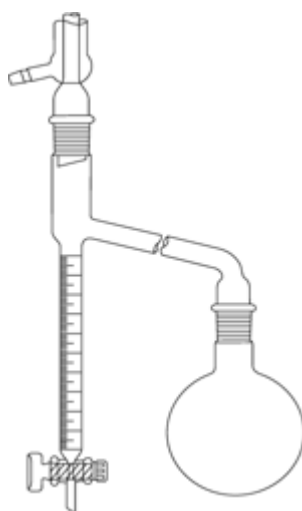


Oznaczanie radioizotopów w próbkach ciekłych

Cel ćwiczenia: Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z metodologią radiochemicznych pomiarów środowiskowych.

Próbki wody pod kątem zawartości trytu analizuje się wykorzystując w tym celu aparaturę Deana Starka. W celu wyeliminowania potasu zawierającego radioizotop ^{40}K oraz izotopów uranu i toru wraz izotopami zawartymi w ich szeregach promieniotwórczych (np. izotopy radu oraz radonu) prowadzi się destylację w aparaturze zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną oraz w specjalny odbieralnik z podziałką (Rys. 1) umożliwiającą zbieranie kondensatu.



Rys. 1 Schemat aparatury do destylacji wody z odbieralnikiem

Zawartość trytu w wodzie często podawana jest w jednostkach trytowych:

$$1 \text{ TU} = \frac{1 \text{ atom trytu}}{10^{18} \text{ atomów wodoru}} = 0,118 \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3}$$

W przypadku próbek stałych, gdy zainteresowanie jesteśmy oznaczeniem np. uranu lub toru, wymagana jest długotrwała preparatyka próbki w celu rozdzielania poszczególnych pierwiastków tak, aby pomiar radiometryczny był obarczony jak najmniejszym błędem wynikającym z nakładania się sygnałów spektroskopowych. Przykładowo, jeśli chcielibyśmy oznaczać radiometrycznie izotopy ^{226}Ra i ^{235}U z wykorzystaniem detekcji promieniowania gamma bez ich rozdziału, pomiar taki byłby trudny ze względu na niewielką różnicę energii emitowanych kwantów gamma mieszczących się w przedziale 185÷186 keV.

Uran jest pierwiastkiem powszechnie występującym w przyrodzie. Jest jego więcej niż np. srebra jednak jest on bardzo rozcieńczony w litosferze. Współwystępuje także w skałach fosforanowych, które są wykorzystywane do produkcji nawozów sztucznych. Jego przeciętna koncentracja w tych nawozach waha się między około 70 a 200 ppm (ppm: części na milion czyli g na tonę lub mg na kg) przy czym jest największa w nawozach zawierających duże ilości tlenku fosforu(V), w tzw. superfosfaty.

Ze względu na właściwości chemiczne, uran w środowisku tlenowym, kwasowym występuje głównie w postaci jonów uranylowych(VI), UO_2^{2+} , które są bardzo mobilne w środowisku.

Obok uranu w wielu minerałach występuje tor. Ze względu na to, że naturalny izotop toru (^{232}Th) jest także emitentem promieniowania alfa, celowym jest rozdzielanie obu pierwiastków przed analizą radiometryczną.

Tor w roztworach wodnych występuje głównie na +IV stopniu utlenienia. Ze względu na duży ładunek (+4) przypadający na kation Th^{4+} ulega on w roztworach obojętnych i zasadowych procesowi hydrolizy przechodząc w nierozpuszczalne uwodnione tlenki i wodorotlenki. Kation Th^{4+} jest trwały tylko w środowiskach silnie kwasowych.

Do tej pory nie wprowadzono limitów dotyczących zawartości uranu w nawozach sztucznych (jedynie wytyczna dotycząca wody WHO: 30 $\mu\text{g/litr}$ wody. Regulacje prawne dotyczące zawartości poszczególnych izotopów:

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożywania przez ludzi (wybrane radionuklidy):

Izotop	radon	tryt	U-238	Ra-226	Pu-239/240	C-14	Sr-90	Am-241	Co-60	Cs-137	I-131
Dopuszczalne stężenie, Bq/l	100	100	3	0,5	0,6	240	4,9	0,7	40	11	6,2

- Obowiązuje Państwa tylko orientacyjna znajomość (rzęd wielkości) aktywności radionuklidów zawartych w tabeli.

Rekomendacja Komisji Europejskiej (29 luty 1990) dotycząca zawartości radonu w pomieszczeniach budynków istniejących (400 Bq/m^3) oraz nowych (200 Bq/m^3).

Detekcja promieniowania jonizującego z wykorzystaniem ciekłych scyntylatorów

Tzw. koktajl scyntylacyjny zawiera organiczny rozpuszczalnik zawierający pierścienie aromatyczne, w których to zdelokalizowane elektrony na orbitalach typu π ulegają łatwo wzbudzeniu (np. toluen) oraz scyntylatory organiczne pierwotne i wtórne (luminofory). Właściwości idealnego scyntylatora oraz ogólne rozważania dotyczące mechanizmu procesu scyntylacji w molekułach organicznych zostały omówione w Ref. 2.

Ilościowo proces transferu energii między cząstkami naładowanymi a cząsteczkami rozpuszczalnika można opisać wyrażeniem:

$$A = Z \cdot W$$

Gdzie:

A – liczba cząsteczek rozpuszczalnika wzbudzonych do stanu S_{1x}

W- energia przekazywana rozpuszczalnikowi w wyniku oddziaływania z cząstką jonizującą. Parametr „Z” odnoszący się do 100 keV wynosi: dla toluenu 100, dla benzenu 85, a p-ksylenu 110.

W celu opisu różnych scyntylatorów wprowadzono parametr F:

$$F = S \cdot f \cdot q \cdot m$$

Gdzie:

S – współczynnik konwersji energii

f – wydajność przekazu energii rozpuszczalnik - scyntylator

q- kwantowa wydajność fluorescencji

m – współczynnik dopasowania spektralnego fotokatody

Dla PPO w toluenie (3g/l) $F = 73$.

Schemat przebiegających procesów w układzie jest następujący:

1. Radioizotop zawarty w mieszaninie wysyła cząstkę o energii z zakresu keV-MeV
2. Cząstka ta oddziałuje z rozpuszczalnikiem powodując 2 główne procesy: wzbudzenie ($S \rightarrow S^*$) oraz jonizację ($S \rightarrow S^+ + e^-$). W wyniku procesu rekombinacji ($S^+ + e^- \rightarrow S^*$) cząsteczka rozpuszczalnika przechodzi do stanu wzbudzonego.
3. Wzbudzona cząsteczka rozpuszczalnika przekazuje energię innej cząsteczce rozpuszczalnika lub luminoforowi powodując jego wzbudzenie ($S^* + L \rightarrow S + L^*$)
4. Wzbudzone cząsteczki scyntylatora przechodzą do stanu podstawowego emitując kwanty światła z zakresu.
5. W celu lepszego dopasowania widma emisyjnego scyntylatora do fotokatody (najniższy stan wzbudzony ma być dopasowany do maksimum spektralnej czułości stosowanej fotokatody) do koktajlu scyntylacyjnego dodaje się scyntylatora wtórnego, którego długość emisji kwantów światła przypada przy większych długościach fal (Tabela 1).


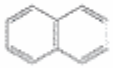


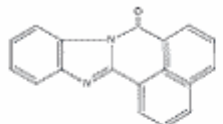

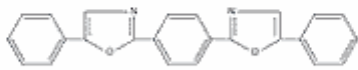

Primary Scintillators		
Scintillator	Structure	Emission Wavelength
Butyl PBD 2-[4-biphenyl]-5-[4-tert-butyl-phenyl]-1,3,4-oxadiazola) Order No. SFC-20		363nm
Naphthalene Order No. SFC-40		322nm
PPO 2,5-diphenyloxazole Order No. SFC-10		357nm
p-Terphenyl Order No. SFC-50		340nm
Secondary Scintillators		
BBQ (7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]soquinoline-7-one) Order No. SFC-13		477nm
Bis-MSB (1,4-bis[2-methylstyryl]-benzene) Order No. SFC-90		420nm
POPOP (1,4-bis[5-phenyloxazol-2-yl]benzene) Order No. SFC-60		410nm
TPB (1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene) Order No. SFC-15		455nm

Tabela 1: Wykaz najpopularniejszych pierwotnych i wtórnych scyntylatorów.

Sposoby rozdzielania pierwiastków wykorzystywane w badaniach radiochemicznych

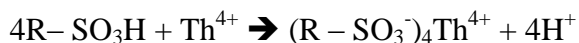
A. Rozdzielanie pierwiastków na żywicach jonowymiennych:

Rozdzielenie uranu od toru żywicach jonowymiennych np.: jonicie Dowex 1 x 8 (forma chlorkowa, silnie zasadowa) w kolumnie jonowymiennej.

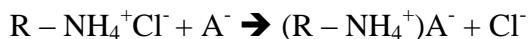
Działanie jonitów opiera się na fakcie występowania na ich powierzchni określonych grup funkcyjnych, które zdolne są do wiązania określonych jonów. Grupy te posiadają zazwyczaj właściwości silnie kwasowe lub zasadowe. W kontakcie z roztworem ulegają procesowi dysocjacji elektrolitycznej powodującej naładowanie ich powierzchni.

Ze względu na rodzaj adsorbowanych jonach jonity można podzielić na:

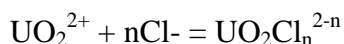
- **kationity** posiadające na powierzchni grupy o właściwościach kwasowych (np. $-\text{SO}_3\text{H}$ czy $-\text{COOH}$, $-\text{PO}_3\text{H}$). W wyniku procesu dysocjacji elektrolitycznej na powierzchni jonitu powstają grupy posiadające ładunek ujemny: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^-$, które zdolne są do wiązania kationów, np.:



- **anionity** posiadające na powierzchni grupy o właściwościach zasadowych (np. $-\text{NH}_3$ czy $=\text{NH}_2$). W wyniku procesu dysocjacji elektrolitycznej na powierzchni jonitu powstają grupy posiadające ładunek dodatni: $-\text{NH}_4^+$, $=\text{NH}_3^+$, które zdolne są do wiązania anionów, np.:



W środowisku kwasu solnego jony uranilowe, UO_2^{2+} , tworzą z jonami chlorkowymi, Cl^- , kompleksy obdarzone ładunkiem: głównie: UO_2Cl_3^- ,



W przypadku 4 – 6M HCl głównymi formami występującymi w roztworze są chlorkowe kompleksy uranu.

W przypadku kationów toru, Th^{4+} stałe trwałości chlorkowych kompleksów toru są na tyle małe, że w środowisku kwasu solnego pierwiastek ten występuje głównie w postaci prostego jonu Th^{4+} .

Różne ładunki form uranu (UO_2Cl_3^-) i toru (Th^{4+}) występujące w roztworze wykorzystywane są do rozdzielania obu pierwiastków.

B. Rozdzielanie pierwiastków poprzez współstrącanie:

W tej metodzie wykorzystuje się duże różnice w rozpuszczalności (często) fluorków dwóch pierwiastków, które chcemy rozdzielić. Ze względu jednak na fakt występowania czy np. uranu i toru w bardzo małych stężeniach w analizowanej próbce, potrzebne jest dodanie innego pierwiastka, np. neodymu (w postaci Nd^{3+}) i strącenie fluorku neodymu, NdF_3 . Rozpuszczalności tej soli w wodzie jest bardzo mała ($\text{pK}_{\text{so}} = 24$). Wykorzystuje się przy tym zjawisko, że podczas jej strącania strąca się również fluorek toru, ThF_4 , pomimo tego, że iloczyn rozpuszczalności dla tej soli nie został formalnie przekroczony (rozpuszczalność w wodzie około 0,17 mg/100ml), podczas gdy w roztworze pozostaje uran w postaci kompleksów chlorkowych i fluorkowych.

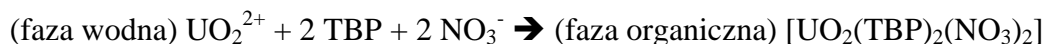
C. Rozdzielanie pierwiastków poprzez ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz:

W tej metodzie wykorzystuje się duże różnice w zdolności do kompleksowania przez określone ligandy jonów metali, które chcemy rozdzielić. Procesy ekstrakcyjne wykorzystuje

się podczas przerobu wypalonego paliwa jądrowego np. podczas procesu PUREX. Sam proces realizuje się następująco:

Dwie niemieszające się ciecze: woda i np. naftę (w której znajduje się czynnik kompleksujący: np.: TBP = tert-butylo fosforan) miesza się ze sobą. W fazie wodnej, obok kwasu azotowego(V), który służy do rozpuszczania wypalonego paliwa jądrowego, znajdują

się produkty rozszczepienia, uran, pluton i pozostałe transuranowce. Okazuje się, że niektóre jony są skutecznie i bardzo silnie kompleksowane przez TBP, np. UO_2^{2+} a inne nie, np. Pu^{3+} :



Wykonanie ćwiczenia:

Ćwiczenie jest podzielone na dwie główne części:

A) Przygotowanie roztworu KCl zawierającego 70, 100, 150, 200 mg chlorku potasu

W zlewce o objętości 5 cm^3 odważyć daną masę chlorku potasu.

Sól rozpuścić w niewielkiej ilości wody i przenieść ilościowo do kolby miarowej o objętości 5 cm^3 . Dopełnić do kreski. Całość wymieszać.

Pobrać 3 cm^3 roztworu i przenieść do naczynka scyntylacyjnego o objętości 7 ml. Dodać 4 ml koktajlu scyntylacyjnego.

W tej części ćwiczenia oceniana jest staranność i dokładność wykonania roztworu. Osoby, które wykonają roztwory niestaranne lub porozsypują KCl nie zaliczą ćwiczenia.

B) Pomiary radiometryczne wybranych próbek wody

1. Przygotować 0,1M HCl w kolbie o objętości 500 ml wykorzystując w tym celu stężony HCl ($d = 1,19 \text{ g/cm}^3$, $c\% = 36\%$).

Próbki wody zbierane są wykorzystując aparaturę do destylacji z podłączonym odbieralnikiem Deana Starka o objętości 10 ml.

2. Do kolby o objętości 200 ml wprowadzić około 100 ml wody destylowanej. Wsypać porcelankę. Rozpocząć ogrzewanie kolby ustawiając na transformatorze wartość 200. Pierwsze 10 ml zebranej wody odrzucić. Kolejne 7,7 ml przenieść do naczynia scyntylacyjnego, dodać $0,3 \text{ cm}^3$ wody trytowej o znanej aktywności a następnie 8 ml koktajlu scyntylacyjnego.
3. Czynności opisane w punkcie 2 powtórzyć dla badanej próbki wody z tą różnicą, że objętość zebranej wody wynosić ma 8 ml i bez dodatku wzorca trytowego.
4. Po zakończeniu procesu destylacji, aparaturę oczyścić używając 0,1M HCl
5. Przygotować próbkę do pomiarów tła zgodnie z zaleceniami prowadzącego.

Wykonanie opisu:

Opis wykonywany jest samodzielnie. W części A i B raportu na wstępie proszę opisać wykonywane czynności.

Obowiązuje wykonanie dokładnego rachunku błędu pomiarowego dotyczącego przygotowanego stężenia roztworu KCl wiedząc, jaka jest dokładność wagi, pipety i kolby miarowej użytych do sporządzenia roztworu.

W części B) do obliczenia są następujące wielkości:

- a) Wydajność licznika scyntylicyjnego (ε) i jego niepewność

$$\varepsilon = \frac{R_{st} - R_{bkg}}{A_{st}}$$

Gdzie:

R_{st} – oznacza zmierzona aktywność roztworu zawierającego znaną aktywność trytu (w cpm)

R_{bkg} – zmierzona aktywność tła (w cpm)

A_{st} – aktywność dodanego roztworu trytu (w cpm)

- b) Aktywność badanej próbki wody (A (Bq/ml))

$$A(\text{Bq} / \text{ml}) = \frac{R_s - R_{bkg}}{60 \cdot \varepsilon \cdot V}$$

Gdzie:

R_s – oznacza zmierzona aktywność próbki wody

V – objętość próbki w ml

- c) Błąd oznaczenia aktywności próbki wody (ΔA (Bq/ml))

$$\Delta A(\text{Bq} / \text{ml}) = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial R_s}\right)^2 \cdot (\Delta R_s)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial R_b}\right)^2 \cdot (\Delta R_b)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial \varepsilon}\right)^2 \cdot (\Delta \varepsilon)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)^2 \cdot (\Delta V)^2}$$

- d) Limit detekcji (L_D (cpm)) przy założonym poziomie błędów na poziomie 5% zgodnie z ISO 11929-1 (2000)

$$L_D = 3,29 \cdot \sqrt{R_b \cdot \left(\frac{2}{t}\right)}$$

- e) Minimalna oznaczana aktywność (MDA (Bq/ml))

$$MDA(\text{Bq} / \text{ml}) = \frac{3,29}{60 \cdot \varepsilon \cdot V} \cdot \sqrt{R_b \cdot \left(\frac{2}{t}\right)}$$

- f) Zawartość trytu w próbce wzorcowej w jednostkach trytowych

Wnioski

Wymagania:

Przeliczanie i obliczanie stężeń: $c_{\text{molowe}} \leftrightarrow c\%$, Przygotowywanie roztworów kwasów, zasad, soli z roztworów stężonych, soli w stanie stałym, Sprawdzana będzie umiejętność

wykorzystanie wzorów na w/w stężenia w prostych zadaniach rachunkowych. Jednostka trytowa, typy scyntylatorów organicznych, właściwości idealnego scyntylatora, mechanizm procesu scyntylacji, scyntylator pierwotny i wtórny, sposoby rozdziału pierwiastków w analizach radiochemicznych. Regulacje prawne dotyczące maksymalnych stężeń/aktywności poszczególnych izotopów promieniotwórczych w wodzie, powietrzu i materiałach budowlanych.

Literatura:

1. Z. Galus (red.), Ćwiczenia rachunkowe z chemii analitycznej, rozdział 3 Stężenia roztworów (2008) PWN
2. G.F. Knoll, Radiation detection and measurement, Chapter 8 (str. 219-222) (2010) Wiley