

Oldott szilikátok zavaró hatásának vizsgálata Balaton-víz Stroncium – 90 tartalmának meghatározásánál

VARGA ETELKA és VIRÁGH ISTVÁN
Somogy megyei Állategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Állomás,
Kaposvár

Érkezett: 1986. március 14.

A környezet és élelmiszer-nyersanyagok radioaktív szennyezettségi szintjének ellenőrzési körébe a Balaton-víz, mint a halak létfeltételének és táplálékának egyik komponense tartozik bele. Radioaktív szennyezettségi szintjét Cézium-137 és Stroncium-90 – Yttrium-90 tartalma alapján itéljük meg.

A Stroncium-90 tartalmat a Sugárfigyelő Hálózatban előírt, az egyéb mintáknál is alkalmazott, egységes módszerrel határozzuk meg (1).

Tapasztalatunk szerint a Balaton-vízből a bevitt stronciumhordozó 40–60%-a nyerhető vissza, míg más mintáknál, így például az élelmiszerek előállítására használt üzemi vízmintáknál a visszanyerés 91–96%.

Előzetes szűrés után bepárolt Balaton-vízből a visszanyerés valamivel jobb, 67,5% volt.

A balatoni vízmintáknál a salétromsavas oldat ammóniával való közömbösítése (1) után, állás közben minden esetben fehér csapadék kiválása volt megfigyelhető. A stroncium hajlamos a szilikátokkal való együttleválásra (2), feltételeztük, hogy itt erről lehet szó.

Sósavval feltárt hamuból végzett leválasztás a visszanyerés tekintetében lényeges változást nem hozott, viszont a kromátos leválasztásnál (1) a hordozóként bevitt báriumot nem kaptuk vissza.

Nagy mennyiségű szilikát jelenlétére utal, hogy a karbonátcsapadékot (1) a legtöbb esetben, 1:4 salétromsavval nem sikerült teljes egészében feloldani, a nátrium-karbonát egy része a szilikátok feltárására fordítódik.

A stroncium leválasztási eljárás egy fázisainak vizsgálata alapján feltételeztük, hogy a vízben oldott kovasav a salétromsavas mintaoldat ammóniával való közömbösítésekor leválik és báriumot, illetve stronciumot visz magával.

Feltevésünk igazolására különböző mennyiségű nátriumszilikátot tartalmazó modelloldatokkal kísérleti stroncium, illetve bárium leválasztást végeztünk.

A stroncium-leválasztás menete (1) szerint

20 liter víz bepárlással, hamvasztással és izzítással nyert hamujának salétromsavas oldatához stronciumhordozót adunk. Az oldhatatlan rész leszűrése után, 4,5 pH-nál, EDTA jelenlétében ammónium-szulfáttal lecsapjuk a stronciumszulfátot.

Báriumhordozót adunk hozzá, majd karbonátosítás és újraoldás után, 5,0 pH-nál nátriumkromáttal leválasztjuk a báriumot.

A báriumkromát leszűrése után maradt szűrlet pH-ját 4,5-re állítva, EDTA jelenlétében a stronciumszulfátot ismét leválasztjuk.

A csapadék szűrése és szárítása után 1,0000 g-os preparátumot készítünk és annak sugárzásintenzitását megmérjük.

Stronciumhordozó visszanyerése vízmintákból

	Mintaszám	Hamutartalom g/l	Stronciumszulfát csapadék g	Visszanyerés átlag
	n	\bar{x} s	\bar{x} s	%
Balaton-víz	16	0,3 ± 0,05	0,7134±0,1698	47,8
Üzemi víz	20	0,4 ±0,08	1,3598±0,0586	91,6
Szűrt Balaton-víz		0,3	1,0081	67,5
Sósavval feltárt (Balaton-víz) minta		0,3	0,8086	54,2

2. táblázat

Kísérleti modelloldatok

Mintaoldat jele	Nátrium- szilikát oldat	Bárium- klorid oldat	pH					
			Közömbös- ítés után	Nátrium- kromát hozzáadás után	Műszeres beállítás után			
					1.	2.	3.	
	cm ³	cm ³						
1.	1	5	8,7		4,5	5,0	4,5	
2.	5	5	8,0		4,5	5,0	4,5	
3.	10	5	8,2		4,5	5,0	4,5	
4.	15	6	8,9		4,5	5,0	4,5	
5.	20	5	8,5		4,5	5,0	4,5	
6.	100	5	8,8		4,5	5,0	4,5	
7.	1	5	2,5	6,5	4,5	5,0	4,5	
8.	5	5	2,6	6,6	4,5	5,0	4,5	
9.	10	5	2,9	6,6	4,5	5,0	4,5	
10.	15	5	2,6	6,5	4,5	5,0	4,5	
11.	20	5	2,5	6,5	4,5	5,0	4,5	
12.	100	5	2,6	6,6	4,5	5,0	4,5	
13.					4,5			
14.					4,5			
15.					4,5			
16.					4,5			
17.					4,5			

Megjegyzés:

Az 1. – 6. mintánál a pH-beállítás módja: 25%-os és 1 : 1 ammóniával enyhe ammóniaszag megjelenéséig és pH-mérővel (1 : 9 salétromsav, 1 : 9 ammónia).

A 7. – 12. mintánál a pH-beállítás módja: 1 : 1 ammóniával brómfenolkék mellett és pH-mérővel (1 : 9 salétromsav és 1 : 9 ammónia)

Az (1) szerinti stronciumleválasztási eljárásból a modelloldatokon a salétromsavas oldatok közömbösítésének és pH-beállításának körülményeit vizsgáltuk: 150 cm³ stronciumhordozóhoz rendre 1, 5, 10, 15, 20 cm³ nátriumszilikát oldatot adtunk.

A kísérletsorozat első, öt mintájánál az oldatot 25%-os, illetve 1:1 ammóniával enyhe ammóniaszag észleléséig meglúgosítottuk. Lehűlés után mértük az oldatok pH-ját, majd 1:9 salétromsavval 4,5-re állítottuk be. Ezután forralás közben 20 cm³ ammóniumsulfát oldattal a stronciumot leválasztottuk.

Másnap a felülúszó leszívátása után 5 cm³ báriumhordozót adtunk hozzá, majd 100 cm³ forró nátriumkarbonát oldatot és mágneses keverővel 1,5 órán át keverttük, miközben hőmérsékletét 80 °C felett tartottuk.

A leülepedett karbonát-csapadékot a felülúszó eltávolítása után 100 cm³ forró, 1:4 salétromsavban oldottuk. Lehűlés után ismét meglúgosítottuk, majd pH-ját 5,0-re állítva, a báriumot 5 cm³ nátriumkromát oldattal leválasztottuk.

Másnap a báriumkromát csapadékot leszűrtük, 100 °C-on szárítottuk és súlyát megmértük.

A szűrlet pH-ját 4,5-re állítva a stronciumot ismét leválasztottuk. A stroncium-sulfát csapadékot G4-es szűrőre vittük, 120 °C-on szárítottuk és súlyát megmértük.

A sorozat második öt mintájánál (2. táblázat 7. – 11.) ugyanígy jártunk el, azzal a különbséggel, hogy a salétromsavas oldat közömbösítését brómfenolkék indikátor (átcsapási pH 3,0–4,6) jelenlétében az átcsapási szín megjelenéséig végeztük, majd lehűlés után pH-mérővel állítottuk be a pH-t a kívánt értékre.

További öt mintából (2. táblázat 13 – 17.) nátriumszilikát hozzáadása nélkül, csak a bevitt hordozót választottuk le egy lépésben, összehasonlítás céljából.

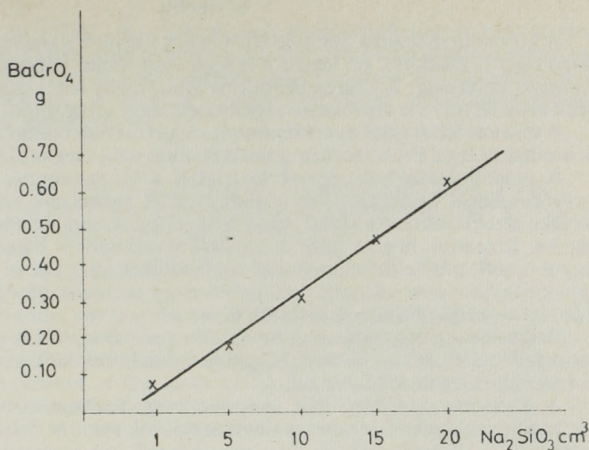
3. táblázat

Kísérleti minták hordozó-visszanyerése

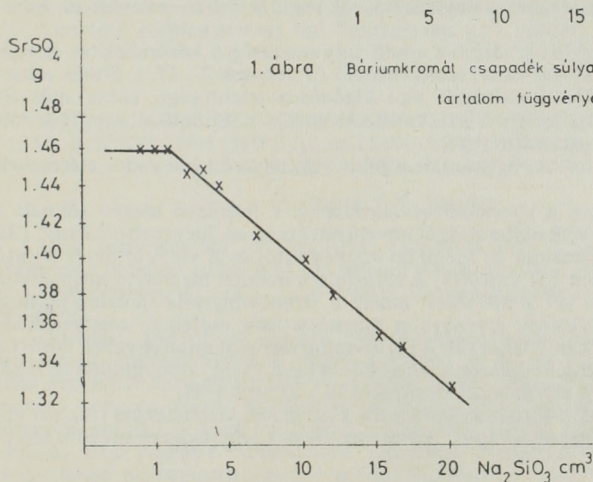
Minta jele	Stronciumsulfát csapadék súlya	Visszanyerés	Báriumkromát csapadék súlya	Megjegyzés
	g	%	g	
1.	1,4229	95,3	0,1730	csapadék kiválás csapadék-kiválás csapadék-kiválás csapadék- kiválás csapadék- kiválás csapadék- kiválás
2.	1,3713	91,9	0,2751	
3.	1,4257	95,5	0,3912	
4.	1,3883	93,0	0,4977	
5.	1,3694	91,7	0,6027	
6.	1,0605	72,4		
7.	1,4354	96,1	0,2328	
8.	1,4224	95,3	0,2285	
9.	1,4376	96,3	0,2436	
10.	1,4342	95,9	0,2243	
11.	1,4238	95,4	0,2301	
12.	1,2219	81,8	- x = 99,93% s = ±0,3	
13.	1,4931	100,0		
14.	1,4919	99,9		
15.	1,4876	99,6		
16.	1,4884	99,7		
17.	1,4989	100,4		

Eredmények

A hozzáadott nátriumszilikát mennyiségének növelésével egyenes arányban növekedett a báriumkromát csapadék súlya, holott a bevitt bárium mennyisége azonos volt (3. táblázat, 1. ábra).



1. ábra Báriumkromát csapadék súlya a nátriumszilikát tartalom függvényében



2. ábra Stronciumszulfát csapadék súlya a nátriumszilikát tartalom függvényében

A szilikátos oldatokból leválasztott stronciumszulfát csapadéksúlyainak adataiból számított regressziós egyenes szerint a csapadéksúly a szilikáttartalom növelésével csökken (2. ábra). A görbe lefutásában a változás 2 cm³ nátriumszilikátnál kezdődik.

Egy, a rutinmintáknál előfordult, alacsony 0,760 g csapadéksúlyhoz a regressziós egyenesből számítva 100 cm³ nátriumszilikát oldat tartozik. A leválasztást 100 cm³ nátriumszilikát oldat hozzáadásával elvégeztük; a kapott csapadéksúly a vártnál nagyobb, 1,000 g felett van (3. táblázat 6. és 12.).

Értékelés

A stronciumhordozó bevitelle előtt szűrt vízből valamivel jobb a visszanyerési hányados (1. táblázat), itt kiesik a lebegő szennyezés felületén való adszorpcióból származó veszteség. A szűrés nélküli meghatározás lehet azonban mérvadó, ha a halak által felvett víz radiokatív szennyezettségét vizsgáljuk.

A sósavas feltárással nyert hamuból végzett stronciumleválasztásnál tapasztalt báriumhiány legalábbis részben a szilikátokkal való megkötődést bizonyítja.

A modelldatokkal végzett kísérletek a stronciumnak a szilikátokkal való együtt-leválását igazolták, bár a kísérleteknél tapasztalt csapadéksúly-veszteség mértéke szerint inkább a kivált, nagy felületi kovasavgélen való adszorpciónak tudható be. Erre utal, hogy a szulfátsapadék visszanyerési hányadosa a kísérleteknél nagyobb volt, mint a Balaton-víznél talált értékek, még abban az esetben is, amikor a gyakorlatban nem várható, különösen nagy mennyiségű nátriumszilikát hozzáadásával tettünk próbát (3. táblázat, 6., 12.).

Balaton-víz vizsgálatánál nyilvánvalóan az előkészítés és a teljes meghatározás összes műveleteiből adódó veszteséggel is számolnunk kell, azonban ennek mértéke nem teszi ki a talált különbséget.

A keresett stronciumszulfát súlyveszteség Balaton-víznél több összetevőből keletkezik, amelyek a stroncium-leválasztásnál negatív hibát okoznak és összeadódnak.

A szilikátokkal együtt-leválásból eredő súlyvesztés és a közömbösítés és pH-beállítás körültekintő elvégzésével csökkenthető (3. táblázat 7–11.). Ennek a karbonátosítást követő közömbösítésnél van különösen jelentősége, ekkor már elkülönítésre kerül a csapadékos rész (báriumkromát), a szilikáttal együtt levált stronciumot a szűréssel eltávolíthatjuk.

Ismételt karbonátosítás ugyancsak a jobb visszanyerési hányados elérésének irányában hat.

Negatív hibát okoz a stroncium-leválasztásnál a jelenlevő idegen sóknak a stronciumszulfát csapadék oldhatóságát növelő hatása is, az „idegensó effektus” (2).

A Balaton-víz sótartalma az időjárási viszonyoktól és a vízgyűjtőkről bejövő szennyezésektől függően (3) változik. A sótartalom minden bizonnyal meghaladja analitikai szempontból azt a mértéket, amely a stronciumszulfát leválasztásához elfogadható lenne. Különösen érvényes ez magnéziumsók esetében, amelyek koncentrációja legfeljebb 0,25% lehet (2). A (4) irodalmi forrás alapján egyebek között a magnéziumion koncentráció Balaton-vízben 42–44 mg/l volt, a nátriumion 26–33, a nitrátion 0,1–0,6 és a kloridion koncentráció 12–23 mg/l volt.

A felvetett analitikai kérdés megoldására a szilikátos kísérletekkel részben választ kaptunk, az „idegensó effektus” kiküszöbölésének lehetőségére további kísérletek szükségesek.

I R O D A L O M

- (1) Módszergyűjtemény és módszertani útmutató a MÉM Radiológiai Adatszolgáltató és Ellenőrző Hálózat részére. MÉM ÉVK Budapest 1980.
- (2) Erdy, L.: A kémiai analízis súlyszerinti mód szereje II. 639, 641. Budapest, 1960.
- (3) Dél-dunántúli Vízügyi Igazgatóság Vizhasznosítási és Társulati Osztály; Jelentősebb vízrendezési és tározásfejlesztési célok a Balaton déli vízgyűjtőjén. 28–30, 36, 1977.
- (4) Dr. Tóth, K.: Balaton monográfia, 40, Panoráma 1974.

OLDOTT SZILIKÁTOK ZAVARÓ HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA BALATONVÍZ STRONCIUM – 90 TARTALMÁNAK MEGHATÁROZÁSÁNÁL

Varga Etelka és Virágh István

A Balaton-víz Stroncium – 90 tartalmának meghatározásánál a szokásos, rutin-módszerrel a bevitt stronciumhordozó visszanyerési hányadosa alacsony: 41–60%,

míg vezetékes víznél 91–96%. A veszteség oka feltevésünk szerint a Balaton-víz szilikáttartalma, mivel a stroncium a meghatározás bizonyos fázisában a szilikátokkal együtt leválik. A felvetett analitikai kérdés megoldására a szilikátos kísérletekkel részben választ kaptunk, azonban az „idegensó effektus” teljes kiküszöböléséhez további kísérletek szükségesek.

EXAMINATION OF THE DISTURBING EFFECT OF DISSOLVED SILICATES IN THE DETERMINATION OF STRONCIUM-90 IN THE WATER OF LAKE BALATON

Varga, E. and Virágh, I.

In the common routine method for the determination of stroncium-90 in the water of lake Balaton the recovery rate of the stroncium-carrier is low: 41–60%, while in case of tap water it is 91–96%. According to the authors supposition it is caused by the silicate content of the water of lake Balaton, because the stroncium precipitates together with silicates in a certain step of the determination. The raised analytical question is partly answered by the experiments with silicates, but the complete elimination of the “extraneous salt effect” needs further experiments.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕШАЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРИМЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ СОДЕРЖАНИЯ СТОРОНЦИЯ –90 В ВОДЕ ОЗЕРА БАЛАТОН

Э. Варга и И. Вирагх

При определении содержания стронция-90 в воде озера Балатон рутинным методом наблюдалась низкая часть полученного обратного стронция от добавленного: 41–60%, а в случае водопроводной воды она составляла: 91–96%.

Причина потери стронция, по предположению авторов, заключалась в наличии силикатов в воде озера Балатон, т. к. на определенной фазе анализа стронций выделялся вместе с силикатами. Для решения этого аналитического вопроса были проведены эксперименты с силикатами, в результате которых авторы смогли получить частичный ответ на возникший вопрос, однако, для полного устранения «эффекта посторонней соли» необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

UNTERSUCHUNG DES STÖRENDEN EINFLUSSES VON GELÖSTEN SILIKATEN BEI DER UNTERSUCHUNG DES STRONCIUM-90 GEHALTES VOM PLATTENSEE-WASSER

Varga, E. und Virágh, I.

Bei der Bestimmung des Stroncium-90-Gehaltes ist die Wiederfindungsrate des mit der gewöhnlichen Rutinmethode eingeführten Stronciumträgers niedrig: 41–60%, während sie für Leitungswasser 91–96% beträgt. Der Grund dafür liegt vermutlich im Silikatgehalt des Plattenseewassers, da Stroncium in einer bestimmten Phase zusammen mit den Silikaten abgetrennt wird. Die aufgeworfene analytischen Frage wurde mit den Silikatversuchen teilweise beantwortet, zur vollständigen Beseitigung des “Fremdsalz-Effekts” sind aber weitere Versuche erforderlich.