

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

ANDRZEJ KOMOSA*

*Radiochemiczne metody wydzielenia polonu i radu
w czasach Marii Skłodowskiej-Curie i dziś*

Radiochemical methods of polonium and radium separation
in the Maria Skłodowska-Curie times and today

1. WSTĘP

W roku 1998 mija sto lat od odkrycia przez Marię Skłodowską-Curie i jej męża Pierre'a Curie pierwiastków, które zostały nazwane polonem i radem [1,2,3]. Zostały one wyodrębnione z rud uranowych, gdzie występują w bardzo małych ilościach. Dziś wiadomo, że zawartość radu w rudach uranowych wynosi ok. $3,6 \cdot 10^{-7}$ g na 1g uranu, a polonu ok. $8 \cdot 10^{-11}$ g na 1g uranu. Biorąc pod uwagę średnią zawartość uranu w litosferze wynoszącą $2 \cdot 10^{-4}$ %, stężenie radu w litosferze można oszacować na $7,2 \cdot 10^{-11}$ %, a polonu na $1,6 \cdot 10^{-16}$ % [4,5]. Obecność takich małych ilości radu i polonu można było stwierdzić dopiero po odkryciu promieniowania emitowanego przez te pierwiastki.

W rudach i solach uranu oraz uranie metalicznym zostało ono odkryte w r. 1896 przez Henriego Becquerela. Badacz ten, pracując wiele lat nad zjawiskiem fosforescencji, określił nowe promieniowanie, nazwane przez niego uranowym (potem promieniowaniem Becquerela), jako niewidzialną, długotrwałą fosforescencję [6,7,8]. Jednak z przeprowadzonych później doświadczeń wynikało, że badane promieniowanie związane jest z samą obecnością uranu, a nie zjawiskiem fosfore-

* Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

scencji. Becquerel wykazał, że uran i jego związki samorzutnie wysyłają niewidzialne promienie przenikające przez ciała nieprzezroczyste, działające na kliszę fotograficzną i jonizujące powietrze [9,10].

Dwa lata później małżonkowie Maria i Pierre Curie stwierdzili, że tor i jego związki emitują promieniowanie tego samego typu, co uranowe* [11].

Emitowane przez uran i tor promieniowanie Becquerela okazało się, dzięki badaniom Ernesta Rutherforda i Paula Villarda, niejednorodne. Dało się ono rozłożyć na trzy różniące się właściwościami składniki, zwane dziś promieniowaniem alfa, beta i gamma [12].

Samo stwierdzenie występowania promieniowania nie mogło jednak prowadzić do wykrycia nowych pierwiastków. Dlatego też odkrywca promieniowania uranu, Henri Becquerel, nie dysponując odpowiednim przyrządem do pomiaru nowego promieniowania, a jedynie znanymi wówczas elektroskopem i płytą fotograficzną, nie mógł dokonać odkrycia nowych pierwiastków promieniotwórczych.

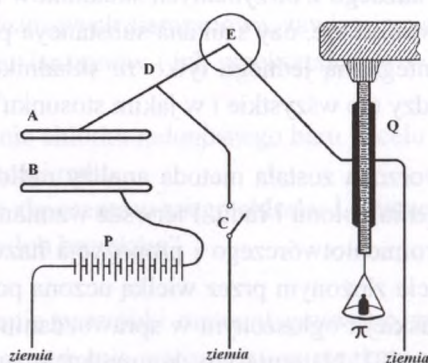
Marii Skłodowskiej-Curie udało się zastosować przyrząd do pomiaru bardzo małych prądów, zbudowany przez Jacquesa Curie. Przyrząd ten wykorzystywał odkryte w r. 1880 przez braci Pierrea i Jacquesa Curie zjawisko piezoelektryczności kwarcu [13,14]. Urządzenie do pomiaru promieniowania było w istocie komorą jonizacyjną, w której ładunek wytworzony w wyniku zjawiska jonizacji powietrza był kompensowany ładunkiem powstałym w piezoelektrycznym kryształ kwarcu w taki sposób, by elektrometr nie wykazywał przepływu prądu. Schemat tego urządzenia przedstawia rycina 1 [2].

Sposób przeprowadzania pomiaru, opisuje wielka uczona polska następująco:

„Substancja czynna, drobno sproszkowana jest umieszczana na talerzu B; nadaje ona własność przewodzenia warstwie powietrza pomiędzy talerzami. Chcąc zmierzyć przewodnictwo, doprowadzamy talerz B do wysokiego potencjału, łącząc go z jednym z biegunów baterii małych akumulatorów P, której biegun drugi jest połączony z ziemią, zatem pomiędzy temi talerzami wytwarza się prąd elektryczny. Potencjał talerza A jest wskazywany przez elektrometr E. Jeżeli zerwiemy połączenie z ziemią w punkcie C, talerz A ładuje się, a ładunek jego odchyła elektrometr. Szybkość tego odchylenia jest proporcjonalna do siły prądu i może służyć do jej mierzenia. Lepiej jednak dokony-

* W komunikacie na ten temat pojawia się po raz pierwszy wzmianka o możliwości istnienia nowego, nieznanego pierwiastka o dużej radioaktywności. Spośród mierzonych próbek dwie - chalkolit i blenda smolista wykazywały dużo większą aktywność niż sam uran. Fakt ten, zdaniem autorów, mógł wskazywać, że rudy te zawierają pierwiastek dużo bardziej aktywny niż uran [11].

wać tego pomiaru, kompensując ładunek talerza tak, żeby elektrometr pozostawał na punkcie zero. Ładunki, o które tu idzie, są nadzwyczaj słabe; mogą one być kompensowane za pomocą kwarcu piezoelektrycznego Q, którego jedno uzbrojenie jest połączone z talerzem A, drugie zaś z ziemią. Błazkę kwarcową poddajemy wyciąganiu, którego wielkość jest znana i oznaczona przez ciężarki, umieszczane na talerzyku π ; obciążenia dokonywa się stopniowo, a następstwem tego jest stopniowe wytworzenie pewnej znanej ilości elektryczności w ciągu czasu, który mierzymy” [15].



Ryc. 1. Schemat urządzenia do pomiarów prądu jonizacji, stosowanego przez M. Skłodowską-Curie. Oznaczenia: B – dolna okładka kondensatora, na której umieszczano próbkę, A – druga okładka kondensatora połączona z elektrometrem E i w punkcie D z ziemią, P – bateria akumulatorów ładująca kondensator (po otwarciu wyłącznika C) z szybkością proporcjonalną do natężenia prądu, Q – blazka piezoelektrycznego kwarcu obciążona odważnikiem π kompensującym ładunek powstający na okładce A [2,16]

A diagrammatic drawing of the ionization current measurement device used by Maria Skłodowska-Curie. B – the bottom capacitor plate, a sample holder, A – the second capacitor plate connected with an electrometer E, and also with the ground in point D, P – a battery for charging of the capacitor (after disconnecting a switch C) with a rate being proportional to the current, Q – piezoelectric quartz loaded with the weight π , which compensates a charge of a capacitor plate A [2,16]

Dzięki temu urządzeniu współtwórczyni nauki o promieniotwórczości mogła stwierdzić różnice w ilości promieniowania wysyłanego przez różne substancje, wykazując większą radioaktywność rud uranowych niż czystych związków uranu (dane liczbowe prezentowane są w Aneksie I i II). Stało się to podstawą poszukiwania silnie radioaktywnych pierwiastków towarzyszących uranowi, a występujących w śladowych ilościach. Aby udowodnić, że rzeczywiście badane zjawisko

związane jest z obecnością nieznanymi pierwiastków promieniotwórczych, uczona musiała uzyskać mierzalne wagowo ilości tych pierwiastków. Jednoznaczna identyfikacja nowego pierwiastka wymagała bowiem wydzielenia go w takiej ilości, aby można było określić jego masę molową i widmo emisyjne. Maria Skłodowska-Curie zastosowała w tym celu separację radiochemiczną, która polegała na tym, że

„Mierzy się radioaktywność danego produktu, oddziela od siebie jego części składowe według metody analizy chemicznej, mierzy następnie radioaktywność każdego z otrzymanych składników i wreszcie w wyniku pomiarów wnioskuje, czy szukana substancja promieniotwórcza stanowi część integralną jednego tylko ze składników, czy też rozdziela się pomiędzy nie wszystkie i w jakim stosunku” [15].

W ten sposób stworzona została metoda analizy radiochemicznej, która doprowadziła do wydzielenia polonu i radu. Pierwsza wzmianka dotycząca odkrycia nowego pierwiastka promieniotwórczego i propozycja nazwania go polonem pojawiła się w komunikacie złożonym przez wielką uczoną polską oraz Pierre’a Curie w Akademii Francuskiej i ogłoszonym w sprawozdaniu z posiedzenia Akademii 18 lipca 1898 roku [2]. Natomiast w komunikacie ogłoszonym 26 grudnia 1898 roku Maria Curie wspólnie z Pierre’em Curie i Gustave’em Bémontem donoszą o odryciu radu [3].

2. METODA RADIOCHEMICZNEGO WYDZIELANIA RADU I POLONU Z RUDY URANOWEJ

Produktem wyjściowym, z którego wydzielany był rad i polon, były odpady pochodzące z produkcji uranu. Otrzymywane były w wyniku przeróbki rudy uranowej (blendy smolistej z Jachymowa, Czechy), która po rozdrobnieniu była prażona z sodą kalcynowaną, a następnie ługowana wodą i traktowana rozcieńczonym kwasem siarkowym. Podczas prażenia powstawał dobrze rozpuszczalny kompleks U(VI): $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$, przeprowadzany następnie w UO_2SO_4 .*

* Jest to tzw. metoda węglanowa, jedna z metod przeróbki wzbogaconej rudy uranu stosowana do dzisiaj. Otrzymany kompleks węglanowy uranu poddaje się zwykle oczyszczaniu metodą chromatografii jonowymiennej bądź wytrącania osadu diuranianu sodowego $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Inna metoda wydzielenia uranu to tzw. metoda kwaśna, polegająca na ługowaniu rudy uranu kwasem siarkowym. Prowadzi to do przechodzenia uranu do roztworu w postaci UO_2SO_4 . Dalsza separacja odbywa się metodą wytrącania wodorotlenku, separacji jonowymiennej bądź metodą ekstrakcyjną z użyciem estrów kwasu fosforowego [4].

Dostarczona uczoney pozostałość po separacji uranu zawierała produkty rozpadu uranu, w tym rad i polon, i wykazywała aktywność 4,5 raza większą niż metaliczny uran. Pod względem chemicznym materiał ten był mieszaniną głównie siarczanów wapnia i ołowiu oraz krzemionki, tlenków glinu i żelaza z niewielkim udziałem dużej liczby metali ciężkich.

Główne etapy radiochemicznej obróbki blendy smolistej po wydzieleniu uranu, prowadzące do otrzymania radu to, jak pisze Maria Skłodowska-Curie [16]:

1. rozpuszczanie minerału, do którego dodaje się stosowną ilość baru w celu porywania radu,
2. oddzielenie «surowych siarczanów», zawierających radonośny bar,
3. oczyszczanie siarczanów i ich przekształcanie w chlorek radonośnego baru,
4. frakcjonowanie chlorku radonośnego baru w celu otrzymania soli o dużej zawartości radu,
5. oczyszczanie skoncentrowanego chlorku i ostateczne frakcjonowanie chlorków lub bromków”

W pierwszym etapie przeróbki materiał gotowano ze stężonym roztworem Na_2CO_3 w celu przeprowadzenia siarczanów w węglany i przejścia do roztworu rozpuszczalnych w alkaliach Al_2O_3 , SiO_2 , Pb.** Kolejne przemywania wodą i kwasem solnym przeprowadzały do roztworu rozpuszczalne w kwasach węglany, w tym Po i Ac. Siarczan radu, trudniej reagujący z węglanem sodu, zostawał w osadzie. Osad ten poddawano myciu wodą i powtórnej operacji gotowania z roztworem Na_2CO_3 do momentu, aż cały osad siarczanów uległ przemianom w węglan.

W następnym etapie węglany Ba i Ra rozkładano działaniem kwasu solnego i po przefiltrowaniu roztworu wytrącano osad siarczanów. W ten sposób Maria Skłodowska-Curie otrzymywała „surowe siarczany baru radonośnego (*sulfates bruts de baryum radifère*)”, zawierające jeszcze jako zanieczyszczenia Ca, Pb, Fe i resztki Ac, które poddawane były dalszemu oczyszczaniu. Otrzymany osad stano-

** W tekście swojej pracy doktorskiej Maria Skłodowska-Curie używa sformułowania: „[...] odpadki zostają traktowane stężonym i gorącym roztworem sody zwyczajnej” (w oryginale francuskim badaczka używa słów „*soude ordinaire*”) [15], chociaż w innych miejscach posługuje się terminem „węglan sodu” (*carbonate de soude*). Inni autorzy omawiając tę procedurę opisują użycie wodorotlenku sodowego [17] lub gorącego roztworu NaCl w celu usunięcia ołowiu [4].

Z kolei w swoim podręczniku *Promieniotwórczość* [16] (pierwsza wersja pochodzi z r. 1935) autorka podaje zmodyfikowany w stosunku do pierwotnego, ogłoszonego w pracy doktorskiej, schemat przeróbki odpadów uranowych. Zgodnie z tym schematem osady siarczanów lutowane są najpierw gorącym roztworem NaCl.

wił wagowo 1–2 % materiału wyjściowego, natomiast jego aktywność promieniotwórcza była 7–13 razy większa.

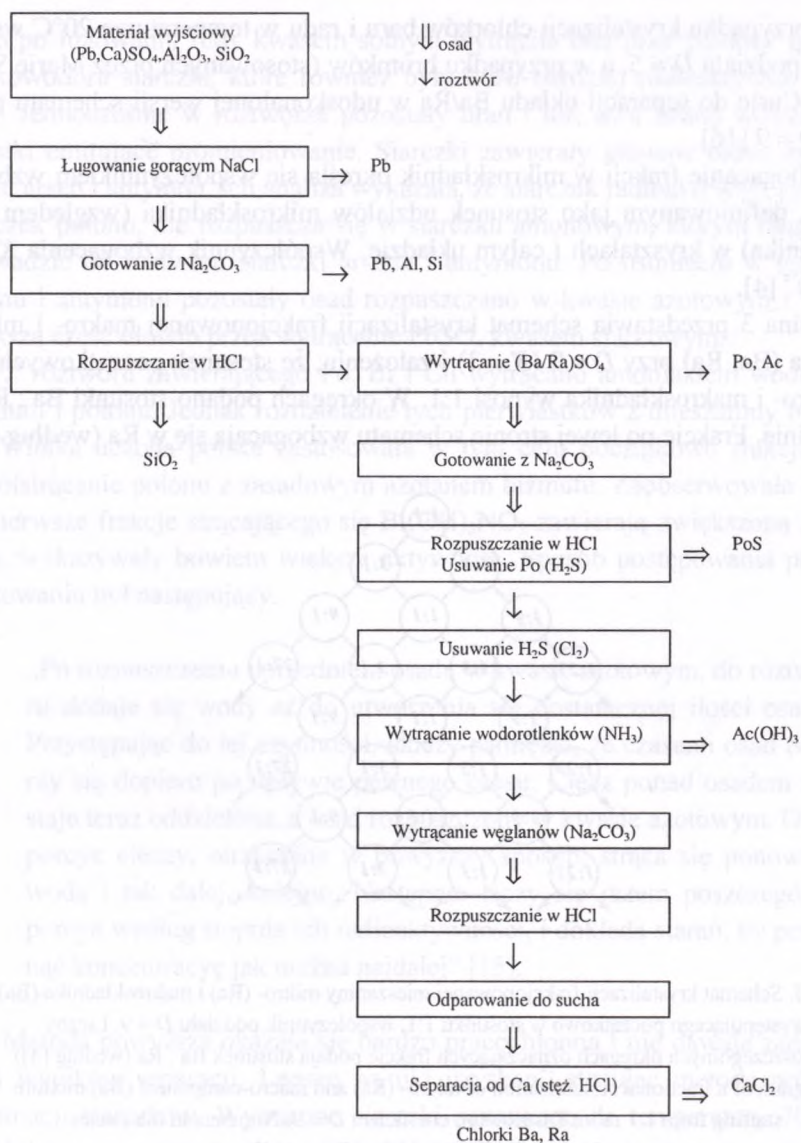
W następnym etapie surowe siarczany baru radonośnego były oczyszczane przez ponowne gotowanie z Na_2CO_3 , rozpuszczanie powstałych węglanów w kwasie solnym, usunięcie śladów polonu przez wytrącanie siarkowodorem oraz śladów aktywnu przez wytrącanie wodorotlenków amoniakiem, po uprzednim usunięciu siarkowodoru gazowym chlorem. Kolejny etap stanowiło ponowne wytrącenie węglanów, przeprowadzenie ich w chlorki i, po odparowaniu do sucha, usunięcie wapnia ługowaniem stężonym kwasem solnym (chlorki Ba i Ra pozostawały nie rozpuszczone). Otrzymana na tym etapie próbka stanowiła 0,8% masy wyjściowego materiału o radioaktywności 13 razy większej niż metaliczny uran. Wydzielone chlorki baru i radu były separowane specjalną metodą krystalizacji frakcjonowanej, opracowanej przez naszą autorkę pionierskich prac z dziedziny radiochemii.

Na ryc. 2 ukazano schemat przeróbki odpadów uranowych, prowadzący do otrzymania mieszaniny chlorków baru i radu, w wersji z r. 1935 [16].

Opracowana przez Marię Skłodowską-Curie metoda frakcjonowanej krystalizacji mieszaniny chlorków baru (makroskładnik) i radu (mikroskładnik) w celu wydzielenia tego ostatniego wykorzystywała różnicę w rozpuszczalności chlorku barowego i radowego (rozpuszczalność chlorku barowego w temperaturze 20°C wynosi 35,8g, a radowego 24,5g w 100g wody [18]). Polegała ona na ustaleniu, że w nasyconym w temperaturze 100°C roztworze chlorków Ba i Ra podczas stygnięcia pojawiają się kryształy wykazujące większą aktywność niż mieszanina użyta do krystalizacji. Znaczycie to, że udział radu w wykryształizowanej frakcji jest większy. Z otrzymanych dwu frakcji: kryształów i roztworu sporządzano oddzielnie nasycone na gorąco roztwory (przez rozpuszczenie kryształów w wodzie destylowanej, a na kolejnych etapach w wodzie z dodatkiem HCl w celu zmniejszenia rozpuszczalności lub przez zateżenie roztworu). Czynności te powtarzano łącząc frakcje kryształów i roztworu o podobnej radioaktywności. W ten sposób otrzymywano frakcje kryształów o coraz większej radioaktywności oraz frakcje roztworu o aktywności zmniejszającej się. Separację prowadzono albo do momentu uzyskania odpowiedniego stopnia wzbogacenia, albo do chwili, w której ilości substancji krystalizujących były nieznaczne.

Wzbogacanie fazy krystalicznej w rad zależy od współczynnika podziału D mikro- i makroskładnika w roztworze i w kryształach, definiowanego jako:

$$D = \frac{\text{zaw. Ra w fazie kryst.}}{\text{zaw. Ba w fazie kryst.}} \cdot \frac{\text{zaw. Ra w roztworze}}{\text{zaw. Ba w roztworze}}$$



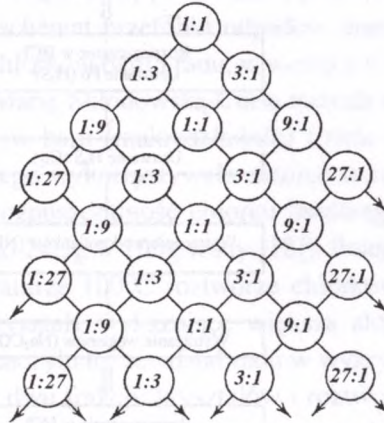
Ryc. 2. Schemat przeróbki rudy uranowej zastosowany przez Marię Skłodowską-Curie do otrzymywania chlorków baru i radu (wersja z roku 1935) [16]

A flow-sheet of uranium ore processing to extract a barium and radium chloride mixture, worked out by Maria Skłodowska-Curie (version from 1935) [16]

W przypadku krystalizacji chlorków baru i radu w temperaturze 20°C współczynnik podziału $D = 5$, a w przypadku bromków (stosowanych przez Marię Skłodowską-Curie do separacji układu Ba/Ra w udoskonalonej wersji schematu przeróbki) $D = 9$ [16].

Wzbogacanie frakcji w mikroskładnik określa się współczynnikiem wzbogacania K , definiowanym jako stosunek udziałów mikroskładnika (względem makroskładnika) w kryształach i całym układzie. Współczynnik wzbogacania K jest równy $D^{1/2}$ [4].

Rycina 3 przedstawia schemat krystalizacji frakcjonowanej makro- i mikroskładnika (Ba, Ra) przy $D = 9$ ($K = 3$) i założeniu, że stosunek początkowych stężeń mikro- i makroskładnika wynosi 1:1. W okręgach podano stosunki Ba : Ra w mieszaninie. Frakcje po lewej stronie schematu wzbogacają się w Ra (według [4]).



Ryc. 3. Schemat krystalizacji frakcjonowanej mieszaniny mikro- (Ra) i makroskładnika (Ba) występującego początkowo w stosunku 1:1, współczynnik podziału $D = 9$. Liczby w poszczególnych okręgach oznaczających frakcje podają stosunek Ba : Ra (według [4])
Diagram of a fractional crystallization of micro- (Ra) and macro-component (Ba) mixture starting from 1:1 ratio. Distribution coefficient $D = 9$. Numbers in the circles denote a Ba/Ra ratio (according to [4])

Polon był pierwszym pierwiastkiem radioaktywnym wydzielonym przez Marię Skłodowską-Curie z rud uranowych drogą separacji radiochemicznej. W publikacji *Promienie Becquerela i polon* [19] badaczka napisała, że z blendy smolistej można otrzymać metodą sublimacji pod próżnią produkt 30 razy bardziej promieniotwórczy niż sam uran. Aby wydzielić ten produkt z roztworu otrzyma-

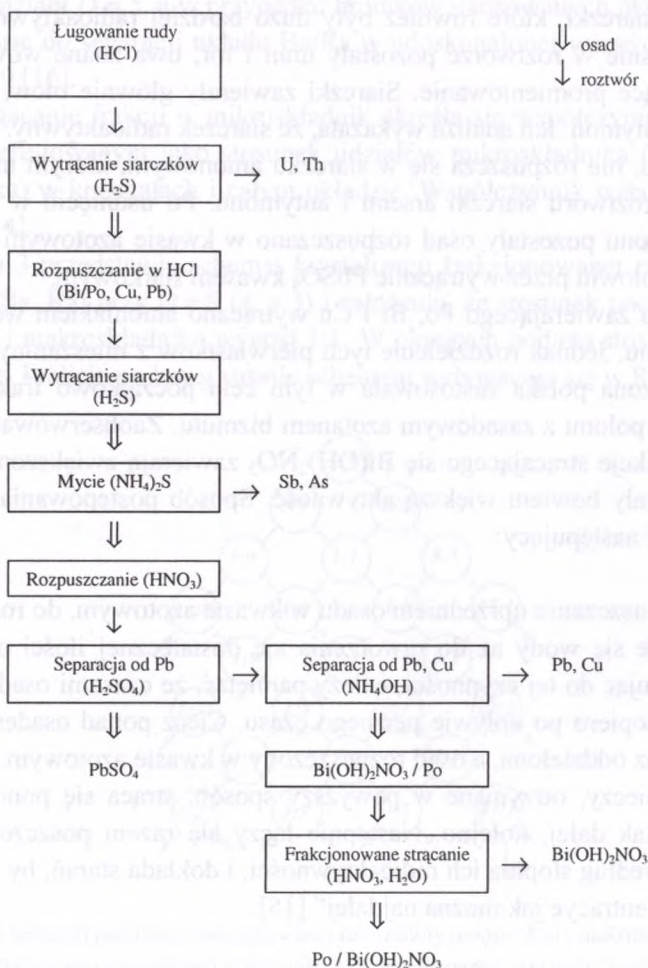
nego po ługowaniu rudy kwasem solnym wytrąciła ona przy pomocy gazowego siarkowodoru siarczki, które również były dużo bardziej radioaktywne niż ruda [19]. Jednocześnie w roztworze pozostały uran i tor, dwa znane wówczas pierwiastki emitujące promieniowanie. Siarczki zawierały głównie ołów, miedź, bizmut, arsen i antymon. Ich analiza wykazała, że siarczek radioaktywny, którym był siarczek polonu, nie rozpuszcza się w siarczku amonowym, którym można przeprowadzić do roztworu siarczki arsenu i antymonu. Po usunięciu w ten sposób arsenu i antymonu pozostały osad rozpuszczano w kwasie azotowym i usuwano większą część ołowiu przez wytrącanie $PbSO_4$ kwasem siarkowym.

Z roztworu zawierającego Po, Bi i Cu wytrącano amoniakiem wodorotlenki bizmutu i polonu. Jednak rozdzielenie tych pierwiastków z mieszaniny było trudne. Wielka uczona polska zastosowała w tym celu początkowo frakcjonowane współstrącanie polonu z zasadowym azotanem bizmutu. Zaobserwowała bowiem, że pierwsze frakcje strącającego się $Bi(OH)_2NO_3$ zawierają zwiększoną ilość polonu, wykazywały bowiem większą aktywność. Sposób postępowania przy frakcjonowaniu był następujący:

„Po rozpuszczeniu uprzednim osadu w kwasie azotowym, do roztworu dodaje się wody aż do utworzenia się dostatecznej ilości osadu. Przystępując do tej czynności, należy pamiętać, że czasami osad tworzy się dopiero po upływie pewnego czasu. Ciecz ponad osadem zostaje teraz oddzielona, a osad rozpuszczony w kwasie azotowym. Obie porcje cieczy, otrzymane w powyższy sposób, strąca się ponownie wodą i tak dalej, kolejno. Następnie łączy się razem poszczególne porcje według stopnia ich radioaktywności, i dokłada starań, by posunąć koncentrację jak można najdalej” [15].

Metoda powyższa okazała się bardzo pracochłonna i nie dawała zadowalających wyników separacji. Lepsze wyniki uzyskano stosując metodę próżniowej sublimacji siarczków. Wytrącone siarczki ogrzewano do temperatury $700^\circ C$. W chłodniejszej części aparatury ($250-300^\circ C$) gromadził się czarny osad siarczku polonu o radioaktywności 400-krotnie przewyższającej promieniotwórczość uranu [1,19]. Omówiony przebieg obróbki radiochemicznej rudy w celu wydzielenia polonu przedstawiony jest na rycinie 4.

Frakcje zawierające polon były otrzymywane również w trakcie operacji radiochemicznych prowadzących do wydzielenia radu (Ryc. 2). Pierwiastek ten znajdował się w niewielkich ilościach w roztworach kwasu solnego po traktowaniu nim osadu węglanów, skąd można było go wydzielić w postaci siarczków.



Ryc. 4. Schemat przeróbki rudy uranu w celu wydzielenia polonu, zastosowany przez Marię Skłodowską-Curie (według [1,15])

A flow-sheet of uranium ore processing with the aim to separate polonium, used by Maria Skłodowska-Curie (according to [1,15])

W nieco późniejszym czasie Maria Skłodowska-Curie opracowała metodę wydzielenia polonu z promieniotwórczego ołowiu ^{210}Pb (RaD) będącego produktem ubocznym otrzymywania radu. Metody te opierały się na: wytrącaniu chlorku ołowiu kwasem solnym z roztworu w kwasie azotowym (polon pozostawał w

roztworze), współstrącaniu polonu z osadem wodorotlenku żelaza oraz elektrochemicznym osadzaniu metodą bezprądową polonu na blaszkach srebrnych lub miedzianych [16].

Wielka polska uczona jako pierwsza odkryła charakterystyczne dla tego pierwiastka cechy, a mianowicie dużą lotność przy podgrzewaniu i łatwość samorzutnego wydzielenia się z roztworów kwasu solnego na mniej szlachetnych metalach.

Maria Skłodowska-Curie zapoczątkowała rozwój radiochemii. Wkrótce po pierwszych odkryciach dokonanych przez badaczkę zaczęły pojawiać się doniesienia o odkryciu nowych pierwiastków promieniotwórczych w rudach uranu i toru przy użyciu metod separacji radiochemicznej: w r. 1899 aktynu (André Debierne, Friedrich Giesel), w r. 1900 radonu (^{220}Rn – Ernest Rutherford, ^{222}Rn – Friedrich Dorn), w r. 1917 protaktynu (Otto Hahn, Lise Meitner, Frederick Soddy, John Cranston) [17,18]. W ten sposób do r. 1907 zostało odkrytych 18 naturalnych izotopów promieniotwórczych, 4 dalsze odkryto do r. 1918 [20]. Większości odkryć nowych pierwiastków dokonano w latach 1902–1921 dzięki różnym modyfikacjom schematu przeróbki radiochemicznej rud zawierających pierwiastki promieniotwórcze, opracowanego przez Marię Skłodowską-Curie. Modyfikacje wprowadzano głównie na etapie przeprowadzania składników rudy do roztworu. Stosowane w tym celu procedury można podzielić na 3 grupy zależnie od użytych odczynników [17]:

1. ługowanie rudy uranowej kwasem siarkowym, azotowym lub solnym;
2. ługowanie rudy alkaliami, a następnie kwasami (np. roztworem Na_2CO_3 , potem rozcieńczonym HCl lub HNO_3 ; roztworem NaOH i rozcieńczonym H_2SO_4);
3. stapianie rudy z NaCl i NaOH ; z NaHSO_4 lub z CaCO_3 i CaCl_2 .

Wprowadzono również zmianę w etapie przeprowadzania surowych siarczanów w chlorki. Aby uniknąć pracochłonnego gotowania z Na_2CO_3 , zredukowano siarczany do siarczków i rozpuszczano je w HCl [17].

3. SEPARACJA RADIOCHEMICZNA I OZNACZANIE RADU I POLONU OBECNIE

Obecnie do jednoznacznej identyfikacji radioaktywnego izotopu wystarcza spektrometryczny pomiar jego promieniowania, a więc określenie rodzaju promieniowania i jego energii. Każdy izotop radioaktywny emituje bowiem pewien rodzaj promieniowania o charakterystycznym rozkładzie energetycznym i intensywnościach promieniowania. Spośród czterech naturalnych radioizotopów radu, będących głównie emiterami cząstek alfa (^{223}Ra , ^{224}Ra i ^{226}Ra) i promieniowania

beta (^{228}Ra), największe znaczenie ma izotop ^{226}Ra [21]. Należy on do szeregu uranowo-radowego i, ze względu na niską wartość aktywności właściwej, stanowi prawie całkowicie masę radu zawartego w przyrodzie. Rodzaj i energie promieniowania izotopów szeregu uranowo-radowego, którego izotopem macierzystym jest ^{238}U , są przedstawione w Aneksie III.

Dokładny pomiar emitowanego promieniowania wymaga odpowiednich detektorów. Maria Skłodowska-Curie do pomiarów promieniowania wykorzystywała powietrzną komorę jonizacyjną własnej produkcji (opisaną we Wstępie niniejszego artykułu). Dopiero w r. 1914 wynaleziono spintaryskop, urządzenie do ilościowego określania aktywności preparatów alfa-promieniotwórczych, wykorzystujące zjawisko scyntytacji w kryształach ZnS [22]. Natomiast pierwszy licznik oparty na zjawisku jonizacji gazu, dziś w powszechnym użyciu, został skonstruowany przez Hansa Geigera i Wilhelma Müllera dopiero w roku 1928 [22]. Wykorzystujące zjawisko scyntytacji urządzenia, które umożliwiały pomiary spektrometryczne, zostały zbudowane i udoskonalane w latach 1944–1949. Początkowo jako detektora do rejestracji silnie jonizujących cząstek alfa używano kryształów ZnS , a powstające scyntytlacje przekształcano w impuls elektryczny i wzmacniano przy pomocy fotopowielacza, tj. wzmacniającej lampy elektronowej. Powstające w antracenie, a wywołane promieniowaniem elektronów scyntytlacje odkrył Hartmut Kallman w r. 1945 [22]. Umożliwiło to prowadzenie spektrometrycznych pomiarów promieniowania beta. W roku 1949 zbudowano pierwszy licznik wykorzystujący zjawisko scyntytacji pojawiające się w cieczach organicznych. Również w 1949 r. Robert Hofstadter wykrył powstawanie scyntytacji w wyniku oddziaływania promieniowania gamma z kryształem NaI aktywowanym talem. W ten sposób został zbudowany licznik promieniowania o wydajności pomiaru od kilku do kilkunastu razy przewyższającej wydajność zliczania licznika Geigera-Müllera (licznika G–M). Dodatkową zaletą tego licznika jest możliwość zastosowania go do pomiarów spektrometrycznych ze względu na proporcjonalność wielkości impulsu do energii promieniowania przekazanej detektorowi. Przez prawie 20 lat liczniki te były powszechnie stosowane do analizy promieniowania [22].

Od roku 1962 do pomiarów promieniowania gamma została użyta dioda półprzewodnikowa z germanu domieszkowanego litem. Zastosowano ją do pomiarów promieniowania gamma. Był to pierwszy licznik półprzewodnikowy. Jednak dopiero w połowie lat '70 pojawiła się możliwość otrzymywania bardzo czystych kryształów germanu o odpowiednich rozmiarach (warunkujących odpowiednio wysoką wydajność detekcji). Detektory scyntytlacyjne w spektrometrach zostały wówczas wyparte przez liczniki germanowe (*HPGe – High Purity Germanium*).

Pomimo stosunkowo małej wydajności (zależnej od geometrii pomiaru) charakteryzują się one dużo lepszą rozdzielczością energetyczną.

Obecnie laboratoria pomiarowe dysponują również udoskonalonymi licznikami wykorzystującymi ciekły scyntylator (*LSC – Liquid Scintillation Counter*), szczególnie przydatnymi do pomiarów izotopów o niskich energiach promieniowania beta, umożliwiającymi również pomiar promieniowania alfa ze 100% wydajnością. Liczniki te wyposażone są często w układy elektroniczne do redukcji tła pomiarowego, a także pomiaru promieniowania alfa i beta w tej samej próbce [23–28].

Spektrometryczny pomiar promieniowania alfa umożliwiają dzisiaj również półprzewodnikowe detektory krzemowe działające na zasadzie diody, otrzymywane techniką implantacji jonów i o pasywowanej powierzchni stanowiącej okienko detektora. Detektory te charakteryzują się małymi szumami (prądem upływu o niewielkiej wartości), dużą wydajnością oraz bardzo małymi stratami promieniowania w okienku [29,30].

W tabeli 1 przedstawiono następujące parametry stosowanych obecnie typowych detektorów promieniowania jądowego: wydajność zliczania; rozdzielczość energetyczną; tło występujące przy pomiarach laboratoryjnych.

Tab. 1. Parametry pomiarowe typowych detektorów promieniowania oraz granica oznaczalności (LLD) oszacowana na podstawie równania Currie [31]

Counting parameters of typical radiation detectors and lower limit of detection LLD, according to Currie [31]

Detektor	Rodzaj promieniowania	Wydajność, w [%]	Rozdzielczość, w [keV]	LLD, w [cps]*	Średnie tło w [cpm]**
G-M	β	1–30	–	1,9–2,3	10–15
	γ	~1	–		
NaI (Tl)	γ	5–30	10–60	6,0–15	100–600
	β	do 100	–		
LSC	β	30–100	–	1,9–4,7	10–60
	α	~100	250–500	0,06–1,3	0,01–5
HPGe	γ	1–10	0,5–3	1,9–6,0	10–100
Si (Li)	α	20–60	15–30	0,02–0,06	0,001–0,01

* – cps = impuls na sekundę

** – cpm = impuls na minutę

Współczesne przyrządy pomiarowe umożliwiają pomiar śladowych ilości substancji promieniotwórczych (ilość ta zależy od aktywności właściwej danego

radioizotopu). Pierwiastki promieniotwórcze występujące w dużym rozproszeniu przed pomiarem powinny być zatężane metodą separacji radiochemicznej.

OZNACZANIE RADU

Zawartość radu można obecnie określać przez pomiar bezpośredni metodą gamma-spektrometryczną, przez pomiar promieniowania alfa metodą spektrometryczną, a także z użyciem licznika z ciekłym scyntylatorem. Biorąc pod uwagę specyficzną właściwość radu – emisję gazowego radonu, również promieniowanie alfa tego gazu może być wykorzystane do określania stężenia radu. W większości metod pomiarowych wymagana jest obróbka radiochemiczna próbek w celu zatężenia bądź wydzielenia radu w postaci czystej i w ilości umożliwiającej pomiar. Ilości te wagowo są bardzo małe. Przyjmując, że aktywność właściwa ^{226}Ra wynosi $3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq/g}$ [21], a granica oznaczalności – zależnie od zastosowanej metody pomiarowej – 0,1–10 Bq na próbkę, to ilości wydzielonego radu niezbędne do pomiaru wyniosą $2,7 \cdot 10^{-12}$ – $2,7 \cdot 10^{-10}$ g.

OZNACZANIE RADU ^{226}Ra METODĄ SPEKTROMETRII GAMMA

Izotop ^{226}Ra emituje z niewielką intensywnością (3,3%) promieniowanie gamma o energii 186,1 keV. Promieniowanie to może być wykorzystane do bezpośredniego oznaczania tego izotopu. Niestety, dokładność pomiaru nie jest zbyt wysoka ze względu na bliskość występowania linii promieniowania gamma ^{235}U o energii 185,7 keV (intensywność 53%). Zaletą takiego pomiaru jest jego szybkość. Przygotowanie próbki ogranicza się do odpowiedniego rozdrobnienia materiału i jego homogenizacji.

Metodą spektrometrii gamma można mierzyć również promieniowanie produktów rozpadu ^{226}Ra . Kolejne produkty rozpadu radu charakteryzują się krótkimi czasami półtrwania (Aneks III), więc równowaga promieniotwórcza ustala się stosunkowo szybko: po około 11 dniach aktywność nagromadzonego radonu ^{222}Rn równa jest 87,5% aktywności radu ^{226}Ra , a po 23 dniach wynosi już 98,4%. Natomiast równowaga pomiędzy gazowym radonem ^{222}Rn i jego produktami rozpadu ustala się w czasie 2–3 godzin. Do pomiaru można wykorzystywać linie promieniowania gamma izotopów ^{214}Pb i ^{214}Bi o dużej intensywności [32]. Stosowanie tej metody wymaga odczekania określonego czasu na ustalenie się równowagi promieniotwórczej. Ze względu na to, że powstający radon może opuścić ośrodek, należy stosować gazoszczelne naczynia pomiarowe lub też ustabilizować próbkę przez jej utwardzenie polimeryzującą żywicą [33]. Tą metodą mierzone były zawartości ^{226}Ra w zebranych na filtrze pyłach zawartych w powietrzu oraz w po-

wierzchniowej warstwie gleby pobranej w pobliżu elektrowni węglowych [34], a także w osadach dennych [33].

Jeśli rad występuje w większym rozproszeniu (próbki wody, moczu), to pomiar spektrometryczny musi być poprzedzony wstępnym zateżeniem polegającym na współstrącaniu radu z fosforanem wapniowym, rozpuszczaniem otrzymanego osadu w kwasie i kolejnym jego współstrącaniem z BaSO_4 . Z wytrąconego osadu usuwa się substancje organiczne metodą spopielania, a krzemionkę poprzez traktowanie osadu kwasem fluorowodorowym. Oczyszczony w ten sposób osad rozpuszcza się w alkalicznym roztworze EDTA (kwasu etylenodiaminotetraoctowego) i ponownie wytrąca BaSO_4 , który, po ustaleniu się odpowiedniej równowagi promieniotwórczej poddaje się pomiarowi promieniowania gamma [35].

Bezpośredni pomiar promieniowania gamma radu ^{226}Ra przy użyciu scyntylatora NaI (Tl) (w naczyniu typu Marinelli o objętości 1 dm^3) umożliwi oznaczenie zawartości tego izotopu w wodzie, jeśli jego stężenie przewyższa $1,75\text{ Bq/dm}^3$ [38], a także w powietrzu – $7 \cdot 10^{-4}\text{ mBq/m}^3$ (granica oznaczalności LLD = $0,01\text{ Bq/g}$ pyłu osadzonego na filtrze) [34]. Granica wykrywalności radu ^{226}Ra przy pomiarze z użyciem wstępnej separacji metodą współstrącania wynosi w przypadku wody ok. $0,7\text{ Bq/dm}^3$, natomiast gleby i kości $0,3\text{--}0,7\text{ Bq/kg}$ [35].

OZNACZANIE RADU ^{226}Ra METODĄ EMANACYJNĄ ORAZ Z UŻYCIEM CIEKLEGO SCYNTYLATORA

Metoda emanacyjna polega na wydzieleniu gazowego radonu z próbki, która osiągnęła odpowiednią równowagę promieniotwórczą pomiędzy ^{226}Ra i ^{222}Rn , a także pomiarze aktywności radonu wraz z produktami jego rozpadu. Metoda emanacyjna była do niedawna najczęściej stosowaną metodą określania zawartości radu ^{226}Ra [32]. Wymaga ona jednak odpowiedniej aparatury próżniowo-ciśnieniowej wymuszającej przepływ gazu. Roztwór zawierający rad umieszcza się w szklanej płuczce, usuwa nagromadzony wcześniej radon przepuszczając gaz obojętny (np. He, Ar czy mieszaniny $15\% \text{ H}_2 + 85\% \text{ N}_2$ lub $90\% \text{ Ar} + 10\% \text{ CH}_4$), zamyka szczelnie i pozostawia na 15–30 dni w celu ustalenia się równowagi promieniotwórczej. Po tym czasie nagromadzony radon ^{222}Rn wyflukuje się za pomocą gazu nośnego, zbierając go w odpowiedniej części instalacji. Następnie radon oddziela się od gazu nośnego poprzez wymrażanie ciekłym azotem (temperatura wrzenia radonu wynosi -62°C [60]). Ponowne ogrzanie do temperatury pokojowej umożliwi przedostanie się gazu do naczynka pomiarowego [36]. Po około 3–4 godzinach, gdy ustali się równowaga promieniotwórcza pomiędzy radonem a produktami jego rozpadu, próbkę poddaje się pomiarowi radioaktywności. Pomiar ten prowadzi się najczęściej za pomocą tzw. scyntylacyjnego naczynka

Lucasa [37]. Jest to naczynie, zwykle o objętości 150–250 cm³, o ściankach pokrytych scyntylatorem ZnS (Ag) i przezroczystym dnie, przenoszącym scyntylację do fotopowielacza [32,36].

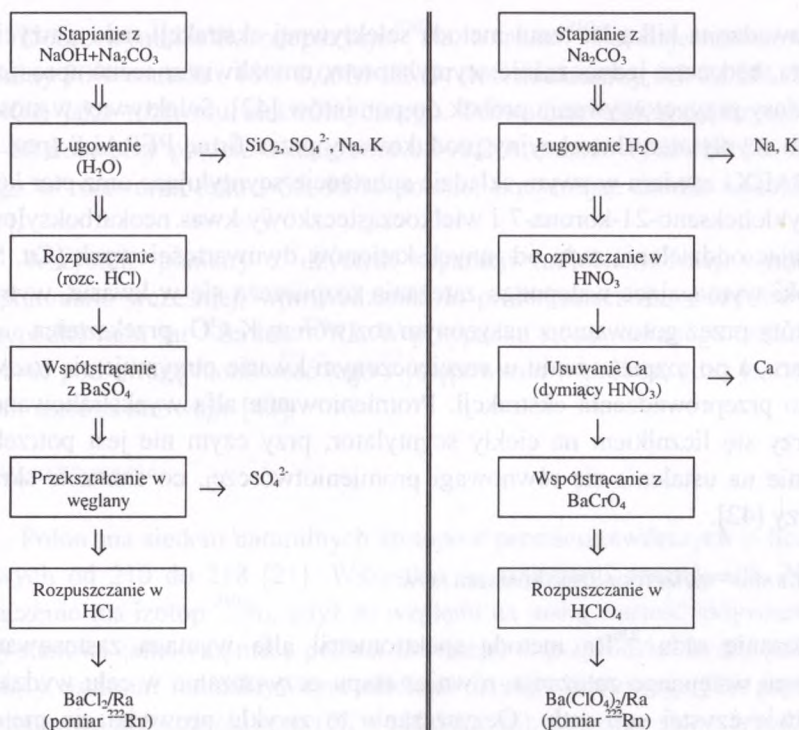
W przypadku pomiaru zawartości radu ²²⁶Ra w wodzie granica oznaczalności tą metodą wynosi ok. 0,02Bq/dm³ [38]. Aktywność wydzielonego radonu ²²²Rn można mierzyć również licznikami gazowymi wewnętrznego napełniania (komora jonizacyjna, licznik proporcjonalny) [32].

Odmianę metody emanacyjnej stanowi pomiar ²²²Rn bez wydzielania go z roztworu w formie gazowej. Wykorzystuje się w niej różnice w rozpuszczalności radonu w rozpuszczalnikach organicznych i w wodzie (np. rozpuszczalność ²²²Rn w toluenie jest ok. 50 razy większa niż w wodzie). W prostej wersji urządzenia pomiarowego radon wypłukiwany jest z wody gazem nośnym i kierowany do naczynia z toluenem umieszczonym bezpośrednio na fotopowielaczu. Po 3 godzinach ustala się równowaga promieniotwórcza i zawartość radonu ²²²Rn jest określana na podstawie pomiaru promieniowania alfa ²¹⁴Po. Specjalny układ elektroniczny eliminuje promieniowanie beta pochodzące od kolejnych izotopów – produktów rozpadu ²¹⁴Po. Uzyskuje się w ten sposób zmniejszenie tła pomiarowego do wartości 0,02cpm [39].

W podobny sposób można oznaczać rad ²²⁶Ra zawarty w wodzie używając licznika z ciekłym scyntylatorem. Do standardowego naczynka scyntylacyjnego wprowadza się równe objętości próbki wodnej i nie mieszającego się z wodą scyntylatora. Po 30 dniach ustala się równowaga promieniotwórcza i większość wytworzonego radonu ²²²Rn przechodzi do fazy organicznej. Pomiar LSC umożliwia określenie stężenia radu ²²⁶Ra w wodzie powyżej wartości 0,2Bq/dm³, przy wydajności 25–35 % (zależnie od materiału naczynka) [40].

Omawiana metoda emanacyjna wymaga zwykle wstępnego przygotowania próbki tak, abyśmy mogli otrzymać roztwór zawierający sole radu z niewielką ilością zanieczyszczeń. Również próbki wodne wymagają często zateżenia. W celu wstępnego przygotowania próbek można stosować metody omówione w rozdziale dotyczącym pomiarów gamma-spektrometrycznych. Otrzymany w wyniku separacji radu osad BaSO₄ poddawany jest rozpuszczaniu w HClO₄ lub w alkalicznym roztworze EDTA, w którym po ustaleniu równowagi mierzy się aktywność wydzielonego gazowego radonu [35].

W przypadku analizy rud i trudno rozpuszczalnych minerałów można stosować stapianie z Na₂CO₃ i oczyszczanie przez kolejne współstrącanie z BaSO₄ lub BaCrO₄. Na rycinie 5 przedstawiono dwa przykładowe schematy wydzielania radu ²²⁶Ra z minerałów i rud w celu dokonania pomiaru jego radioaktywności metodą emanacyjną [4, 35].



Ryc. 5. Schematy separacji ^{226}Ra z rudy w celu oznaczenia jego zawartości metodą emanacyjną, po lewej według [4], po prawej według [35]. Oznaczenie: \Downarrow – osad; \downarrow – roztwór
 Flow sheets of uranium ore processing to determine of ^{226}Ra with an emanation method according to [4] (left), and to [35] (right). Denotation: \Downarrow – precipitate; \downarrow – solution

Stosowanie obróbki radiochemicznej próbek wymaga znajomości wydajności procesu separacji radu od baru. W tym celu do próbki przed pomiarem wprowadza się nie występujący w niej izotop, znacznik. W przypadku radu najczęściej stosujemy izotop ^{133}Ba , emitujący m.in. promieniowanie gamma, przeprowadzając oddzielny pomiar spektrometryczny. Jedną z metod oznaczania radu w wodzie, żywności i osadach dennych wykorzystuje jednoczesny pomiar metodą LSC aktywności nagromadzonego radonu ^{222}Rn i niskoenergetycznych elektronów emitowanych przez ^{133}Ba . Przygotowanie próbki do pomiaru obejmuje ługowanie kwasem, współstrącanie z PbSO_4 , a po rozpuszczeniu osadu w alkalicznym roztworze EDTA, wytrącenie BaSO_4 (w roztworze pozostają wtedy U, Th i Fe). Osad ten ponownie rozpuszcza się w EDTA. Po dodaniu scyntylatora do próbki należy odczekać 30 dni, a potem poddać próbkę pomiarowi metodą LSC [41].

Wprowadzona kilka lat temu metoda selektywnej ekstrakcji radu z użyciem ekstrahenta, będącego jednocześnie scyntylatorem, umożliwia znaczne uproszczenie procedury przygotowywania próbek do pomiarów [42]. Selektyny w stosunku do radu scyntylator ekstrakcyjny produkowany przez firmę PERALS (pod nazwą RADAEX) zawiera w swym składzie substancje scyntylujące oraz eter koronowy dicykloheksano-21-korona-7 i wielkocząsteczkowy kwas neokarboksylowy, umożliwiając oddzielenie radu od innych kationów dwuwartościowych (Ca, Sr i Ba). Próbkę wymagającą wstępnego zateżenia rozpuszcza się w kwasie, wytrąca BaSO_4 , który przez gotowanie z nasyconym roztworem K_2CO_3 przekształca się w węglan baru, a po rozpuszczeniu w rozcieńczonym kwasie otrzymuje się roztwór gotowy do przeprowadzenia ekstrakcji. Promieniowanie alfa wyekstrahowanego radu mierzy się licznikiem na ciekły scyntylator, przy czym nie jest potrzebne oczekiwanie na ustalenie się równowagi promieniotwórczej, co znacznie skraca czas analizy [42].

OZNACZANIE RADU ^{226}Ra METODĄ SPEKTROMETRII ALFA

Oznaczanie radu ^{226}Ra metodą spektrometrii alfa wymaga zastosowania, oprócz etapu wstępnego zateżenia, również etapu oczyszczania w celu wydzielenia możliwie czystej soli radu. Oczyszczanie to zwykle prowadzi się metodą chromatografii jonowymiennej. Roztwór zawierający głównie Ba i Ra wprowadza się na kolumnę z kationitem (zwykle Dowex 50W-X8 lub AG 50W-X8). Przemywanie żywicy 1,5M roztworem HCl usuwa większość jonów baru, a zasorbowany Ra eluuje się bardziej stężonym, zwykle 6M, HCl [43–45].

Ważnym etapem jest wydzielenie oczyszczonego radu w formie nadającej się do pomiaru metodą spektrometryczną. Stosuje się w tym celu elektrodepozycję radu na krążku stalowym z roztworu 0,17M szczawianu amonowego zakwaszonego do pH 2,6 przy pomocy HNO_3 lub HCl. Elektrolizę prowadzi się przez 1 godzinę, stosując stały prąd o natężeniu 0,6A. Najbardziej trwałe pokrycia otrzymuje się dodając do elektrolizowanego roztworu 0,4mg platyny [43,44]. Zawartość baru w próbce poddawanej elektrodepozycji ma wyraźny wpływ na wydajność osadzania, jego ilość nie powinna przekraczać 0,05mg. Dlatego też w jednej z metod zastąpiono elektrolityczne osadzanie radu współstrącaniem go z niewielką ilością osadu BaSO_4 . Z próbki roztworu wodnego wytrącono Ba i Ra z osadem PbSO_4 , który następnie rozpuszczono w alkalicznym roztworze DTPA (kwasu dietylenotriaminopentaoctowego). Z roztworu tego wytrącono BaSO_4 , przeniesiono osad na podkładkę stalową i wysuszono otrzymując źródło do pomiaru promieniowania alfa [46].

Dobre wyniki elektrodepozycji ^{226}Ra , a także ^{210}Po , daje zastosowanie mieszaniny 90% etanolu i 10% 0,05M HNO_3 (lub mieszaniny 2:1 0,05M HCl i 0,1M HNO_3) jako roztworu elektrolitycznego. Prowadząc elektrodepozycję w czasie 30–60 min, przy prądzie o natężeniu 0,1–0,2 A można wydzielić 70–90 % obecnego w roztworze radu i 55–95 % polonu, otrzymując źródła wysokiej jakości [47].

Wszystkie pomiary z użyciem separacji radiochemicznej wymagają, jak wspomniano wcześniej, wprowadzania do próbki znacznika odzysku, którym w przypadku radu są ^{133}Ba lub ^{224}Ra . W przypadku stosowania tego ostatniego należy brać pod uwagę możliwość jego występowania w próbce, gdyż jest on składnikiem szeregu torowego [43].

OZNACZANIE POLONU

Polon ma siedem naturalnych izotopów promieniotwórczych o liczbach masowych od 210 do 218 [21]. Wszystkie są emiterami cząstek alfa. Największe znaczenie ma izotop ^{210}Po , gdyż ze względu na niską wartość aktywności właściwej stanowi całkowitą masę polonu zawartego w przyrodzie. Izotop polonu ^{210}Po , będący ostatnim radioaktywnym członem szeregu uranowego jest pierwiastkiem stosunkowo krótkożyciowym ($T_{1/2} = 138,38$ dnia), a tworzy się w wyniku kolejnego rozpadu długożyciowego ^{210}Pb (Aneks III).

Pomiar aktywności izotopu ^{210}Po jest stosunkowo łatwy, pomijając konieczność separacji radiochemicznej, której uciążliwość i pracochłonność zależy od rodzaju próbki. Ważną cechą polonu znacznie ułatwiającą jego wydzielenie, jest stwierdzona już przez Marię Skłodowską-Curie łatwość spontanicznego wydzielenia się polonu na mniej szlachetnych metalach, takich jak Ag , Cu , Ni .

Poprzez pomiar zawartości ^{210}Po w próbkach środowiskowych można oznaczyć zawartość ^{210}Pb . Bezpośredni pomiar aktywności ^{210}Pb jest trudny do wykonania ze względu na niską energię emitowanych cząstek beta. W praktyce aktywność ^{210}Pb wyznacza się pośrednio przez pomiar równowagowej aktywności ^{210}Po , powstałego z ^{210}Pb w próbce, z której usunięto polon. Izotop ^{210}Pb jest często stosowany jako wskaźnik szybkości sedymentacji osadów dennych mórz i oceanów [48,49]. Jego stężenie w rdzeniach osadów dennych maleje z głębokością zalegania warstw osadowych, gdyż w warunkach wiekowej równowagi promieniotwórczej aktywność ^{210}Pb zależy od aktywności ^{226}Ra . W osadach odizolowanych od wpływów zewnętrznych równowagowa aktywność ^{210}Pb (*supported lead*) ustala się po ok. 200 latach. W osadach, które powstały ze środowiska sedymentacyjnego później, występuje zwykle nadmiar ^{210}Pb (*excess lead*) w stosunku do zawartego w

osadach ^{226}Ra . Ten nadmiar pochodzi z ^{222}Rn zawartego w atmosferze i wodzie. Pomiar stosunku ponadrownowagowej aktywności ^{210}Pb w sąsiadujących warstwach osadu dennego umożliwia obliczenie szybkości, z jaką one powstawały. Natomiast aktywność ^{210}Pb na dowolnej głębokości rdzenia osadu w stosunku do jego aktywności w warstwie powierzchniowej jest miarą wieku bezwzględnego, który można określić w latach [50,51].

OZNACZANIE POLONU ^{210}Po METODĄ SPEKTROMETRII ALFA

Przygotowanie próbek do oznaczania polonu metodą spektrometrii alfa polega na wydzieleniu go na płytce. Na ogół dobre wyniki daje spontaniczna depozycja Po z roztworów 0,1M kwasu solnego na dysku niklowym. Warunki osadzania to silne mieszanie i temperatura 80–85 °C, czas wydzielania – zwykle 1 godzina. Do roztworu dodaje się też ok. 0,2% kwasu askorbinowego w celu redukcji żelaza. W takich warunkach na niklu osadza się ok. 80% ^{210}Po zawartego w roztworze, a także dodatkowo ok. 80% ^{210}Bi (nie przeszkadza w pomiarze, ponieważ emituje promieniowanie beta) i niewielka ilość, ok. 10% ^{210}Pb [52]. W celu zwiększenia uzysku osadzanego polonu można wydłużyć czas prowadzenia depozycji do 4h [35]. Badania dowiodły, że najlepsze efekty ilościowego współstrącania polonu z wód naturalnych (wody opadowe, jeziorne, rzeczne i morskie) daje zastosowanie jako tzw. matrycy dwutlenku manganu [49, 53]. Do oznaczania polonu w próbkach środowiskowych (wody naturalne, materiał biologiczny, gleba i osady dennie), po uprzedniej ich mineralizacji, wykorzystuje się jego zdolność do samorzutnego, bezprądowego, elektrolitycznego osadzania na folii srebrnej [54]. W roztworze 0,5M kwasu solnego, dzięki tworzeniu kompleksowego jonu AgCl_2^- potencjał srebra obniża się do wartości 0,22V, co umożliwia wydzielanie się polonu na metalicznym srebrze [55]. Elektroosadzanie prowadzi się w temperaturze 90°C przez 4 godziny, przy intensywnym mieszanii. W tych warunkach na srebrze osadza się ponad 95% polonu zawartego w roztworze. Granica oznaczalności ^{210}Po wynosi około 0,3mBq [56]. Przy oznaczaniu polonu w wodach i glebie wystarczy przeprowadzić wstępne zateżanie polonu przez współstrącanie z siarczkiem ołowiu, który następnie rozpuszcza się w kwasie solnym. Granica wykrywalności ^{210}Po wynosi w przypadku wody 0,5mBq/dm³, a gleby 0,13Bq/kg [35].

Jako znacznika wydajności radiochemicznej stosuje się zwykle izotopy: ^{208}Po ($T_{1/2} = 2,898$ roku, $E_\alpha = 5,116\text{MeV}$) lub ^{209}Po ($T_{1/2} = 102,5$ lat, $E_\alpha = 4,880\text{MeV}$) [21]. W niektórych procedurach polon osadzany jest na płytce srebrnej z gorących (ok. 70°C) roztworów azotanu amonowego z dodatkiem hydroksyloaminy. Depozycję prowadzi się przez 16h. W ten sposób oznaczany był polon w fosfogipsach i ru-

dach fosforanowych. Materiały te poddawano mineralizacji przy pomocy stężonych kwasów HNO_3 i HF w podwyższonej temperaturze i ciśnieniu, zobojętniano amoniakiem i prowadzono depozycję polonu. W procedurach tych osiągnięto granicę oznaczalności na poziomie 3Bq/kg [57].

Polon zawarty w wodzie z opadów atmosferycznych i w pyłach zatrzymywanych na filtrach był oznaczany przez depozycję na srebrze z roztworów kwasu solnego. Przygotowanie próbek natomiast polegało na ługowaniu kwasem azotowym i współstrącaniu z CaCO_3 [58].

OZNACZANIE POLONU ^{210}Po Z UŻYCIEM CIEKLEGO SCYNTYLATORA

Znaczne skrócenie czasu analizy radiochemicznej można osiągnąć stosując scyntylatory ekstrakcyjne [42,51]. Jeśli oznaczany izotop znajduje się w roztworze, to procedura z użyciem scyntylatorów ekstrakcyjnych wymaga usunięcia kwasów innych niż fosforowy przez odparowanie próbki z H_3PO_4 . Po ponownym rozpuszczeniu pozostałości w $7,5\text{M}$ H_3PO_4 i $0,1\text{M}$ HCl prowadzi się ekstrakcję z użyciem scyntylatora ekstrakcyjnego POLEX (firmy PERALS) zawierającego tlenki fosfinowe jako selektywne ekstrahenty polonu [24,42]. Pomiaru promieniowania alfa fazy organicznej dokonuje się metodą LSC.

W przypadku gleb i osadów dennych pierwszym etapem analizy musi być mineralizacja w celu przeprowadzenia polonu w formę rozpuszczalną. Ze względu na dużą lotność związków polonu nie można stosować mineralizacji próbek na sucho (spopielenie w temperaturze ok. 500°C). Próbkę powinna więc być wysuszona w temperaturze 80°C i mineralizowana na gorąco przy pomocy stężonych kwasów (HNO_3 , HF , HCl) z dodatkiem 30% H_2O_2 [51]. Do otrzymanego roztworu dodaje się stężony H_3PO_4 w celu skompleksowania jonów żelaza. Z końcowego roztworu zawierającego $7,5\text{M}$ H_3PO_4 i $0,01\text{M}$ HCl (wzrost stężenia HCl powoduje zwiększenie współczynnika podziału uranu na fazę organiczną i wodną [42]) prowadzi się ekstrakcję scyntylatorem ekstrakcyjnym POLEX [51].

Pomiaru aktywności alfa polonu ^{210}Po możemy dokonać używając standardowych ciekłych scyntylatorów przy zastosowaniu metody ekstrakcji cieczowej. Z roztworu polonu w 1M HCl ekstrahuje się go z użyciem TOPO ($0,1\text{M}$ roztwór tlenku trioktylofosfiny w toluenie). Do fazy organicznej przechodzi polon i bizmut, a ołów pozostaje w roztworze [44]. Procedurę tę zastosowano do oznaczania polonu w próbkach igieł sosnowych, które mineralizowano przez gotowanie z HNO_3 i HClO_4 . Po wprowadzeniu nośników Pb i Bi z roztworu wytrącano wodorotlenki, a po ich rozpuszczeniu w HNO_3 polon współstrącano z osadem BiOCl (który wytrącano $0,1\text{M}$ HCl). W ten sposób 96–97% jonów ołowiu pozostawało w

roztworze. Wytrącony osad po rozpuszczeniu poddawano dwukrotnie ekstrakcji roztworem TOPO w toluenie, a następnie fazę organiczną łączono ze scyntylatorem. Pomiar metodą LSC (w specjalnym naczynku o objętości 100cm³) umożliwił jednoczesne określenie aktywności ²¹⁰Po, jak i jego prekursora w szeregu uranowym ²¹⁰Bi, który emituje promieniowanie beta [44].

Do analizy zawartości ²¹⁰Po (oraz będących z nim w równowadze ²¹⁰Bi i ²¹⁰Pb) w pyłach atmosferycznych zebranych na filtrach celulozowych zastosowano pomiar LSC z użyciem handlowego scyntylatora (UltimaGold XR firmy Packard). Filtr z zawartym pyłem poddano mineralizacji przy użyciu mieszaniny HNO₃, HF i HClO₄ przez 16h w temperaturze 150⁰C, a po odparowaniu roztworu do sucha pozostałość rozpuszczono w małej objętości 0,01M EDTA. Roztwór ten łączono bezpośrednio ze scyntylatorem w stosunku 1:2. Na podstawie otrzymanego widma określono zawartość ²¹⁰Pb (niskoenergetyczne promieniowanie beta), ²¹⁰Bi (wysokoenergetyczne promieniowanie beta) i ²¹⁰Po (promieniowanie alfa) [59].

4. PODSUMOWANIE

Oprócz właściwości chemicznych i fizycznych polonu i radu stwierdzonych przez Marię Skłodowską-Curie znamy dziś nowe parametry tych pierwiastków, takie jak szczegółowa charakterystyka promieniowania, oddziaływanie z różnymi odczynnikami, współczynniki podziału przy ekstrakcji cieczowej. Również obecne procedury separacji i metody pomiaru promieniowania polonu i radu wykorzystują odkryte przez Marię Skłodowską-Curie specyficzne właściwości tych pierwiastków (np. emisję radonu ²²²Rn z próbek zawierających rad ²²⁶Ra, dużą lotność związków polonu czy łatwość spontanicznej depozycji polonu z roztworów). Od czasu odkrycia obu pierwiastków największe zmiany zaszły w metodach pomiarowych promieniowania jądowego. Każda metoda pomiarowa wymaga odpowiedniego przygotowania próbek – określonej procedury radiochemicznej. Każdy typ próbki (np. woda, gleba, osady denne, pyły na filtrach, kości) wymaga zastosowania innego sposobu przeprowadzenia oznaczanych izotopów do roztworu. W związku z tym liczba różnych modyfikacji znanych procedur separacji radiochemicznej jest bardzo duża i wciąż się zwiększa. Celem opracowywania nowych schematów radiochemicznego wydzielenia tych pierwiastków jest zwiększenie selektywności rozdziału badanych izotopów i skrócenie czasu ich obróbki radiochemicznej, zmniejszenie zużycia odczynników chemicznych, obniżenie kosztów poszczególnych analiz, a także wykorzystanie tych samych próbek do oznaczeń możliwie dużej liczby radionuklidów.

PODZIĘKOWANIE

Panu Docentowi dr. hab. Bogdanowi Skwarcowi z Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie pragnę podziękować za cenne, szczegółowe uwagi i poprawki wniesione do niniejszego artykułu.

LITERATURA

- [1] P. Curie, Mme P. Curie: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 127 (1898) 175–178 (lub: *Prace Marii Skłodowskiej-Curie*, PWN, Warszawa 1954, potem w skrócie: *Prace*, s. 46–48).
- [2] M. Skłodowska-Curie: *Światło*, 1 (1898) 54 (lub: *Prace*, s. 49–56).
- [3] P. Curie, Mme P. Curie, G. Bémont: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 127 (1898) 1215–1217 (lub: *Prace*, s. 57–59).
- [4] A. A. Niesmiejanow: *Radiochemia*, PWN, Warszawa 1975.
- [5] A. Polański: *Geochemia izotopów*, Wyd. Geol., Warszawa 1961.
- [6] H. Becquerel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 122 (1896) 420–421.
- [7] H. Becquerel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 122 (1896) 501–503.
- [8] H. Becquerel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 122 (1896) 559–564.
- [9] H. Becquerel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 122 (1896) 689–694.
- [10] H. Becquerel: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 122 (1896) 1086–1088.
- [11] Mme Skłodowska-Curie: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 126 (1898) 1101–1103 (lub: *Prace*, s. 43–45).
- [12] G. Choppin, J. Liljenzin, J. Rydberg: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford 1995.
- [13] J. Curie, P. Curie: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 91 (1880) 294–295.
- [14] J. Curie, P. Curie: *C. R. Acad. Sci. Paris*, 91 (1880) 383–386.
- [15] Mme Skłodowska-Curie, *Recherches sur les substances radioactives, Thèses*, Faculté des Sciences de Paris, Gauthier-Villars, Paris 1903, *Ann. Chimie et de Physique*, 99–104, 145–203 i 289–326 (1903). Tekst polski pt.: „Badania ciał radioaktywnych” został ogłoszony w tygodniku *Chemik Polski* (1904) (tom 4) na stronach: 141–153, 161–166, 181–190, 201–209, 221–235 i 241–249; także: *Prace*, s. 139–239 i 241–307).
- [16] M. Skłodowska-Curie: *Promieniotwórczość*, PWN, Warszawa 1953 (przekład Ludwika Wertensteina z uzupełnieniem Andrzeja Sołtana oryginału: *Radioactivité*, Hermann et Cie, Paris 1935).
- [17] J. W. Mellor: *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*, vol. IV, Longmans, Green and Co., London 1957.
- [18] W. Mizerski: *Tablice chemiczne*, Adamantan, Warszawa 1997.
- [19] M. Skłodowska-Curie: *Rev. Gen. Sci. Pur. Appl.*, 10 (1899) 41–50 (lub: *Prace*, s. 60–76).
- [20] A. Renoux: *Pollution Atmosphérique*, Avril-Juin (1996) 59–73.
- [21] E. Browne, R. B. Firestone: *Table of Radioisotopes*, V. S. Shirley (Ed.), J. Wiley & Sons, New York 1986.

- [22] P. Theodórsson: *Measurement of Weak Radioactivity*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore 1996.
- [23] Ch. Dodson: *Alpha/beta Discrimination on Liquid Scintillation Counters*, Beckman Instruments, Inc., Fullerton 1991.
- [24] *PERALS® Application Note*, Ordela, Inc., Oak Ridge 1992, materiały reklamowe.
- [25] D. M. Kopp, M. K. Kopp: *New Instrument for Better PERALS® Spectrometry*, ANS Annual Meeting, Nashville 1990, Ordela Inc.
- [26] *Tri-Carb® Liquid Scintillation Analyzers*, Packard Instrument Company (Canberra Industries), Meriden 1992, materiały reklamowe.
- [27] *LS 6500 Scintillation System*, Beckman Instruments, Inc., Fullerton 1993, materiały reklamowe.
- [28] *System 1400™ Liquid Scintillation Counters*, Wallac Oy, Turku 1991, materiały reklamowe.
- [29] *Modular pulse-processing electronics and semiconductor radiation detectors*, EG&G ORTEC, Catalog 1995, Oak Ridge 1995.
- [30] *Canberra Nuclear*, Edition Nine Instruments Catalog, Canberra Industries, Inc., Meriden 1994.
- [31] L. A. Currie: *Anal. Chem.*, 40 (1968) 586–593.
- [32] I. Kobal, A. R. Williams: *IAEA-TechDoc-301*, Vienna 1984.
- [33] R. A. Tinker, J. D. Smith, M. B. Cooper: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 193 (1995) 329–336.
- [34] H. Hötzel, R. Winkler: *J. Environ. Radioactivity*, 5 (1987) 445–458.
- [35] *EML Procedures Manual*, Eds. H. L. Volchok, G. de Planque, 26th Edition, US Department of Energy, New York 1983.
- [36] I. Kobal, J. Vaupotič, J. Burger: *Environm. International*, 14 (1988) 345–348.
- [37] H. F. Lucas: *Rev. Scientific Instr.*, 28 (1957) 680–683.
- [38] P. Belloni, M. Cavaioli, G. Ingraio, C. Mancini, M. Notaro, P. Santaroni, G. Torri, V. Vasselli: *Sci. Total Environm.*, 173/174 (1995) 61–67.
- [39] P. Theodórsson: *Appl. Radiat. Isot.*, 47 (1996) 855–859.
- [40] V. Gómez Escobar, F. Vera Tomé, J. C. Lozano, A. Martín Sánchez: *Appl. Radiat. Isot.*, 47 (1996) 861–867.
- [41] R. A. Tinker, J. D. Smith: *Anal. Chim. Acta*, 332 (1996) 291–297.
- [42] W. J. McDowell: *Radioactivity and Radiochemistry*, 3 (1992) 26–53.
- [43] J. S. Alvarado, K. A. Orlandini, M. D. Erickson: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 194 (1995) 163–172.
- [44] N. Momoshima, Y. Takashima, M. Koike, Y. Imaizumi, T. Harada: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 177 (1994) 219–228.
- [45] M. T. Crespo, A. S. Jiménez: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 221 (1997) 149–152.
- [46] J. C. Lozano, F. Fernandez, J. M. G. Gomez: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 223 (1997) 133–137.
- [47] M. Jurado Vargas, F. Fernández de Soto, A. Martín Sánchez: *Nucl. Instr. and Methods Phys. Research, Sect. A*, 364 (1995) 349–353.

- [48] J. R o b i n s: *Geochemical and geophysical application of radioactive lead*, [w:] *The biogeochemistry of lead in the environment*, J. Nroagi (Ed.), Elsevier, Amsterdam 1978, 285–393.
- [49] B. S k w a r z e c: *Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku*, *Rozprawy i monografie IO PAN*, 6 (1995).
- [50] J. P. C h a n t o n, C. S. M a r t e n s, G. W. K i p p u h u t: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47 (1983) 1791–1804.
- [51] F. M o n n a, D. M a t h i e u, A. N. M a r q u e s J r., J. L a n c e l o t, M. B e r n a t: *Anal. Chim. Acta*, 330 (1996) 107–115.
- [52] R. L. B l a n c h a r d: *Anal. Chem.*, 38 (1966) 189–192.
- [53] R. B o j a n o w s k i, R. F u k a i, S. B a l l e s t r a, H. A s a r i: *Proc. 4th Symp. on Determination of Radionuclides in Environmental and Biological Materials*, Laboratory of the Government Chemists 9, London 1983.
- [54] I. C u r i e, F. J o l i o t: *J. Chem. Phys.*, 28 (1931) 201–205.
- [55] W. W. F l y n n: *Anal. Chim. Acta*, 43 (1968) 221–227.
- [56] B. S k w a r z e c: *Chem. Anal.*, 42 (1997) 107–115.
- [57] J. R. W. W o i t t i e z, J. E. S l o o f, K. J. K r o o n: *Fresenius J. Anal. Chem.*, 352 (1995) 214–218.
- [58] T. S u z u k i, H. S h i o n o: *Geochem. J.*, 29 (1995) 287–291.
- [59] F. B o u - R a b e e, Y. Y. B a k i r, H. B e m: *J. Radioanal. Nuclear Chem.*, 194 (1995) 403–409.
- [60] *Poradnik Fizykochemiczny*, wyd. II, WNT, Warszawa 1974.

SUMMARY

The paper presents a review of the radiochemical separation methods of polonium and radium isotopes from natural uranium decay series starting from ^{238}U . In the first part historical methods introduced by Maria Skłodowska-Curie and her possibility of radiation measurements are presented. A status of present-day possibilities of nuclear radiation measurements and the modern radiochemical techniques leading to polonium and radium determination in environmental samples are described. The analytical procedures are classified on the basis of ionizing radiation measurement techniques.

ANEKS I

Dane pomiarowe uzyskane przez Marię Skłodowską-Curie, dotyczące radioaktywności związków uranu, w postaci zmierzonego prądu jonizacji (dwie kolumny po lewej), a także wyliczone zawartości uranu w tych związkach i wartość radioaktywności (prąd jonizacji) przeliczona na czysty uran (na podstawie [15]).*

Nazwa	Zmierzony prąd, [i·10 ¹¹ A]	Wzór chemiczny	Zawartość uranu, w [%]	Prąd przeliczony na czysty uran, w [i·10 ¹¹ A]
Uran metaliczny	2,3	U	100	2,3
Tlenek uranu czarny	2,6	U ₂ O ₅	85,6	3,0
Tlenek uranu zielony	1,8	U ₃ O ₈ *	84,8	2,1
Kwas uranowy (wodzian)	0,6	UO ₂ (OH) ₂	78,3	0,8
Uranian sodu	1,2	Na ₂ UO ₄	62,0	1,9
Siarczan uranowy	0,7	U(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	47,4	0,9
Siarczan uranylowo-potasowy	0,7	K ₂ (UO ₂)(SO ₄) ₂ ·2H ₂ O	41,3	1,7
Azotan uranylowy	0,7	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	47,4	1,5
Fosforan uranylowo-miedziowy	0,9	Cu(UO ₂)PO ₄	55,6	1,6

Średnia wartość prądu jonizacji uwzględniająca zawartość uranu w badanych związkach wynosi $(1,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-11}$ A i zbliżona jest do wartości $2,3 \cdot 10^{-11}$ A otrzymanej w przypadku uranu metalicznego.

* W oryginale pracy doktorskiej Wielkiej Uczzonej [15] oraz w tłumaczeniu polskim, które ukażo się w tym samym roku 1904 jest zamieszczony błędny wzór chemiczny zielonego tlenku uranu, podano bowiem U₃O₄. Właściwy wzór chemiczny U₃O₈ znajduje się natomiast w pierwszej notatce M. Skłodowskiej na temat badań promieniotwórczości, zaprezentowanej przez M. Lippmanna w roku 1898.

ANEKS II

Dane pomiarowe uzyskane przez Marię Skłodowską-Curie, dotyczące radioaktywności rud uranu mierzonej prądem jonizacji (dwie kolumny po lewej stronie) oraz przybliżona zawartość uranu w rudach (na podstawie [4,5]) i wyliczony stosunek zmierzonej wartości prądu jonizacji (i) [15] do spodziewanej na podstawie zawartości czystego uranu (i_{spodz}).

Nazwa rudy	Zmierzony prąd jonizacji, w [$i \cdot 10^{11}$ A]	Wzór chemiczny	Zawartość uranu, w [%]	Stosunek i/i_{spodz} .
Uran metaliczny	2,3	U	100	1
Blenda smolista 1	8,3	$\sim U_3O_8$	40–70	9,0–5,2
Blenda smolista 2	7,0	$\sim U_3O_8$	40–70	7,6–4,3
Blenda smolista 3	6,5	$\sim U_3O_8$	40–70	7,1–4,0
Blenda smolista 4	1,6	$\sim U_3O_8$	40–70	1,7–1,0
Kleweit	1,4	UO ₂	88,2	0,7
Chalkolit	5,2	Cu(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O	60	3,8
Autunit	2,7	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂ ·nH ₂ O	45–55	2,7–2,1
Karnotyt	6,2	K ₂ (UO ₂)(VO ₄) ₂ ·nH ₂ O	~55	4,8
Samarskit	1,1	(U, Y, Ca, Th, Fe)(Nb, Ta) ₂ O ₆	8–16	5,5–2,8

Dwie ostatnie rudy zawierają oprócz uranu i jego radioaktywnych produktów rozpadu dodatkowo izotop ⁴⁰K (karnotyt) i tor (samarskit). Wszystkie przedstawione próbki rud uranowych wykazują większe natężenie prądu jonizacji niż wynikające z obecności uranu (z wyjątkiem kleweitu). Doprowadziło to Marię Skłodowską-Curie do stwierdzenia, że w rudach muszą być obecne, oprócz uranu, jeszcze inne radioaktywne pierwiastki.

ANEKS III

Szereg promieniotwórczy uranu ^{238}U (według [21]).

Izotop	Symbol historyczny	$T_{1/2}$	Rodzaj i energia promieniowania *, w [MeV]	Energia promieniowania γ **, w [MeV]
^{238}U	UI	$4,5 \cdot 10^9$ lat	α 4,20 (77%)	
^{234}Th	UX ₁	24,1 dnia	β 0,19	63,3 (3,8%) 92,4 (2,7%)
^{234}Pa	UX ₂	1,17min	β 2,3	
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	UZ	6,7h	β 1,3	98,4 (25,3%) 131,3 (20%)
^{234}U	UII	$2,45 \cdot 10^5$ lat	α 4,78 (73%)	
^{230}Th	Io	$7,54 \cdot 10^4$ lat	α 4,69 (76%)	
^{226}Ra	Ra	1600 lat	α 4,78 (94%)	186,1 (3,3%)
^{222}Rn	Rn	3,83 dnia	α 5,49	
^{218}Po	RaA	3,11min	α 6,00	
^{214}Pb	RaB	26,8min	β 1,02	351,9 (37,1%) 295,1 (19,2%)
^{214}Bi	RaC	19,9min	β 3,27	609,3 (46,1%) 1764,5 (15,9%)
^{214}Po	RaC'	163,7 μ s	β 7,69	
^{210}Tl	RaC''	1,30min	β 4,39	797,9 (99%) 298,1 (79%)
^{210}Pb	RaD	22,3 lat	β 0,063	13,1 (10,4%) 46,5 (4,0%)
^{210}Bi	RaE	5,01 dnia	β 1,16	
^{210}Po	RaF	138,38 dnia	α 5,30	
^{206}Pb	RaG	stabilny		

* W przypadku promieniowania α podano energię piku o maksymalnej intensywności (w nawiasie), w przypadku β - energię maksymalną.

** Podano wartości energii dwu najbardziej intensywnych linii (intensywność w nawiasie).