

Chromatografické oddeľovanie a stanovenie ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe

M. FOJTÍK, V. KOPRDA

*Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania,
Bratislava*

Vypracovala sa metodika oddeľovania a stanovenia rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe , podstatných zložiek dlhodobej frakcie produktov korózie reaktorových materiálov v beznosičovom množstve metódou chromatografie na papieri za použitia rozpúšťadlového systému o zložení acetón—7 N-HCl (90 : 10). Stanovenie sa uskutočnilo planimetricky. Metodika umožňuje stanoviť vedľa seba množstvá rádionuklidov väčšie než 1 nCi.

Chromatografia na papieri sa javí ako veľmi výhodná metóda aj pre rozdelenie zmesí, ktoré obsahujú malé množstvá anorganických iónov, keďže umožňuje oddeľovať zložky jedinou operáciou. I. M. Hais a K. Macek [1] citujú autorov, ktorí sa zaoberali oddeľovaním katiónov pomocou rozličných rozpúšťadlových systémov a chromatografických techník. Schému systematického rozdelenia a identifikovania zložitej zmesi katiónov vypracovali F. H. Pollard a spolupracovníci [2, 3]. Chovaním anorganických katiónov pri oddeľovaní chromatografiou na papieri sa zaoberal M. Shibata [4], pričom používal rozličné druhy rozpúšťadlových systémov. G. D. Jelisejevová [5] použila na rozdelenie zložitej zmesi katiónov metódu dvojrozmernej chromatografie. Použité sústavy a výsledky jednotlivých autorov sú zhrnuté v tab. 1.

Pri výbere vhodného rozpúšťadlového systému na oddelenie Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} a Fe^{III} sme vychádzali z uvedených údajov.

Experimentálna časť

Chemikálie

Roztoky nosičov Mn^{II} , Cr^{III} , Co^{II} a Fe^{III} v 1 N-HCl o koncentrácii kovu 5 mg/ml sme pripravili rozpustením ekvivalentných množstiev chloridu mangánatého, kobaltnatého a železitého, resp. síranu chromito-draselného.

Roztoky rádionuklidov v 0,1 N-HCl bez nosičov o aktivitách: ^{51}Cr 1,7 $\mu\text{Ci/ml}$, ^{54}Mn 0,85 $\mu\text{Ci/ml}$, ^{60}Co 0,9 $\mu\text{Ci/ml}$ a ^{59}Fe 1,20 $\mu\text{Ci/ml}$.

Acetón, metyletylketón, *n*-butylalkohol, octan etylnatý, 37 % kyselina chlorovodíková. Všetky použité chemikálie boli čistoty p. a.

Pracovný postup

Pokusy sme robili v chromatografickej vani podľa K. Macka na chromatografickom papieri Whatman 1. Používali sme vzostupné usporiadanie s prestrihanými papiermi, čím bolo umožnené uskutočňovať súbežne niekoľko oddeľovaní za identických podmienok.

Tabuľka 1

Hodnoty R_F pre Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} a Fe^{III} v rozličných sústavách

Rozpúšťadlová sústava	R_F				Literatúra
	Cr^{III}	Mn^{II}	Co^{II}	Fe^{III}	
kolidín—voda (1 : 1)	—	0,28	0,48	0,00	[3]
BuOH nas. 3 N-HCl	0,24	0,27	0,26	0,45	[4]
BuOH nas. 2 N-HCl	0,09	0,11	0,10	0,19	
BuOH nas. 1 N-HCl	0,05	0,07	0,07	0,08	
BuOH + 10 % konc. HCl	0,08	0,12	0,10	0,12	
BuOH + 10 % 6 N-HCl	0,03	0,06	0,05	0,06	
acetón + 10 % konc. HCl	0 dif	0,39	0,59	1,00	
acetón + 6 % konc. HCl	0 dif	0,40	0,59	1,00	
acetón + 10 % 6 N-HCl	0 dif	0,25	0,40	0,80	
EtOH + 10 % 5 N-HCl	0,54	0,34	0,31	0,58	[5]
BuOH nas. 1 N-HCl	0,04	0,04	0,04	0,04	
EtOH—izoPrOH—5 N-HCl (9 : 1 : 2)	0,10	0,22	0,14	0,40	
BuOH nas. 0,1 N-HCl + 1 % antipyrín	0,09	0,13	0,13	0,13	
Dioxan + 5 % voda + 8 % konc. HCl	0,00	0,08	0,04	0,10	
pyridín—voda (60 : 40)	0,02	0,80	0,82	0,00	
acetón + 5 % voda + 8 % konc. HCl	0,20	0,32	0,52	0,98	
THF—konc. HCl (50 : 15)	—	0,50	0,78	1,00	[6]

Použité symboly:

BuOH = *n*-butylalkohol; EtOH = etylalkohol; izoPrOH = izopropylalkohol; THF = tetrahydrofurán; MEK = metyletylketón; EtAc = octan etylnatý.

Tabuľka 2

Rozpúšťadlové sústavy vhodné na oddeľovanie Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} a Fe^{III}

Rozpúšťadlová sústava	R_F			
	Cr^{III}	Mn^{II}	Co^{II}	Fe^{III}
MEK—9 N-HCl (85 : 15)	0,04	0,23	0,55	0,99
BuOH—MEK—acetón—EtAc— —7 N-HCl (10 : 10 : 65 : 5 : 15)	0,31	0,37	0,61	1,00
BuOH—MEK—acetón—7 N-HCl (50 : 25 : 55 : 15)	0,14	0,31	0,59	0,98
MEK—acetón—7 N-HCl (25 : 55 : 20)	0,23	0,45	0,68	0,99
BuOH—EtAc—konc. HCl (37,5 : 37,5 : 25)	0,22	0,33	0,58	0,97
acetón—6 N-HCl (88 : 12)	0,41	0,49	0,62	1,00
acetón—6 N-HCl (90 : 10)	0,36	0,46	0,62	1,00
acetón—7 N-HCl (87 : 13)	0,15	0,55	0,73	0,98
acetón—7 N-HCl (90 : 10)	0,03	0,32	0,69	0,96

Vzorky sme nanášali na štart pomocou mikropipety. Dĺžka elučnej dráhy pri pokusoch kolísala v rozmedzí 30—35 cm a elučná doba v rozmedzí 7—10 hodín. Po skončení elúcie sme chromatogramy vysušili pri teplote nepresahujúcej 80 °C, nastriekali 0,5 % roztokom 8-hydroxychinolínu v 60 % etylalkohole a po pôsobení pár amoniaku sme škvrný prislúchajúcej jednotlivým kovom vizuálne detegovali pod ultrafialovou lampou. Pokusy sme robili za použitia rozličných, vždy čerstvo pripravených rozpúšťadlových sústav. Po určení najvhodnejšej rozpúšťadlovej sústavy a overení reprodukovateľnosti sme prikrročili ku kalibrácii meracieho zariadenia pomocou štandardizovaných roztokov beznosičových rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe . Rádiochromatogramy sme po spracovaní uvedeným spôsobom vyhodnocovali na meracom zariadení FH-49 v spojení s prístrojom na rádiochromatografiu na papieri FH-452. Šírku štrbiny, ktorá vymedzuje meranú plochu chromatogramu, ako aj krokový posun sme stanovili na 3 mm. Namerané početnosti v závislosti od polohy meraného úseku sme vyniesli do grafu a po odčítaní pozadia sme kvantitatívne určovali obsah rádionuklidov meraním plôch príslušných pík. Pre zabezpečenie dobrej reprodukovateľnosti sme pokusy robili za dodržania rovnakých podmienok, ako teploty (18 °C), nasýtenosti atmosféry a dĺžky elučnej dráhy.

Výsledky a diskusia

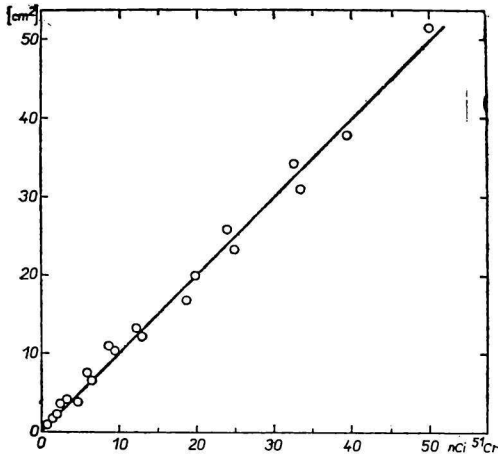
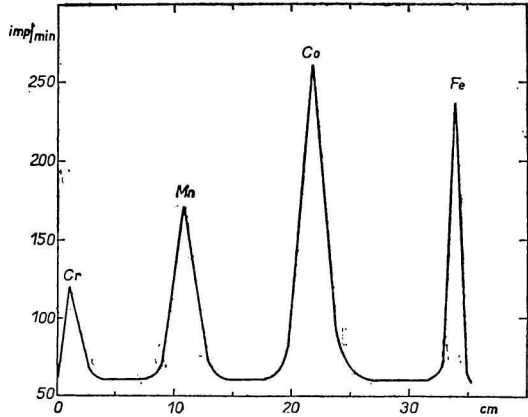
V snahe nájsť najvýhodnejšie zloženie rozpúšťadlového systému na rozdelenie uvedenej zmesi rádionuklidov sme vyskúšali sériu rozpúšťadlových systémov, pričom sme vychádzali zo zloženia systémov, uvedených v tab. 1. Rozpúšťadlové sústavy, ktorými sme dosiahli rozdelenie, sú v tab. 2. Pri porovnaní s rozpúšťadlovými sústavami uvedenými v tab. 1 vidieť, že najlepšie sa na rozdelenie Cr^{III} , Mn^{II} , Co^{II} a Fe^{III} osvedčujú tie rozpúšťadlové systémy, ktoré obsahujú organické rozpúšťadlo s ketonickou, prípadne alkoholickou skupinou v kombinácii s kyselinou chlorovodíkovou a vodou. Z nich sa ako najúčinnějšía javí zmes acetón—7 N-HCl (90 10). Táto sústava má oproti sústave BuOH—MEK—acetón—7 N-HCl (50 25 55 15) s podobnou rozdelovacou účinnosťou výhodu v tom, že elučná doba je podstatne kratšia. Pretože pri zostupnom usporiadaní sa vplyvom vyššej prietokovej rýchlosti rozpúšťadlového systému tvoria difúzne „chvosty“ a škvrný boli rozložené na väčšej ploche, používali sme vzostupné usporiadanie.

Rozdiely vzniknuté pri používaní systému acetón—6 N-HCl (90 10) s ohľadom na výsledky, ktoré získal M. Shibata [4] (pozri tab. 1), možno pričítať rozdielnym experimentálnym podmienkam.

Hodnoty R_F , uvedené v tab. 2, sme získali pomocou neaktívnych nosičov pre množstvá 40 μg . Pri prechode k práci s rádioaktívnymi izotopmi sme sledovali vplyv množstva nosiča na rozdelenie. Zistili sme, že v rozmedzí 0—40 μg množstvo nosiča nemá vplyv na charakteristické rozdelenie rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe . Rozdelenie sledovaných rádionuklidov i v beznosičových množstvách bolo úspešné a je znázornené na obr. 1.

Grafickým vyjadrením nameraných početností v závislosti od polohy príslušného meraného úseku sme získali reálny obraz rozloženia aktivít kori-

Obr. 1. Oddeľovanie rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe rozpúšťadlovým systémom acetón—7 N-HCl (90 : 10) na papieri Whatman 1.



Obr. 2. Kalibračná priamka na stanovenie ^{51}Cr .

govaný na počítaciu účinnosť zariadenia pre dané energie žiarenia. Keďže korekcia je rovnaká pre štandardy i pre vzorku, planimetrickým vyhodnotením zodpovedajúcich píkov sme mohli kvantitatívne určiť obsah jednotlivých zložiek. Za týmto účelom sme zostrojili kalibračné krivky, vyjadrujúce závislosť plochy píku príslušného rádionuklidu od jeho množstva, vyjadrenú vzťahom

$$P = f(A), \quad (1)$$

kde P = plocha píku (cm^2),

A = množstvo rádionuklidu (nCi).

Zo získaných hodnôt korelačnej závislosti P od A sme zostrojili regresné priamky, ktoré sme otestovali podľa schémy v práci [7]. K regresným priam-

kam sme určili pásy spoľahlivosti. Z výsledkov možno urobiť záver, že kalibračné krivky, uvedené na obr. 2 až 5, sú štatisticky významné. Relatívnu chybu stanovenia pre určité množstvo jednotlivých rádionuklidov možno vyjadriť vzťahom

$$\varepsilon_x = \frac{S}{x_R \cdot b + S} \cdot 100, \quad (2)$$

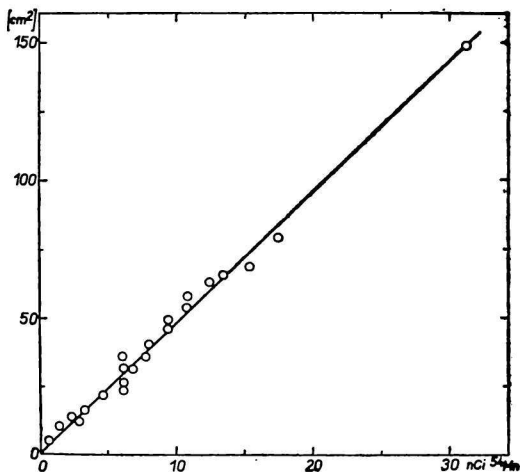
kde x_R = dané množstvo rádionuklidu (nCi),

b = smernica regresnej priamky,

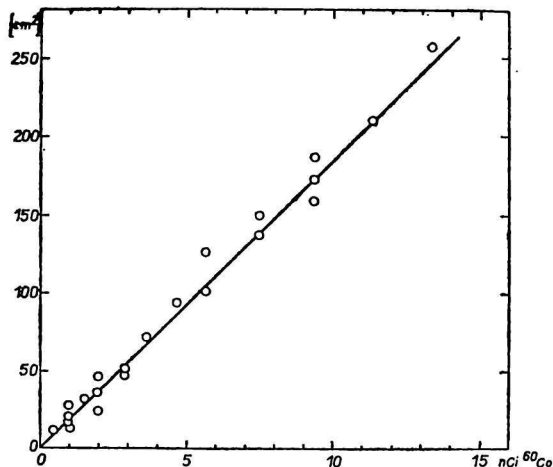
$$S = \left(\frac{1}{j-2} \sum (y_i - Y_i)^2 \right)^{1/2}$$

j = počet hodnôt,

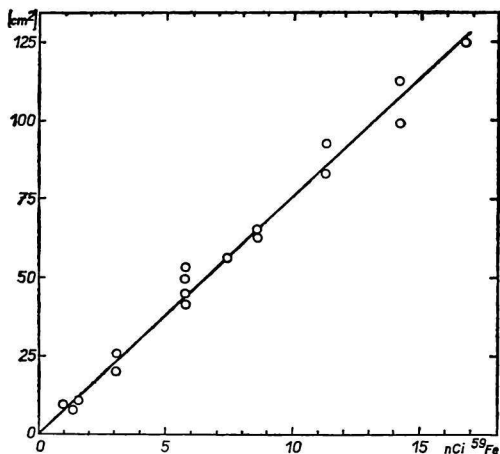
$y_i - Y_i$ = rozdiel nameraných
a regresných hodnôt.



Obr. 3. Kalibračná priamka
na stanovenie ^{54}Mn .



Obr. 4. Kalibračná priamka
na stanovenie ^{60}Co .



Obr. 5. Kalibračná priamka na stanovenie ^{59}Fe .

Hodnoty relatívnych chýb a medze postrehu pre jednotlivé rádionuklidy sú uvedené v tab. 3.

Z predložených výsledkov vyplýva, že rozdelenie beznosičových množstiev rádionuklidov ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe metódou chromatografie na papieri za použitia rozpúšťadlového systému o zložení acetón—7 N-HCl (90/10) je dobre reprodukovateľné, pričom hodnoty R_F sú 0,03; 0,32; 0,69 a 0,96. Hodnoty R_F nezávisia od množstva prítomného izotopového nosiča v rozmedzí 0—40 μg . Táto metodika je vhodná na rozdelenie a stanovenie uvedených rádionuklidov o nízkych aktivitách aj v biologických materiáloch po predbežnej úprave vzorky [8].

Tabuľka 3

Ohraničujúce faktory na stanovenie ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co a ^{59}Fe

Rádionuklid	^{51}Cr	^{54}Mn	^{60}Co	^{59}Fe
Medza citlivosti (nCi)	1,70	0,36	0,12	0,18
Relatívna chyba (%) pre 2 nCi	37,4	27,1	8,6	32,2
8 nCi	13,0	8,5	2,3	10,6
15 nCi	7,3	4,7	1,2	5,9

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{59}Fe

М. Фойтик, В. Копрда

Исследовательский институт гигиены труда и профессиональных заболеваний,
Братислава

Была разработана методика, которая позволяет разделить и определить небольших количеств радиоактивных изотопов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co и ^{59}Fe методом бумажной хроматографии. Для этого была использована бумага Вотман № 1, подвижной фазой служила система ацетон—7 н-НСl (90 : 10). Разделение осуществлялось при следующих значениях R_F : Cr 0,03, Mn 0,32, Co 0,69 и Fe 0,96. Значения R_F в широком диапазоне независимы от количества изотопного носителя. Количественное определение было получено путём планиметрической обработки радиографических записей. Предел чувствительности измерительной аппаратуры для отдельных радиоактивных изотопов, взятых в выше приведённой последовательности, равен соответственно 1,70 — 0,36 — 0,12 — 0,18 нанокури, и относительная ошибка определения 8 нанокури равняется соответственно 13,0 — 8,5 — 2,3 — 10,6 %. После предшествующей обработки пробы методика является подходящей для определения ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co и ^{59}Fe в биологическом материале.

*Preložil D. Čliorvát*CHROMATOGRAPHIC SEPARATION AND DETERMINATION OF ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co and ^{59}Fe

M. Fojtík, V. Koprda

Research Institute of Industrial Hygiene and Occupational Diseases,
Bratislava

A method was developed, which permits separation and determination of small quantities of ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{60}Co and ^{59}Fe by paper chromatography using Whatman 1 chromatographic paper and acetone—7 n-HCl (90 : 10) solvent system. A separation with the following R_F -values was attained: Cr 0.03, Mn 0.32, Co 0.69, and Fe 0.96. The R_F -values were in wide range independent on isotopic carrier amount. Quantitative determination was carried out by means of planimetric evaluation of radiographic records. Determination threshold of the method is 1.70 nCi for ^{51}Cr , 0.36 nCi for ^{54}Mn , 0.12 nCi for ^{60}Co and 0.18 nCi for ^{59}Fe , and relative error in determination of 8 nCi of each radioisotope is 13.0, 8.5, 2.3, 10.6 % respectively. After preliminary sample treatment the method proved suitable for determination of these radioisotopes in biological materials.

Preložil M. Fojtík

LITERATÚRA

1. Hais I. M., Macek K., *Papírová chromatografie*, 686. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
2. Pollard F. H., McOmie J. F. W., *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis*. Butterworths, London 1953.
3. Pollard F. H., McOmie J. F. W., Elbeith I. I. M., *J. Chem. Soc.* **1951**, 446.

4. Shibata M., *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **B 1953**, 73.
5. Jelisejeva G. D., *Trudy Komissii po analitičeskoj chimii* **6**, 439 (1955).
6. Hartkamp H., Specker H., *Naturwiss.* **42**, 534 (1955).
7. Roth J., *Statistické metody v experimentální medicíně*, 241. Státní nakladatelství zdravotnické literatury, Praha 1959.
8. Koprda V., Fojtík M., Neuvěřené výsledky.

Do redakcie došlo 24. 6. 1965

Adresa autorov:

Inž. Marián Fojtík, inž. Vasil Koprda, Výskumný ústav hygieny práce a chorôb z povolania, Bratislava, Dukelská 20.