

NEKE JEDNOSTAVNE METODE ODREĐIVANJA Cs-137 U MORSKOJ VODI

ALICA BAUMAN

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, JAZU, Zagreb

(Primljeno 16. XI 1970)

U radu je prikazana »batch« metoda odvajanja Cs-137 iz morske vode jednokratnom obradom amonijevim fosfomolibdatom i nova brza metoda separacije Cs-137 natrijevim trifenilcianoboratom (NaTPCB-Cezignost). Sastav spoja NaTPCB je točno definiran, što omogućuje određivanje kemijskog iskorištenja. Svi uzorci su brojeni 256-kanalnim analizatorom i kristalom NaJ/Tl, 100×100 mm.

U toku ispitivanja udjela Cs-137 u ukupnoj aktivnosti nastaloj nuklearnim pokusima ili deponiranjem radioaktivnog otpada u svjetska mora javila se potreba za jednostavnom metodom određivanja Cs-137 u morskoj vodi.

Trenutačna količina Cs-137 u morskoj vodi toliko je niska da zahtijeva vrlo velike količine uzorka kako bi se došlo do mjerljive količine radionuklida. Osnovna poteškoća kod rada nije samo niska aktivnost već i prisustvo velikih količina različitih neaktivnih soli, što izaziva poteškoće kod obrade 50–400 litara uzorka, koliko je potrebno za jednu analizu. Iako je neposredno nakon posljednjih velikih nuklearnih pokusa bilo dovoljno 50 litara, sada je ta količina porasla na 400 litara.

Na žalost, još uvijek otpada mogućnost direktnog određivanja Cs-137 gama-spektrometrijom zbog visoke ukupne aktivnosti uzorka. To je uvjetovano prisustvom prirodne aktivnosti u vidu K-40, Rb-87 te Ra-226 i njegovih potomaka. Stoga ne dolazi u obzir da se Cs-137 odredi direktno na litri-dvije morske vode ili iz isparnog ostatka. Od 1946. godine nadalje, od kada se pojavila potreba za kontrolom kontaminacije morske vode, razrađen je čitav niz metoda za separaciju Cs-137. U prvim radovima odvojen je Cs-137 iz mase uzorka koprecipitacijom cezija i kalija natrijevim kobaltinitritom (1, 2, 3). Kasnije je primijenjena kombinirana precipitacija Cs-137 kobaltinitritom, a nakon otapanja, taloženje u jako kiselom mediju siliko-wolframskom kiselinom. Definitivno taloženje vršeno je perkloratom (4). Pokušaj da se Cs-137 odvoji ionskim izmjenjivačem uspio je samo na malim količinama morske vode uz dodatak

izotopa Cs-137, a primijenjen je Dowex 50 X-12 (50-100) mesha (5). Najviše uspjeha pokazalo je taloženje amonijevim fosfomolibdatom.

Kako naši pokusi taloženja cezija niklenim ferocijanidom kao i tetrafenilboratom (9, 19, 20) nisu u potpunosti zadovoljili, tako je od svih navedenih metoda kao jedno od uspješnih rješenja, bilo zbog jednostavnosti metode bilo zbog niskih troškova, ostala jednokratna obrada uzorka iono-izmjenjivačkim kristalima amonijeva fosfomolibdata – batch metoda (dalje u tekstu AMP) (6, 7, 8).

Metoda je u ovom radu prikazana tako da omogućuje taloženje Cs-137 u moru na uzorku od 40-400 litara. Količine potrebnih kemikalija i neophodan pribor navedeni u metodi odnose se na te količine uzorka.

METODA I

a) *Potrebne kemikalije, pribor i aparatura*

CsCl (10 mg/ml Cs) ledena octena kiselina, HNO₃ koncentrirana, Na₃/Co/NO₂/6/, NH₄Mo₇O₂₄ × 4 H₂O, H₃PO₄, NH₄OH, KMnO₄. Sve kemikalije p. a.

Cs-137 Amersham, Radiochemical Center, V. Britanija. Filter-papir plava vrpca, sinter-lijevak G-4 ϕ = 12-16 cm, Büchnerov lijevak ϕ = 12-16 cm, čaše od 5 litara, burad od polietilena zapremine 60-80 l, laboratorijske miješalice »Iskra« – Kranj 100 W, 6000 o/min sa četvero-krakim mješalom od aluminijske na osovini duljine 70 cm.

Sva mjerenja vršena su 256-kanalnim analizatorom uz kristal NaJ (T1) 100 × 100 mm.

b) *Tok rada*

Kada je potrebna velika količina uzorka, potrebno je obrađivati paralelno bar 2 × 50 litara mora sve dok se ne dobije potrebna ukupna količina uzorka. U polietilensko bure stavlja se uzorak od 50 l i doda mu se 0,5 grama KMnO₄ da se razore prisutne organske tvari, te miješa nekoliko minuta da se permanganat što brže i potpunije izmiješa (9).

1. U takō priređen uzorak dodaje se Cs-nosač (2-4 mg/ uzorka) ledene octene kiseline da se pH otopine podesi na pH cca 4, što otprilike iznosi oko 1 ml/l uzorka. Talozenje cezija vrši se kod sobne temperature dodavanjem Na₃/Co/NO₂/6/ u stehiometrijskom višku od 1 g/l.

2. Uključe se miješalice i snažno miješa 2 sata. Ako u toku prvih nekoliko minuta ne nastaje talog, potrebno je korigirati pH dodatkom ledene octene kiseline.

3. Uzorak se ostavi stajati preko noći. Supernatant se odlije nategom, talog pere samo matičnim lugom, jer je topiv u vodi, i filtrira se kroz sinter-lijevak G-4. Talog sadrži cezij i oko 1/3 ukupno prisutnog kalija u uzorku. Sastav smjese je K₃[/Co/NO₂/6/] + Cs₃[/Co/NO₂/].

4. Talog se otopi vrućom 15%-tnom dušičnom kiselinom. Otopini se doda 6 ml H_3PO_4 i 30 ml 10%-tne otopine $NH_4Mo_7O_{24} \times 4 H_2O$ za svakih 10 mg Cs-nosača. Uključi se miješalica i snažno miješa dok se cezijev fosfomolibdat ne počne taložiti. Katkada je potrebno stijenke čaše trljati staklenim štapićem dok ne dođe do kristalizacije. Ostavi se stajati preko noći i filtrira na Buchnerov lijevak kroz dvostruki sloj filter-papira »plava vrpca« i dobro odsiše vodenom sisaljkom.

5. Talog s filter-papirom stavi se u zdjelice za brojanje i uzorak izmjeri strippingom (postepeno odbijanje pojedinih komponenata od ukupnog spektra dok ne ostane samo spektar, u ovom slučaju Cs-137) spektara (10) multikanalnim analizatorom.

Kod primjene radiokemijskih metoda znatno je lakše raditi ako se ne oslanjamo samo na instrumentalno određivanje iskorištenja postupka. Mogućnost paralelnog instrumentalnog određivanja i određivanja kemijskog iskorištenja daje veću točnost, što je važno kod količinski velikih uzoraka. Takav slučaj se javlja i kod određivanja Cs-137 u morskoj vodi. Zbog toga je nakon rutinskog uvođenja AMP ispitan i primijenjen potpuno nov reagens, koji omogućuje gravimetrijsko određivanje cezija u uzorku. Radi se o natrijevu trifenil-cianoboratu $Cs/[C_6H_5/3 B/CN/]$, poznatom pod trgovačkim imenom Cezignost (1, 2). Dalje je u tekstu naveden kao NaTPCB. Reagens je selektivan isključivo za cezij.

METODA II

Kod preliminarnih pokusa izvedenih na sintetskim otopinama mora u količini od 250–500 ml nađeni su najpovoljniji uvjeti za taloženje. Rezultati tih pokusa: optimalna temperatura taloženja, potrebna količina reagensa, vrijeme miješanja, kiselost otopine (9, 11) primijenjeni su pri ovom radu.

Potrebne kemikalije

$CsCl$ – 10 mg/ml cezija, $Na_3/Co/NO_2/6$, Cezignost-Na- $[/C_6H_5/B/CN/]$, HNO_3 , konc. aceton, $Al/OH/3$. Sve kemikalije p. a., filter-papir Schleicher u. Schuell 595, Kalignost = natrijev tetrafenilborat, Cs-137 Amer-sham, Radiochemical Center, V. Britanija. Sinter-lončić G-4. Sav ostali pribor kao u prethodnoj metodi (12). Cezignost NaTPCB (TT. Heyl u. Co Berlin) pripravi se kao 7%-tna otopina u destiliranoj vodi. Za čišćenje otopine doda se 1 g $Al/OH/3$ bez alkalija. Ako je otopina mutna, filtrira se kroz filter-papir Sch. u. Sch 595 nekoliko puta, dok se potpuno ne razbistri. Reagens valja držati na tamnom mjestu. Ostaje stabilan nekoliko tjedana.

1. Pojedinačni uzorci od 10, 40, 50 i 100 litara stavljeni su u polietilensku burad, u koju se doda 0,5 g $KMnO_4$ da se razore organske tvari.

Proces se pospješuje miješanjem miješalicama nekoliko minuta. Nakon toga kod svih preliminarnih radova dodano je 2000 pCi Cs-137 te 4 mg po litri uzorka Cs-nosača i miješano miješalicama još nekoliko minuta.

2. Sada se svakom uzorku dodaje ledene octene kiseline i podesi pH na 5. Cezij se taloži dodatkom $\text{Na}_3\text{Co}/\text{NO}_2/6$ 1 g na litru uzorka. Talozenje se vrši kao što je opisano kod taloženja AMP-om. Talog se nakon 6–12 sati odvoji. Vrijeme taloženja zavisi od željenog kemijskog iskorištenja. Talog smjese $\text{Cs}_3[\text{Co}/\text{NO}_2/]$ + $\text{K}_3[\text{Co}/\text{NO}_2/]$ otopi se vrućom 15% -tnom HNO_3 , a zatim ostavi stajati dok se ne ohladi na sobnu temperaturu. Ukoliko se želi ubrzati analiza, talozenje se pospješuje hladeњem ledom do sobne temperature.

3. U ohladenu otopinu dodaje se 10 ml 7% -tne otopine NaTPCB za svakih 40 mg dodanog Cs-nosača. Optimalni pH taloženja je 2–3 a temperatura 20 stupnjeva. Temperatura ne smije biti viša od 25° C. Uzorak se miješa minutu-dvije i ostavi pol sata stajati; ne dulje.

4. Talog se filtrira preko sinter-lončića G-4, odsiše, pere nekoliko puta otopinom 1% NaTPCB, 2 puta s nekoliko ml destilirane vode. Oprani talog se suši 1 sat na 105° C, stavi u brojač i broji.

5. Ako za to postoji mogućnost, u brojaču se prvo izvrši osnovno brojanje još za vrijeme kemijskog odvajanja Cs-137 i rezultat prebaci na komplement. Za vrijeme brojanja samog uzorka osnovno brojanje se automatski odbije (10, 13). Nakon završenog brojanja talog sa sinter-lončićima se odvagne i izračuna kemijsko iskorištenje. Gravimetrijski faktor za preračunavanje na cezij iznosi: $\text{Cs}/\text{CsTPCB} = 0,331$. Talog je netopiv u vodi a topiv je u organskim otapalima: otopi se u acetonu i spremi za regeneraciju NaTPCB.

Dobiveni rezultati ispitivanja Cezignosta kao taložnog reagensa za cezij na uzorcima od 10 do 100 litara dani su u priloženoj tablici (9).

Tablica 1
Taloženje cezija NaTPCB – Cezignostom

Vrijeme taloženja sati	Količina uzorka u litrama	Količina K u mg/l u uzorku	Iskorištenje taloženja (%)	
			Kalij	Cezij
10	10	410	3.0	93.0
10	40	410	11.0	95.0
10	50	470	11.0	95.0
10	100	390	4.0	93.0
0.5	50	370	—	59.0

Količina kalija u mg/l određena je gravimetrijski Kalignostom (14).

DISKUSIJA

Kao i sve metode do sada, i ovdje opisani postupci imaju svoje dobre i loše strane.

Iskorištenje kod AMP metode iznosi 60–70%, što je veoma povoljno s obzirom na veličinu uzorka. Metodu prije primjene treba provjeriti, i to na velikoj količini uzorka. Provjera se vrši na dva uzorka paralelno (uz dodatak Cs-137) te uzima srednja vrijednost kao stalno iskorištenje. Neophodnost provjere uzrokovana je nepoznavanjem kemijskog iskorištenja metode s obzirom na prisutnost različitih količina kristalne vode, nastale kod taloženja soli heteropolikiseline (7). To sprečava gravimetrijsko određivanje kemijskog iskorištenja. U toku su radovi na indirektnom određivanju kemijskog iskorištenja kompleksometrijskom metodom (9). Pored svih nedostataka metode, njena velika prednost je u visokom faktoru distribucije K_d , u odnosu na organske ionske izmjenjivače (15).

Što se tiče kemijskog iskorištenja kod taloženja Cs-137 NaTPCB-om, najpovoljnije vrijeme kontakta NaTPCB-a s cezijem u otopini iznosi pola sata, kao što se vidi u tablici 1. U tom slučaju ne dolazi do koprecipitacije kalija, ali je kemijsko iskorištenje znatno niže – 59%. Nađeno je da prisustvo velikih količina kalija u uzorku utječe na taloženje cezija NaTPCB-om, a da se kalij sam pri tome ne taloži (16). Drugi uzorak niskog kemijskog iskorištenja cezija u konačnom rezultatu može biti i nepotpuno taloženje cezija kod skraćenog taloženja $\text{Na}[\text{Co}/\text{NO}_2/6]$ ukoliko je trajanje taloženja 6 sati, a ne 12, koliko je stvarno potrebno za maksimalno iskorištenje.

Kada je vrijeme kontakta NaTPCB-om produljeno na 10 sati, kemijsko iskorištenje za cezij iznosi čak 95%. Tada je potrebno CsTPCB otopiti u acetonu i ponovno taložiti (17). Temperatura taloženja mora uvijek biti ispod 25° C jer u protivnom slučaju dolazi do razlaganja NaTPCB, što također utječe na konačni rezultat (16).

ZAKLJUČAK

Odvajanje Cs-137 iz morske vode jednokratnom obradom AMP pogodno je za rutinsku metodu. Čitava analiza traje 3–8 dana, zavisno od količine uzorka. Za mjerenje aktivnosti potreban je kristal NaJ/Tl veličine bar 50×50 mm (18) jer količina taloga Cs-AMP iznosi nekoliko desetaka grama. Ovom metodom određivan je Cs-137 rutinski u Jadranskom moru.

Osnovna prednost taloženja Cs-137 u morskoj vodi NaTPCB-om je brzina postupka, zatim mogućnost određivanja kemijskog iskorištenja, a loša strana je visoka cijena reagensa. Metoda se preporuča u slučaju

akcidenta, kada je važna brzina određivanja. Čitava analiza može se izvršiti za 16 sati, što je znatno brže od bilo koje druge metode navedene u literaturi.

Metoda odvajanja AMP-om preporuča se za naše prilike u normalnim uvjetima, dok u slučaju akcidenta, treba raditi NaTPCB-om.

Literatura

1. *Folsom Sreekumaran C.*: Reference Methods for Marine Radioactivity Studies, IAEA Tech. Rep., No 118, Vienna (1970).
2. *Kahn, B.* et al.: Anal. Chem., 29 (1957) 1210.
3. *Morgan, A., Archill, G. M.*: Health Phys., 9 (1963) 857.
4. *Sugihara, T.* et al.: Anal. Chem., 33 (1959) 44.
5. *Yamagata, N.*: J. Chem. Soc. Japan, 30 (1957) 577.
6. *Gaglione, O.* et al.: Minerva nucl., 410 (1960) 262.
7. *Hsein-Uu*: Contribution to the Chemistry of Phosphomolybdic Acids, Phosphotungstic Acids and Allied Subst., 1920, Reprinted by Climax Molybdenum Co N. Y. (1964).
8. Manual of Standard Procedures Second Issuance HASL-USAEC (1967).
9. *Bauman A.*: Disertacija, Zagreb, Tehnološki fakultet, 1965.
10. *Bauman A.*: III jug. simp. za radiološku zaštitu, Banja Luka, 1967, str. 312.
11. Osobna saopćenja tt. Heyl u. Co Berlin, 1961.
12. *Bauman, A.*: V jug. simp. za radiološku zaštitu, Bled (1970) 08/4.
13. *Bauman, A.*: Proc. of the I. Intern. Congr. IRPA Sept. 1966. Pergamon Press, 1968, str. 327.
14. *Bauman, A., Tagliatti, S.*: Arh. hig. rada, 18 (1964) 399.
15. *Yamagata, N.* et al.: J. Atom. Ener. Soc. Japan 4, (1962) 534.
16. *Bauman, A.*: Talanta, 15 (1968) 185.
17. *Havir, S.*: Coll. Czech. Chem. Comm., 26 (1961) 1775.
18. *Malvicini, A., Vido, I.*: CNI-93, Ispra, 1961.
19. *Ivanova, I. M., Švedov, U. P.*: Radiohimija, 2 (1963) 185.
20. *Švedov, U. D.* et al.: Radiohimija 2 (1963) 182.

Summary

SOME SIMPLE METHODS FOR DETERMINATION OF Cs-137 IN SEA WATER

Cs-137 can easily be recovered from sea-water by a batch method based on the treatment with NH_4 -phosphomolybdate (AMP). The method has been conveniently applied for the separation of Cs-137 in the Adriatic.

Another method for a quick separation of Cs-137 from sea-water by precipitation with Na-triphenylcyanoborate (NaTPCB-Cesignost) is described. The chemical yield was obtained by weighing the precipitate.

Gamma spectra of all samples were measured on a 256-channel analyser with a NaJ/Tl 4×4 " crystal.

*Institute for Medical Research
and Occupational Health, Zagreb*

*Received for publication
November 16, 1970*