNAA	ENAA	Referenční hodnota
NIST SRM 1571 Orchard Leaves	35,3 ± 0,7	33,8 ± 0,7	36 ± 3 ² ; 37 ± 1
NIST SRM 1547 Peach Leaves	55,8 ± 0,0	50,5 ± 1,0	53 ± 4
NIST SRM 1515 Apple Leaves	24,8 ± 0,6	23,8 ± 0,5	25 ± 2
NIST SRM 1549 Non-Fat Milk Powder	3,53 ± 0,22	-	-
NIST SRM 1566a Oyster Tissue	11,1 ± 0,4	-	11,1 ± 1,0
NIST SRM 1577b Bovine Liver	0,210 ± 0,023	< 3	0,136 ± 0,001
NIST SRM 2704 Buffalo River Sediment	133 ± 2	145 ± 4	133 ± 6 ³ ; 129,5 ± 0,7 ⁴ (130)
CTA-OTL-1 Oriental Tobacco Leaves	239 ± 3	225 ± 5	201 ± 20
Bowen's Kale	100 ± 2	-	76 ± 29 ⁵

Tab. 3**Obsahy Ba (mg kg⁻¹) stanovené v referenčních materiálech**

Materiál	RNAA	ENAA	Referenční hodnota
NIST SRM 1571 Orchard Leaves	41,8 ± 0,6	43,0 ± 0,9	43 ± 4 ² ; (44)
NIST SRM 1547 Peach Leaves	120 ± 1	113 ± 2	124 ± 4
NIST SRM 1515 Apple Leaves	50,2 ± 1,9	46,3 ± 0,9	49 ± 2
NIST SRM 1549 Non-Fat Milk Powder	0,921 ± 0,047	-	-
NIST SRM 1566a Oyster Tissue	2,83 ± 0,15	-	1,77 ⁶ ; 1,50 ± 0,14 ⁷ 0,89 ⁸
NIST SRM 1577b Bovine Liver	0,35 ± 0,03	< 1,2	0,051 ⁸
NIST SRM 2704 Buffalo River Sediment	417 ± 2	400 ± 8	414 ± 12
CTA-OTL-1 Oriental Tobacco Leaves	94,2 ± 1,0	93,0 ± 1,9	84,2 ± 11,8
Bowen's Kale	5,23 ± 0,30	-	4,86 ± 0,80 ⁵

Tab. 4**Obsahy Rb (mg kg⁻¹) stanovené v referenčních materiálech**

Materiál	RNAA	ENAA	Referenční hodnota
NIST SRM 1571 Orchard Leaves	11,6 ± 0,6	10,6 ± 0,2	12 ± 1
NIST SRM 1547 Peach Leaves	19,0 ± 0,3	16,9 ± 0,3	19,7 ± 1,2
NIST SRM 1515 Apple Leaves	8,53 ± 0,65	8,88 ± 0,18	10,2 ± 1,5
NIST SRM 1549 Non-Fat Milk Powder	12,1 ± 1,8	-	(11)
NIST SRM 1566a Oyster Tissue	2,94 ± 0,16	-	(3)
NIST SRM 1577b Bovine Liver	13,6 ± 1,1	9,0 ± 0,3	13,7 ± 1,1
NIST SRM 2704 Buffalo River Sediment	95,4 ± 11,4	93,8 ± 1,9	93,6 ± 0,6 ⁴ ; (100)
CTA-OTL-1 Oriental Tobacco Leaves	11,4 ± 1,7	9,67 ± 0,19	9,79 ± 1,27
Bowen's Kale	49,9 ± 0,5	-	53,4 ± 5,5 ⁵

Tab. 5**Obsahy Cs (ng g⁻¹) stanovené v referenčních materiálech**

Materiál	RNAA	ENAA	Referenční hodnota
NIST SRM 1571 Orchard Leaves	40,0 ± 1,7	36,0 ± 0,7	39 ± 9 ² ; (40)
NIST SRM 1547 Peach Leaves	69,5 ± 0,7	69,0 ± 1,4	61 ± 2 ⁹ ; 65 ± 2 ⁹
NIST SRM 1515 Apple Leaves	5,15 ± 0,21	5,4 ± 0,3	-
NIST SRM 1549 Non-Fat Milk Powder	13,3 ± 1,9	-	-
NIST SRM 1566a Oyster Tissue	17,3 ± 0,5	-	17,8 ± 2,9 ¹⁰ ; (20)
NIST SRM 1577b Bovine Liver	12,7 ± 1,1	9,5 ± 0,9	-
NIST SRM 2704 Buffalo River Sediment	5000 ± 554	5450 ± 109	4790 ± 70 ¹¹ 4920 ± 270 ⁴ ; (6000)
CTA-OTL-1 Oriental Tobacco Leaves	179 ± 21	169 ± 3	177 ± 21
Bowen's Kale	74,2 ± 3	-	76,3 ± 5,9 ⁵

Z tabulek je zřejmé, že ve většině případů jsou výsledky RNAA a ENAA v přijatelné shodě. V rámci nejistot se většinou shodují výsledky obou metod i s dostupnými referenčními hodnotami. Jednotlivé významnější odlišnosti (řádově desítky procent) mezi oběma metodami a referenčními hodnotami nevykazují systematický trend. Sporné jsou pouze výsledky stanovení Sr a Ba v materiálu NIST SRM 1577b a Ba v materiálu NIST SRM 1566a. V obou

případech jsou referenční hodnoty významně nižší než naše hodnoty stanovené RNAA. Vzhledem k tomu, že na úrovni 10^{-1} - 10^0 mg kg⁻¹ lze vyloučit příspěvek blanku z hliníkové fólie, v níž byly vzorky zabaleny při ozařování a která byla před rozkladem vzorku odstraněna, a zřejmě i možnost kontaminace vzorku při jeho přípravě k ozaření, je příčina těchto rozdílů nejasná. Stanovitelnost Sr a Ba touto metodou RNAA na sub-ppm úrovni by měla být znovu prověřena. Na druhé straně nelze vyloučit ani chybu na straně referenčních hodnot, jejichž stanovení metodami hmotové spektrometrie vyžaduje rozklad vzorku, resp. separaci analytu z matrice (v případě referenčních hodnot pro Ba v materiálech NIST SRM 1577b a 1566a extrakce prvku terciárním aminem přímo z vodné suspenze vzorku⁸), přičemž často není dostatečně známa jeho výtěžnost. Například při stanovení Ag v materiálu NIST 1549 byla naše hodnota stanovená RNAA¹ o řád vyšší než referenční hodnota stanovená ICP-MS s rozkladem vzorku v HNO₃. Materiál (mléko) totiž obsahuje cca 1 % chloru, takže část Ag musí být po rozkladu v kyselině přítomna jako nerozpustný AgCl či jeho molekulární forma, což může pochopitelně vést k nižšímu signálu analytu.

1. Řanda Z., Mizera J., Kučera J., in *IAA 06 - Souhrny přednášek semináře Radioanalytické metody* (M. Vobecký, Ed.), Spektroskopická společnost J. M. Marci, Praha 2007. ISBN 80-903732-1-6.
2. Gladney E.S., O'Malley B.T., Roelandts I. et al., *Standard Reference Materials: Compilation of elemental concentration data for NBS clinical, biological, geological, and environmental Standard Reference Materials*, NBS Special Publication 260-111, U. S. Department of Commerce / National Bureau of Standards, Gaithersburg 1987.
3. Wells D.V., Lamere Hennessee E., Hill J.M., *Shoreline Erosion as a Source of Sediments and Nutrients. Northern Coastal Bays, Maryland*, Coastal and Estuarine Geology File Report No. 02-05, Maryland Geological Survey, Baltimore 2002.
4. Newman J., McCauley S., Bruce I. et al., *Collection and Analysis of Sediment from High Speed Roads for Trace Element Fingerprinting*, Final Report, Document Ref. 5029618.51.DG.027, Highways Agency Framework No. 3/323, Bedford 2005.
5. Bowen H.J.M., in *Biological Reference Materials* (Wolf W.R., ed.), John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1985.
6. Buckel J.A., Sharack B.L., Zdanowicz V.S., *J. Fish Biol.*, **64** (2004) 1469.
7. Willenz P., Andre L., Blust R. et al., *Validation of alternative marine calcareous skeletons as recorders of global climate changes (Calmars)*, Scientific Support Plan For a Sustainable Development Policy (SPSD II), Part 2: Global change, Ecosystems and Biodiversity, Final Report, Belgian Science Policy, Brussels 2006.
8. Nóbrega J.A., Gélinas Y., Krushevska A. et al., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12** (1997) 1239.
9. Rodushkin I., Ruth T., Huhtasaari A., *Anal. Chim. Acta*, **378** (1999) 191.
10. Kawamura H., Parr R., Dang H., Iyengar V. (Eds.), *Reference Asian Man: Ingestion and Organ Content of Trace Elements of Importance in Radiological Protection*, Final Report on a Regional Co-operative Agreement (RCA) Project of IAEA, 1995 – 2004, CRP E4.30.08, Discussion document, 2007.
11. Saitoh K., Sera K., Gotoh T. et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, **B 189** (2002) 86.

Determination of Sr, Ba, Rb, and Cs in biological reference materials using a radiochemical group separation procedure

Mizera Jiří, Řanda Zdeněk

Nuclear Physics Institute, Acad. Sci. of the Czech Republic, Řež near Prague, Czech Republic

Strontium, barium, rubidium, and cesium in selected, predominantly biological, reference materials (NIST 1515, 1547, 1549, 1566a, 1571, 1577b, 2704, CTA-OTL-1, and Bowen's Kale) was determined using neutron activation analysis (NAA) in two different analytical modes - instrumental NAA with epithermal neutrons (ENAA), and NAA with radiochemical group separation of Sr-Ba and Rb-Cs (RNAA). The ENAA mode was based on long-term (5 h) irradiation of samples in a Cd shielding. The RNAA procedure was based on long-term (20 h) irradiation of samples, their decomposition / dissolution by alkaline-oxidative fusion, and precipitation of Sr and Ba sulfates, and sorption of Rb and Cs onto ammonium phosphomolybdate (APM). Both methods provided element contents in the analyzed reference materials consistent with certified and/or literature values.