

## Stanovenie rádiocézia v biologickom materiáli

V. ZBOŘIL, T. TRNOVEC

*Ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava*

V rámci systematického vypracovávanía rádiochemických metodík pre hygienickú prax sme pristúpili k vypracovaniu metodiky stanovenia rádiocézia, ktoré pre svoju dlhú dobu polovičného rozpadu predstavuje vážny problém pri odstraňovaní rádioaktívnych odpadov a môže predstavovať i určité riziko nielen pre pracovníkov v jadrovej energetike, ale aj pre okolité obyvateľstvo. Rádiocézium je aj súčasťou rádioaktívneho spadu.

Pre stanovenie rádioaktívnych izotopov cézia prakticky prichádza do úvahy len izotop  $^{137}\text{Cs}$ . Takmer všetky metódy využívajú princípy koncentrácie a oddeľovania už pomerne dlho známe. Väčšina z nich je však podrobne rozpracovaná. Vo všeobecnosti sa používa metóda obráteného izotopového zriedenia, pretože okrem zriedkavých výnimiek sa cézium v nijakom materiáli nevyskytuje v analyticky významnom množstve. Vo vode a v mlieku stanovuje H. Bergh [1] cézium zrážaním v podobe nitritokobaltitanu, ďalej chloristanu, volframátokremičitanu a chloroplaticitanu. Podľa predpisov používaných v USA [2] cézium vykryštalizuje ako síran hlinito-cézny z roztoku nasýteného síranom hlinito-amónnym. Na kalifornskej univerzite [3] oddeľujú cézium kyselinou chloristou, iné kontaminanty adsorbujú na hydroxyd železitý, uhličitan bárnatý a sírník antimonitý. Od rubídia a draslíka čistia cézium na vymieňači iónov. R. B. Hahn [4] používa na zrážanie cézia kyselinu jodistú alebo dipikrylamín. Podľa všetkých týchto metód treba redukovať objem odparením. Cézium možno izolovať aj ako  $\text{Cs}_2[\text{MoOBr}_6]$  [5]. N. Yamagata a T. Yamagata [7, 8] ako najvýhodnejšie odporúčajú zrážanie molybdátosforečnanu cézneho, ktorý prevádzajú na chloroplaticitan. Pomocou vymieňačov iónov pracuje B. B. Migicovsky [9]. V mlieku stanovuje cézium D. V. Booker [6]. Elektroforetické oddeľovanie alkalických kovov opisuje M. M. Tuckerman a H. H. Strain [10].

Iní autori [11, 12] používajú zrážanie kyanokobaltitanu alebo ferokyanidu zinočnato-cézneho, železito-cézneho alebo nikelnato-cézneho. O stanovení cézia v moči týmto spôsobom zatiaľ v dostupnej literatúre niet zmienky. Títo autori sa nezamerali na stanovenie rádiocézia, ale na jeho odstraňovanie z rádioaktívnych odpadov. Sledovali vplyv koncentrácie kyseliny dusičnej a zistili, že nemá podstatný vplyv na efekt zrážania, pokiaľ sa neuplatňuje jej oxydačný účinok na komplexný kyanid. Ako najvýhodnejší pomer ferokyanidového iónu k iónu zinočnatému, nikelnatému alebo železitému označili pomer 2 : 1.

### Experimentálna časť

Väčšina solí cézia je rozpustná, preto sa nedá použiť na koncentrovanie zrážacími metódami. Niektoré podvojnú soli, najmä fero-ferokyanidy alebo kyanokobaltitany sú dostatočne málo rozpustné a možno ich využiť na stanovenie rádiocezia. Zrazenina takto vzniknutá nemá jednotné zloženie a štúdium tohto zloženia nie je predmetom tejto práce. Zamerali sme sa na určenie podmienok najvhodnejších pre stanovenie rádiocezia v moči a vo vode.

#### Pracovný postup

Do 1 litra vody alebo moču sa pridá 2—5 ml 65 % kyseliny dusičnej, 1 ml nosiča Cs (10 mg Cs ako CsCl alebo CsNO<sub>3</sub>) a 4 ml 0,25 M fero-ferokyanidu draselného. Po dôkladnom premiešaní sa pridá 4 ml 0,5 M roztoku dusičnanu nikelnatého a roztokom sa mieša až do vytvorenia vločkovitej zrazeniny. Do 2—3 hodín sa zrazenina odcentrifuguje, premyje vodou, vysuší a spáli sa v kovovom tégliku pri teplote 500—550 °C. Zvyšok sa vylúhuje 3 krát po 5 ml destilovanej vody. Ak sa predpokladá veľmi vysoká rádioaktivita ostatných štiepných splodín, pridá sa do filtrátu 0,5 ml 1 % roztoku chloridu železitého. Vylúčený hydroxyd železitý sa odcentrifuguje. Do filtrátu sa pridá kvapka 0,2 % roztoku metyloranže a 2 N kyselina soľná do trvalého červeného zafarbenia. Roztok sa odparí na objem 1—3 ml a po ochladnutí sa pridá 1 ml 15 % roztoku kyseliny volframátokremičitej. Vylúčená biela zrazenina sa po polhodine odcentrifuguje, trikrát premyje destilovanou vodou, naniesie ako vodná suspenzia na zvážené hliníkové misky a vysuší sa pri teplote spočiatku do 60 °C, po odparení vody do 120 °C. Misky sa opäť zväžia a vypočíta sa chemický výťažok v percentách. Teoretický výťažok je 64,1 mg. Zmeria sa rádioaktivita a absolútne množstvo rádiocezia v  $\mu\text{C}$  v pôvodnej vzorke ( $A$ ) sa vypočíta podľa vzťahu

$$A = \frac{N}{\eta_1 \eta_2} \cdot 4,505 \cdot 10^{-3} \mu\text{C},$$

kde  $N$  = počet impulzov za jednu minútu nameraný pri preparáte získanom uvedeným postupom,

$\eta_1$  = chemický výťažok v percentách,

$\eta_2$  = účinnosť počítacza v percentách.

Pracovný postup sme preverili nasledujúcim spôsobom: Do súpravy centrifugačných skúmaviek sme napipetovali v poradí: nosič cézia, roztok rádioaktívneho cézia, fero-ferokyanid draselný, destilovanú vodu, resp. roztok soli, ktorej vplyv na efekt zrážania sme zisťovali, a napokon dusičnan nikelnatý alebo chlorid zinočnatý. Celkový objem bol 25 ml. Zrazeninu sme odcentrifugovali, zo supernatantu sme odpipetovali po 1 ml, odparili do sucha a merali rádioaktivitu. Ďalej sme pripravili roztok rovnakého množstva nosiča a rádioaktívneho cézia ako v predchádzajúcom prípade a doplnili vodou na 25 ml. Podobným spôsobom sme pripravili preparáty a merali rádioaktivitu. Použili sme koncentráciu cézia 10 mg Cs/l a koncentráciu fero-ferokyanidu 0,2 · 10<sup>-3</sup> M; 0,5 · 10<sup>-3</sup> M; 1 · 10<sup>-3</sup> M; 2 · 10<sup>-3</sup> M; 5 · 10<sup>-3</sup> M a 10 · 10<sup>-3</sup> M pri štúdiu zrážania fero-ferokyanidu zinočnatého a koncentrácie 0,1 · 10<sup>-3</sup> M; 0,2 · 10<sup>-3</sup> M; 0,5 · 10<sup>-3</sup> M; 1 · 10<sup>-3</sup> M; 2 · 10<sup>-3</sup> M a 5 · 10<sup>-3</sup> M pri štúdiu zrážania fero-ferokyanidu nikelnatého. V oboch prípadoch sme menili molárny pomer zinku, resp. niklu k fero-ferokyanidu v hraniciach 0,2—10.

Efektívnosť zrážania sme vyjadrili ako pomer  $x$  rádioaktivity strhnutej do zrazeniny k rádioaktive, ktorá zostala v roztoku nad zrazeninou. Čím väčšie je  $x$ , tým efektívnejšie je spoluzrážanie cézia s ferokyanidom.

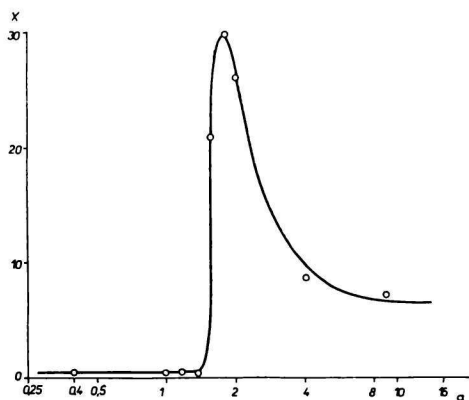
Ďalej sme sledovali straty cézia, ktoré vznikajú spaľovaním zrazeniny ferokyanidov a jej vylúhovaním. Zrazeninu ferokyanidu nikelnato-draselného so spoluzrazeným rádio-céziom sme na téglíku usušili do sucha pri teplote 120 °C, zmerali rádioaktivitu a v spaľovacej peci zahrievali ďalej postupne na 400, 500, 550 a 600 °C, na každú teplotu vždy 3 hodiny. Po každej teplote sme merali rádioaktivitu. Podobne sme sledovali aj efektívnosť extrakcie cézia zo zvyšku po spálení.

Teoretický výťažok volframátokremičitanu cézneho sme počítali zo špecifickej rádioaktivity preparátov volframátokremičitanu cézneho pripraveného z chloridu cézneho o známej špecifickej rádioaktive. Dekontaminačný faktor sme zisťovali tak, že sme uvedenú metódu aplikovali na vzorku kontaminovanú známym množstvom známeho rádioizotopu.

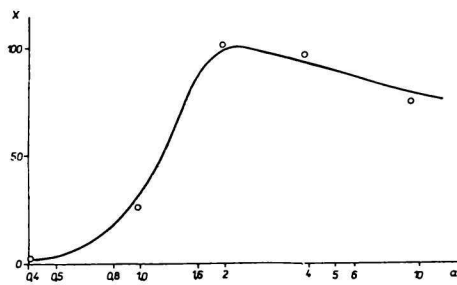
Merali sme na hliníkových miskách GM trubicou 30/50 beta, plošná váha okienka 4,0—5,7 mg/cm<sup>2</sup> v olovenom kryte s hrúbkou stien 5 cm olova, vyloženom 1 mm hliníkovým plechom. Použili sme dekadický reduktor (výrobok VÚPEF). Prírodné pozadie sa pohybovalo v medziach 25—27 imp./min. Použité chemikálie boli čisté p. a.

## Diskusia

Koncentráciou cézia z veľkých objemov je podmienená citlivosť celej metódy. Najobvyklejší spôsob koncentrácie odparovaním je časove veľmi náročný, najmä pri moči nepríjemný. Študovali sme preto najvýhodnejšie podmienky zrážania a vplyv cudzích iónov so zameraním na aplikáciu metódy pre stanovenie rádiocézia v moči. Pre zrážanie cézia sa ukázal najpriaznivejším pomer ferokyanidového iónu k nikelnatému alebo zinočnatému iónu 5 : 9



Obr. 1. Závislosť rozdeľovacieho koeficienta  $x$  pre Cs medzi roztok a zrazeninu ferokyanidu zinočnato-cézneho od molárneho pomeru  $\alpha = \text{Zn}^{2+} : \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Koncentrácia  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 0,5 \cdot 10^{-3}$  M.



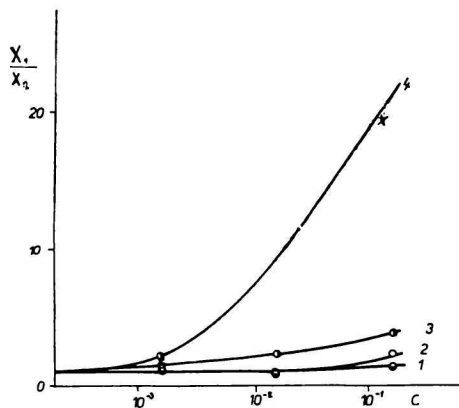
Obr. 2. Závislosť rozdeľovacieho koeficienta  $x$  pre Cs medzi roztok a zrazeninu ferokyanidu nikelnato-cézneho od molárneho pomeru  $\alpha = \text{Ni}^{2+} : \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ . Koncentrácia  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = 0,5 \cdot 10^{-3}$  M.

(obr. 1 a 2), čo je v dobrej zhode s literatúrou. Pri nedostatku niklu, rovnako ako zinku, veľmi prudko klesal výťažok cézia. Pri nadbytku zinku rovnako sa prudko znižovali výťažky cézia (obr. 1), nadbytok niklu sa už neprejavil takým prudkým poklesom výťažku cézia v zrazenine (obr. 2). Zmenšené množstvo nosiča cézia (1 mg/l) signifikantne neovplyvňovalo výsledky.

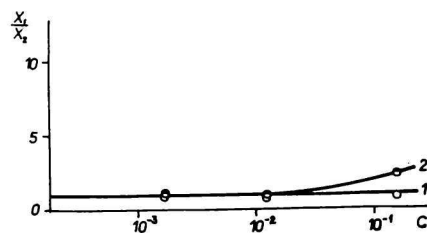
Sledovali sme vplyv niektorých cudzích iónov na výťažky cézia, a to najmä tých, ktoré by mohli prichádzať do úvahy pri stanovení rádiocézia v moči. Boli to ióny sodné (pridávané ako dusičnan), síranové (pridávané ako síran sodný), amónne (pridávané ako dusičnan) a fosforečné (pridávané ako sekundárny fosforečnan sodný). Najväčší vplyv mali ióny amónne a fosforečnanové. Na ich vplyv sa opäť ukázal ferokyanid zinočnato-draselný citlivejší než ferokyanid nikelnato-draselný. Výsledky vyjadruje obr. 3 a 4, ktorý udáva závislosť pomeru  $x_1/x_2$  (kde  $x_1$  je rozdeľovací koeficient cézia medzi roztok a zrazeninu bez prítomnosti rušiaceho iónu a  $x_2$  ten istý za prítomnosti rušiaceho iónu pri rovnakých podmienkach) od koncentrácie rušiaceho iónu. Zrážanie v prostredí moču namiesto vody nepriaznivo ovplyvňuje výťažok cézia viac pri ferokyanide zinočnato-draselnom než nikelnato-draselnom. Rozdeľovací koeficient  $x$  sa znižuje 25,5 krát, resp. 2,5 krát. Céziu na zrazeninu viazané sa po čase uvoľňuje. Rozdeľovací koeficient pri ferokyanide nikelnato-draselnom klesne 3 krát po 48 hodinách.

Z uvedeného je zrejmé, že použitie ferokyanidu nikelnato-draselného je výhodnejšie než použitie ferokyanidu zinočnato-draselného.

Pre získanie cézia z ferokyanidovej zrazeniny je najvýhodnejšie spáliť zraze-



Obr. 3. Závislosť pomeru  $x_1/x_2$  od molárnej koncentrácie  $C$  rušiaceho iónu.  $10^{-3}$  M-Fe(CN) $_6^{4-}$ ; 2.  $10^{-3}$  M-Zn $^{2+}$ . Rušiaci ión 1. Na $^+$ ; 2. SO $_4^{2-}$ ; 3. PO $_4^{3-}$ ; 4. NH $_4^+$ .



Obr. 4. Závislosť pomeru  $x_1/x_2$  od molárnej koncentrácie  $C$  rušiaceho iónu.  $10^{-3}$  M-Fe(CN) $_6^{4-}$ ; 2.  $10^{-3}$  M-Ni $^{2+}$ . Rušiaci ión 1. Na $^+$  a SO $_4^{2-}$ ; 2. PO $_4^{3-}$  a NH $_4^+$ .

ninu na vzduchu a extrahovať cézium destilovanou vodou. Straty pri spaľovaní sa začínajú pri teplote 550 — 600 °C. Pri použití porcelánových téglíkov sa až 30 % cézia fixuje na téglík a nie je možné ho extrahovať.

Ku kontaminácii ostatnými izotopmi dochádza len veľmi málo. Najviac sa strhuje draslík, ale jeho rádioaktivita vo výslednom preparáte neprevyšuje 3 — 6 rozpadov za jednu minútu pri analýze moču. Prvky vzácnych zemín bez čistenia hydroxydom železitým sa strhávajú v množstve 0,1 — 0,2 %, resp. 0,05 — 0,1 %, ak sú prítomné so svojimi nosičmi. Výťažky cézia koflíšu v rozmedzí 60 — 85 %.

Čas potrebný na celú analýzu moču alebo vody, okrem času potrebného na meranie preparátov, je asi 6 hodín. Pritom možno spracovať súčasne viac vzoriek o objeme až 10 litrov.

### Súhrn

Vypracovala sa metóda stanovenia rádiocézia v moči a vo vode. Po pridaní nosiča sa cézium zráža ako feroxyanid nikelnato-cézny spolu s feroxyanidom nikelnato-draselným. Po ich spálení sa zvyšok vyextrahuje vodou a v extrakte sa po okyslení kyselinou solnou zráža cézium kyselinou volframátokremičitou. Sledoval sa vplyv vzájomného pomeru feroxyanidového a nikelnatého iónu a vplyv niektorých cudzích iónov a moču na výťažky zrážania. Preskúšali sa aj iné spôsoby oddelovania. Metóda nie je náročná po stránke časovej ani materiálovej a dosahujú sa 60 — 85 % výťažky.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОЦЕЗИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

В. Зборжил, Т. Трновец

Институт гигиены труда и профессиональных заболеваний, Братислава

Был разработан метод определения радиоцезия в моче и в воде. После прибавления носителя цезий осаждается в виде ферроцианида никель-цезия вместе с ферроцианидом никель-калиевым. После их сожжения остаток экстрагируется водой и в экстракте после подкисления соляной кислотой цезий осаждается вольфраматокремниевой кислотой. Изучалось влияние взаимного соотношения ионов ферроцианида и никеля, а также влияние некоторых посторонних ионов и мочи на выход осаждения. Были испробованы еще и другие методы выделения. Этот метод несложный, что касается времени и материалов, и достигается выход 60 — 85 %.

## BESTIMMUNG VON RADIOCAESIUM IN BIOLOGISCHEM MATERIAL

V. Zbořil, T. Trnovec

Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten, Bratislava

Die Autoren haben eine Methode der Bestimmung von Radiocaesium in Harn und in Wasser ausgearbeitet. Nach Zugabe eines Trägerstoffs wird das Caesium als Caesiumnickel(II)-ferrocyanid gemeinsam mit Kaliumnickel(II)-ferrocyanid ausgefällt. Nach deren Verbrennung wird der Rückstand mit Wasser extrahiert und im Extrakt wird nach dessem Ansäuern mit Salzsäure das Caesium durch Wolframatokieselsäure gefällt. Es wird der Einfluss des gegenseitigen Verhältnisses des Ferrocyanid- und des Nickel(II)-ions, ebenso der Einfluss einiger fremder Ionen und des Harns auf die Ausbeuten der Fällung untersucht. Auch andere Trennungverfahren wurden einer Prüfung unterzogen. Die beschriebene Methode ist nicht anspruchsvoll, weder was die Zeitdauer, noch was das verwendete Material betrifft, und lässt Ausbeuten von 60 — 85 % erzielen.

## LITERATÚRA

1. Bergh H., Finstad G., Lund L., Michelsen O., Ottar B., *Radiochemical Analysis of Precipitation Tap Water and Milk in Norway 1957—1958*. Norwegian Defence Research Establishment. Intern Repport K-219 (1959).
2. *Health and Safety Laboratory, Analytical Branch, Manual of Standard Procedures..* NYO-4700, E-55-01-01.
3. Lindner M., *Radiochemical Procedures in Use at the University of California Radiation Laboratory* (Livermoer). W-7405-eng-48 (1954).
4. Hahn R. B., Backer R. O., *Nucleonics* **14**, 90 (1956).
5. Gray P. R., *J. Inorg. Nuclear Chem.* **12**, 304 (1960).
6. Booker D. V., *Nature* **183**, 921 (1959).
7. Yamagata N., Yamagata T., *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 1063 (1958).
8. Yamagata N., *Nature* **184**, 1813 (1959).
9. Migicovsky B. B., *Nature* **184**, 374 (1959).
10. Tuckerman M. M., Strain H. H., *Anal. Chem.* **32**, 695 (1960).
11. Burgus W. H., U. S. pat. 2 892 680 (1959).
12. Van Tuyl H. H., Moore R. L., *Ind. Eng. Chem.* **51**, 741—744 (1959).

Do redakcie došlo 20. 11. 1961

*Adresa autorov:*

Inž. Václav Zbořil, Komunálne služby mesta Bratislavy, Bratislava, Nálepkova 9.  
Prom. lekár Tomáš Trnovec, Ústav hygieny práce a chorób z povolania, Bratislava,  
Dukelská 18—20.