

## ANALÝZA ANORGANICKÝCH SPECIÍ SELENU S VYUŽITÍM HPLC A ICP/MS PRO SLEDOVÁNÍ MOBILITY SELENU V INŽENÝRSKÝCH BARIÉRÁCH JADERNÉHO ÚLOŽIŠTĚ

ŠTĚPÁN EICHLER\*, MAGDA VOSMANSKÁ,  
EVA HOFMANOVÁ, RICHARD KOPLÍK  
a OTO MESTEK

Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice  
stepan.eichler@email.cz

Došlo 24.6.11, přijato 2.9.11.

Klíčová slova: selen, speciace, ICP-MS, HPLC, jaderné úložiště

### Úvod

Ukládání jaderného odpadu do jaderných úložišť hluboko pod zemí je problematika, která je v současné době značně diskutována. Realizaci takového projektu však předchází složitý výzkum, ve kterém musí být ověřeno, že jednotlivé štěpné produkty nebudou z místa úložiště v dlouhém časovém horizontu řádu tisíců let žádným způsobem distribuovány. Pokud nedojde k tektonickým zvratům, čemuž by měla zabránit volba lokality úložiště, je jediným mechanismem, kterým mohou radionuklidy proniknout do biosféry, transport prostřednictvím vody. Z tohoto důvodu je třeba hledat vhodné materiály, které mají retardační účinky a zpomalují migraci radionuklidů vzhledem k rychlosti podzemní vody. Jedním z hlavních úkolů aplikace tlumícího materiálu je omezit na minimum proudění vody a pohyb koloidů tak, aby transport radionuklidů probíhal pouze difúzí. Hlavním mechanismem retardace je zejména fyzikální sorpce a srážení. Jako další lze zmínit molekulární filtraci, iontové zadržování, případně mineralizaci, během které se zachycovaný radionuklid stává součástí mřížky. Jedním z takových materiálů sloužící jako bariéra je např. bentonit<sup>1</sup>.

Bentonit je jako hlavní součást inženýrských bariér hlubinného úložiště pro vysoce radioaktivní odpady používán velice často<sup>2,3</sup>. Svým složením to je půdní materiál skládající se přibližně ze 70 % bobtnajících jílových mine-

rálů, nejhojněji zastoupených montmorillonitem. Zbývající část bentonitu se může značně lišit v mineralogickém složení, které odráží geochemické podmínky při jeho vzniku. Mezi typické přídatné minerály patří jiné jílové minerály, křemen, živec, sádrovec, vápenec a oxidy železa. Bentonity jsou charakterizovány vysokým specifickým povrchem, vysokou kationtově výměnnou kapacitou, vysokým bobtnajícím potenciálem, dobrými sorpčními vlastnostmi, nízkou propustností a redukčním prostředím<sup>3–5</sup>.

Problematika sledování distribuce radionuklidů se týká zejména štěpných produktů <sup>238</sup>U, které mají dlouhý poločas rozpadu a nejsou zadržovány na inženýrských bariérách jaderného úložiště. Mezi takové prvky patří také isotop selenu <sup>79</sup>Se. Dlouhodobé migrační chování <sup>79</sup>Se silně závisí na jeho speciaci, která je ovlivněna zejména hodnotou pH a redoxním potenciálem horninového prostředí<sup>6,7</sup>. Specie selenu mohou být transportovány difúzí, adsorpcí/desorpcí, advekcí v pórové vodě a rostlinami. Během jejich pohybu může docházet k transformačním procesům vlivem změny geochemických podmínek – oxidaci/redukci, mineralizaci/imobilizaci a k vypařování. Vzhledem k neznámému oxidačnímu stavu, formě v radioaktivním odpadu a k nejistotám v redoxních rovnováhách je důležité studovat chování selenu ve všech jeho oxidačních stavech<sup>7</sup>. Anorganický selen může existovat ve čtyřech mocnostvích jako selenan (Se(VI)), seleničitan (Se(IV)), elementární selen (Se(0)) a hydrogenselenid. Z hlediska pohyblivosti platí, že migrace selenu roste s jeho mocnostvím (HSe<sup>-</sup> < Se(0) < Se(IV) < Se(VI)), takže nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím migraci selenu je hodnota oxidačně redukčního potenciálu.

Práce, které se týkají speciální analýzy anorganických forem selenu přímo v materiálech s možným využitím v úložištích jaderného odpadu, jsou velice vzácné. Jako příklad lze uvést pouze práce týkající se chromatografické separace seleničitanu, selanenu a dalších oxoaniontů (arsenitan, arseničnan, chroman, molybdenan, antimontan, antimoničnan a vanadičnan) ve výluzích (pH 3–13) z materiálů na bázi cementu<sup>8</sup>. Analogii lze ovšem hledat v pracích zkoumajících speciaci anorganických forem selenu v různých typech vod, viz např.<sup>9–11</sup>. K separaci se nejčastěji používají různé typy kapalinové chromatografie (iontově výměnná chromatografie IEC a chromatografie na reversní fázi RPC), k prvkově selektivní detekci specií selenu se využívá nejčastěji on-line spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plasmatem (ICP/MS) nebo atomovou fluorescenční spektrometrií po převodu specií selenu na těkavý selan. Všechny dosud publikované práce se však zabývají pouze rozlišením seleničitanu a selanenu a případně některých organických specií selenu. Údaje o stanovení selenidu v odborné literatuře zatím zcela chybí.

\* Štěpán Eichler tuto práci úspěšně prezentoval na soutěži O cenu firmy Merck 2011 za nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie.

Mezi hlavní cíle této studie patřila optimalizace podmínek stanovení specií neradioaktivního selenu ( $\text{HSe}^-$ ,  $\text{Se(IV)}$  a  $\text{Se(VI)}$ ) v roztocích simulujících vodu pocházející z bariér jaderných úložišť, zejména pak výběr vhodné separační techniky a metody kvantifikace. Během vývoje metodiky byla testována účinnost separace anorganických specií selenu iontově-výměnnou chromatografií a chromatografií na reverzní fázi a pro kvantifikaci byla zvolena metoda ICP-MS. Dalším cílem studie pak byla aplikace vyvinuté metodiky pro sledování vlivu pH na změnu speciace selenu v roztocích přicházejících s bentonitem do styku.

## Experimentální část

### Reagencie a roztoky

Roztok porovnávacího prvku Rh byl připraven z roztoku obsahující  $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$  Rh (Merck, SRN). Pro analýzu specií selenu byly použity tyto chemikálie: seleničitan sodný, selenan sodný (oba min. 98%, Sigma Aldrich) a selenid sodný (min. 98%, MP Biomedicals, Francie).

Základní složení mobilní fáze pro RPC bylo odvozeno z práce<sup>12</sup>, obsahovala  $2,5 \text{ mmol l}^{-1}$  butansulfonátu sodného (min. 97%, Sigma Aldrich, USA),  $4 \text{ mmol l}^{-1}$  malonové kyseliny (pro syntézu, Merck),  $8 \text{ mmol l}^{-1}$  hydroxidu tetramethylamonia (min. 99%, Sigma Aldrich), 0,05 % (v/v) methanolu (Uvasol<sup>®</sup>, Merck), doplněna demineralizovanou vodou (Milli-Q, Millipore, USA). Hodnota pH mobilní fáze byla upravována kyselinou chlorovodíkovou (Suprapur<sup>®</sup>, Merck). Mobilní fáze pro IEC byla připravena podle studie<sup>13</sup> a obsahovala  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  citrátu amonného (p.a., Merck), 2 % (v/v) methanolu a směs byla doplněna demineralizovanou vodou. Výsledné pH bylo upraveno citronovou kyselinou (p.a., Merck) nebo amoniakem (Suprapur<sup>®</sup>, Merck). Obě mobilní fáze obsahovaly přídavek  $0,1 \text{ g l}^{-1}$  azidu sodného (min. 99%, Merck) k zabránění růstu mikroorganismů.

Roztok modelující vodu v pórech bentonitu<sup>14</sup>, který byl použit pro optimalizaci podmínek separace specií selenu, byl dodán z Ústavu jaderného výzkumu v Řeži a obsahoval  $261 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Na}^+$ ,  $1,32 \text{ mmol l}^{-1} \text{ K}^+$ ,  $10,1 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ ,  $7,69 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Mg}^{2+}$ ,  $108 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Cl}^-$ ,  $94,5 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$ ,  $0,78 \text{ mmol l}^{-1} \text{ C}$  (anorg),  $0,21 \text{ mmol l}^{-1} \text{ F}^-$ ,  $0,18 \text{ mmol l}^{-1} \text{ SiO}_4^{2-}$  a  $0,09 \text{ mmol l}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$ .

Pro modelové sorpční experimenty byl použit mletý neaktivovaný bentonit B75 (Keramost a.s., Obrnice, ČR), zrnitost pod  $0,315 \text{ mm}$  (> 99%), dodaný z Centra experimentální geotechniky ČVUT v Praze. Pro úpravu roztoků pro tyto pokusy byl použit chlorid sodný, hydroxid sodný a kyselina dusičná (vše p.a., Lachner, ČR).

### Aparatura

Pro sorpční pokusy byla použita třepačka KS 130 (IKA, SRN). Kapalná fáze byla následně oddělena na od-

středivce Z366 (Hemrlé Labortechnik, SRN) a  $0,45 \text{ }\mu\text{m}$  diskovém filtru (Millex<sup>®</sup>, Millipore Corporation, USA). Všechna měření metodou ICP-MS byla prováděna na spektrometru Elan DRC-e (Perkin Elmer, Concord, Kanada) vybaveném koncentrickým zmlžovačem s cyklonickou mlžnou komorou a reakční/kolizní celou (DRC) pro eliminaci interferencí.

### Metodika

Speciace selenu probíhala na aparatuře HPLC, která se skládala z vysokotlakého čerpadla (Series 200, Perkin Elmer, USA), injektoru Rheodyne 9010 vybaveného  $50 \mu\text{l}$  nástřikovou smyčkou z materiálu PEEK, stejně jako kapiláry spojující jednotlivé části aparatury. V případě chromatografie na obrácené fázi byla použita kolona RP-C08 (Purospher 250  $\times$  4,6 mm,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , Merck). V případě aniontové iontově-výměnné chromatografie byla použita kolona PRP X100 (250  $\times$  4,6 mm,  $5 \text{ }\mu\text{m}$ , Hamilton). On-line spojení chromatografické kolony s přístrojem ICP-MS bylo provedeno dvojím způsobem. V případě měření bez porovnávacího prvku byl výstup z kolony (průtok mobilní fáze  $1 \text{ ml min}^{-1}$ ) přiveden přímo do zmlžovače ICP/MS. V případě měření s porovnávacím prvkem byl průtok mobilní fáze snížen na  $0,8 \text{ ml min}^{-1}$  a peristaltickým čerpadlem a T-spojku byl do proudu efluentu vystupujícího z kolony přimícháván roztok obsahující  $60 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$  Rh.

Optimalizované podmínky měření jsou uvedeny v tab. I. Protože nejvíce zastoupený isotop selenu  $^{80}\text{Se}$ , který byl zvolen pro měření, je rušen interferencí pocházející z dvouatomového iontu argonu  $^{40}\text{Ar}_2^+$ , byla k potlačení tohoto rušivého vlivu použita dynamická reakční cela (DRC) a reakční plyn methan. Podrobnosti o této problematice lze nalézt v předchozí studii<sup>15</sup>.

Modelové sorpční pokusy byly provedeny tak, že do uzavíratelných 10ml zkumavek bylo naváženo  $0,8 \text{ g}$  bentonitu a přidáno  $8 \text{ ml}$  roztoku obsahujícího  $0,02 \text{ mmol l}^{-1}$  Se ve formě seleničitanu nebo selenanu v prostředí  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  chloridu sodného. Pro analýzu byly rovněž připraveny slepé roztoky bez navážky bentonitu. Pokus byl prováděn v neutrálním (pH 7,0), mírně alkalickém prostředí (pH 8,0) a silně alkalickém prostředí (pH 11,5). Pro úpravu pH byl použit hydroxid sodný nebo kyselina dusičná. Zkumavky s připravenými reakčními směsmi byly horizontálně umístěny do třepačky a po čtrnáctidenním kontaktu byla kapalná fáze oddělena odstředěním a analyzována.

## Výsledky a diskuse

### Separace selenových specií metodou RPC

Prvním krokem výzkumu byla vzájemná separace obou vyšších oxidačních stavů selenu chromatografií s obrácenou fází. Modelové roztoky pro testování separační účinnosti této chromatografické metody obsahovaly  $10 \text{ }\mu\text{g l}^{-1}$  Se ve formě  $\text{Se(IV)}$  a  $\text{Se(VI)}$  v matici bentoni-

Tabulka I  
Parametry on-line spojení ICP-MS a HPLC pro speciální analýzu selenu

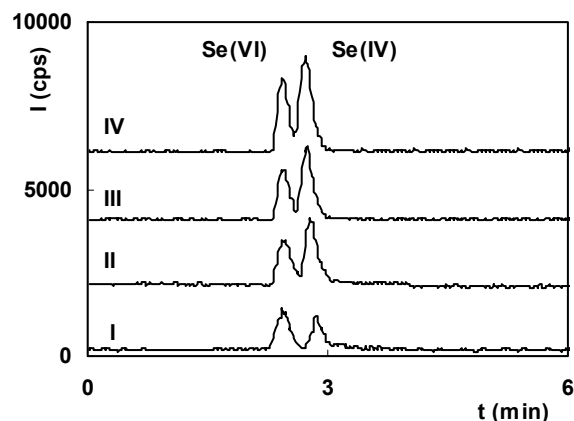
Parametr	Hodnota	
	RPC-ICP-MS	IEC-ICP-MS
Příkon do plasmatu	1100 W	1100 W
Průtok Ar zmlžovačem	0,85 l min <sup>-1</sup>	0,85 l min <sup>-1</sup>
Parametr Rpq	0,4	0,4
Průtok methanu v DRC	0,7 l min <sup>-1</sup>	0,7 l min <sup>-1</sup>
Počet scanů na opakování	10	10
Počet opakování	600	1500
Celková doba měření	10 min	25 min
Trvání odečtu signálu:	<sup>80</sup> Se: 40 ms	<sup>80</sup> Se: 40 ms
Kolona	RP-C08 (Purospher, Lichrocart 250 × 4,6 mm, 5 μm)	PRP X100 (Hamilton, 250 × 4,6 mm, 5 μm)
Mobilní fáze	butansulfonát sodný (2,5 mmol l <sup>-1</sup> ) malonová kyselina (4 mmol l <sup>-1</sup> ) hydroxid tetramethylamonia (8 mmol l <sup>-1</sup> ) methanol (0,05 %)	citrát amonný (5 mmol l <sup>-1</sup> ) methanol (2%)
Průtok mobilní fáze kolonou	1 ml min <sup>-1</sup>	1 ml min <sup>-1</sup>
Tlak na koloně	18 MPa	24 MPa

tové vody. Separace byla prováděna v rozmezí pH mobilní fáze 5,5–3,0. Mobilní fáze s nižší hodnotou pH nebyly s ohledem na stabilitu kolony testovány. Jak lze pozorovat (obr. 1), snížení pH vede ke zlepšení separace zmíněných specií, rozlišení obou píků při pH 3,0 dosáhlo hodnoty  $R=1,4$ . Ve srovnání s IEC (viz dále) je však tato hodnota stále nízká. Proto byl další výzkum s tímto typem chromatografické separace ukončen a další práce pokračovaly pouze pomocí iontově-výměnné chromatografie.

#### Separace specií selenu metodou IEC

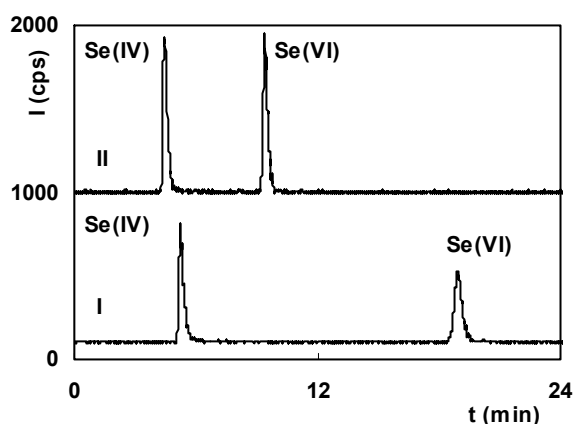
Pro pokusy byly připraveny obdobné směsné roztoky o koncentraci 10 mg l<sup>-1</sup> Se v obou oxidačních stavech v bentonitové vodě. Prvním krokem byla optimalizace pH mobilní fáze. Jako výchozí bod byla zvolena hodnota pH 5,0 převzatá z práce<sup>13</sup>. Při této hodnotě se specie podařilo spolehlivě oddělit ( $R=22$ ), přičemž celkový čas analýzy dosahoval téměř 20 min. Další pokusy byly zaměřeny na separaci v zásaditější oblasti s ohledem na očekávané hodnoty pH vzorků bentonitových vod. Jak lze pozorovat (obr. 2), zvýšením pH došlo ke zkrácení doby analýzy při zachování dostatečného rozdílu v retenčních časech jednotlivých specií ( $R=11$ ). Nepříjemným doprovodným jevem tohoto zvýšení pH však byl nárůst zpětného tlaku na koloně zřejmě v důsledku jejího ucpávání nerozpustnými solemi vznikajícími ze složek bentonitové vody a mobilní fáze. Proto byla pro další měření zvolena předchozí hodnota pH 5.

Stanovení další specie HSe<sup>-</sup> se ukázalo jako velmi problematické. Hydrogenselenid je látka snadno podléha-

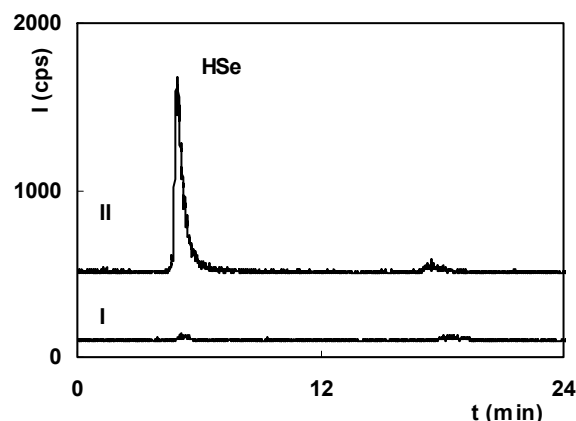


Obr. 1. Vliv pH mobilní fáze na účinnost separace seleničitanu a selenanu; I – pH 3,0; II – pH 3,5; III – pH 4,5; IV – pH 5,5; kolona RP-C08

jící oxidaci a rychle přechází na elementární selen, který z aniontově-výměnné kolony nebyl eluován. Pro zabránění oxidace probíhala příprava standardních roztoků v redukčním prostředí 0,1% roztoku hydrazinu. Toto opatření zamezilo oxidaci přidaného hydrogenselenidu jen částečně, výtěžnost separace dosáhla pouze přibližně 2 %, zbylé množství HSe bylo kolonou nevratně zadrženo (obr. 3). Hydrazin byl rovněž se stejným zastoupením při-



Obr. 2. Separace specií selenu při různém pH; I – pH 5,0; II – pH 7,0; kolona PRP X100



Obr. 3. Chromatogram HSe v mobilní fázi bez přidavku hydrazinu (I) a s přidavkem 0,1% hydrazinu (II); kolona PRP X100

dán i do mobilní fáze, ale ani toto opatření nevedlo k výraznějšímu zlepšení. Naopak došlo ke zhoršení separační schopnosti kolony. Je zřejmé, že k vzájemné separaci  $\text{HSe}^-$  a  $\text{Se(IV)}$  není chromatografické dělení vhodné a je třeba hledat jiné cesty vedoucí ke stanovení obou složek.

Ověření linearity detekce pro  $\text{Se(IV)}$  a  $\text{Se(VI)}$  a stanovení meze detekce

Pro ověření linearity stanovení, byla připravena kalibrační řada roztoků specií  $\text{Se(IV)}$  a  $\text{Se(VI)}$  s obsahem 0 až  $100 \mu\text{g l}^{-1}$   $\text{Se}$  v bentonitové vodě. Měření probíhalo nejprve s užitím porovnávacího prvku Rh, jehož roztok byl dopravován peristaltickým čerpadlem a přes T-spojku byl spojen s efluentem vycházejícím z kolony. Při tom musel být snížen průtok mobilní fáze kolonou na  $0,8 \text{ ml min}^{-1}$ , aby nedošlo k zahlcení zmlžovače ICP-MS. Tato změna způsobila rozmytí píků a snížení separační schopnosti. Z tohoto důvodu byla linearita ověřena pro srovnání i bez přísávání roztoku porovnávacího prvku za podmínek průtoku mobilní fáze kolonou  $1 \text{ ml min}^{-1}$ . Z naměřených chromatogramů byly vytvořeny kalibrační závislosti (plocha píků vs. koncentrace). Při vyhodnocování průběhu kalibrační závislosti při analýze s užitím porovnávacího prvku

se uvažovala plocha píků selenu vztažená na signál porovnávacího prvku rhodía. Mandelův test<sup>16</sup> prokázal, že pro obě specíe je kalibrace lineární s použitím i bez použití porovnávacího prvku. S ohledem na výše uvedené problémy metody s použitím porovnávacího prvku však pro kvantifikaci analýzy byla zvolena metoda bez porovnávacího prvku.

Stanovení meze detekce bylo provedeno analýzou pěti vzorků bentonitové vody, s přidavkem specií  $\text{Se(IV)}$  a  $\text{Se(VI)}$  odpovídající koncentraci  $0,5 \mu\text{g l}^{-1}$   $\text{Se}$ , tedy koncentrace, při níž byly zaznamenány ještě zřetelné píků odlišitelné od základní linie. Mez detekce byla vypočtena z variability naměřených ploch píků jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky těchto ploch. Pro  $\text{Se(IV)}$  vypočtená mez detekce měla hodnotu  $0,12 \mu\text{g l}^{-1}$   $\text{Se}$  a pro  $\text{Se(VI)}$   $0,16 \mu\text{g l}^{-1}$   $\text{Se}$ .

Sledování vlivu pH na změnu speciace selenu ve vodách přicházejících do styku s bentonitem

Vyvinutou metodou byly analyzovány roztoky o různé hodnotě pH obohacené seleničitanem nebo selenanem vystavené dlouhodobé interakci. Seleničitan je bentonitem mnohem více zadržován než selenan, změnou speciace by

Tabulka II

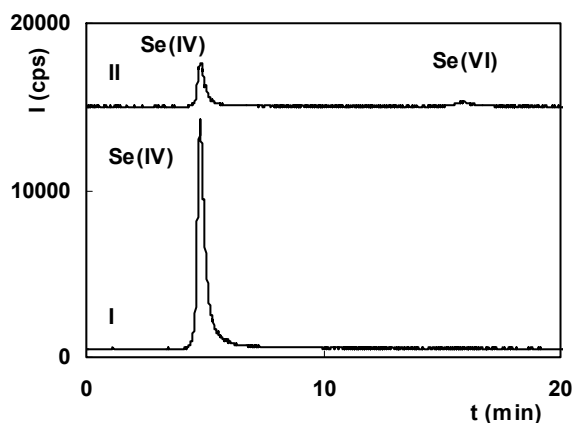
Speciační analýza selenu ve vodě s přidavkem  $\text{Se(IV)}$  po interakci s bentonitem

Vzorek	pH	Zastoupení specií [%]	
		$\text{Se(IV)}$	$\text{Se(VI)}$
$\text{Se(IV)}$ po interakci	8,0	96,7	3,3
$\text{Se(IV)}$ před interakci		100,0	0,0
$\text{Se(IV)}$ po interakci	11,5	83,1	16,9
$\text{Se(IV)}$ před interakci		100,0	0,0

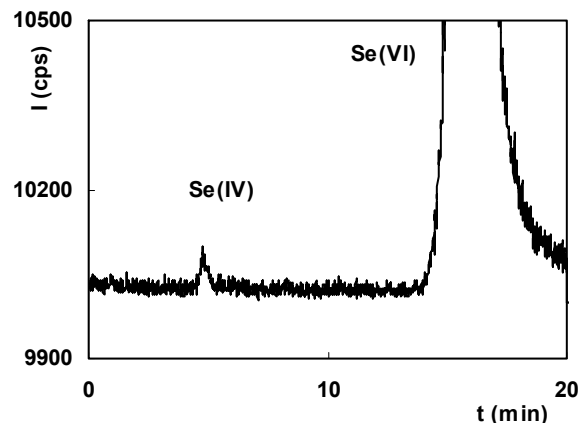
Tabulka III

Speciační analýza selenu ve vodě s přidavkem Se(VI) po interakci s bentonitem

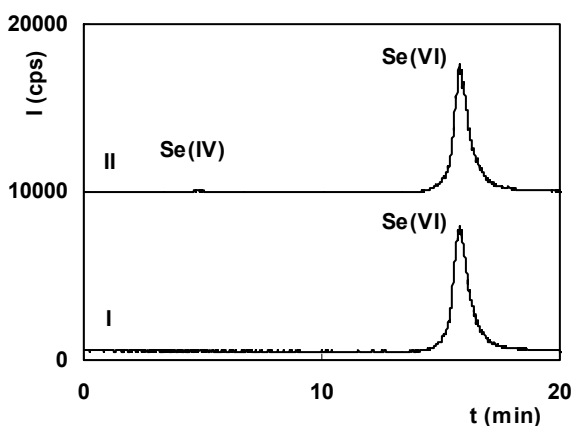
Vzorek	pH	Zastoupení specií [%]	
		Se(IV)	Se(VI)
Se(VI) po interakci	7,0	0,29	99,71
Se(VI) před interakci		0,00	100,00
Se(VI) po interakci	8,0	0,00	100,00
Se(VI) před interakci		0,00	100,00



Obr. 4. Chromatogram specí selenu ve vodě před interakcí seleničitanu s bentonitem (I) a po interakci s bentonitem (II); kolona PRP X100, pH 11,5



Obr. 6. Zvětšený chromatogram specí selenu ve vodě po interakci selenanu s bentonitem; kolona PRP X100, pH 11,5



Obr. 5. Chromatogram specí selenu ve vodě před interakcí selenanu s bentonitem (I) a po interakci s bentonitem (II); kolona PRP X100, pH 11,5

tak docházelo k podstatné změně transportních vlastností selenu při průchodu inženýrskou bariérou tvořenou bentonitem. Experimenty ukázaly (tab. II), že při pH 8,0 se seleničitan pouze z velmi malé části oxiduje na selenan. Při

vyšším pH 11,5 je však oxidace seleničitanu na selenan již výrazná. Chromatogram tohoto roztoku lze vidět na obr. 4. Při dalších pokusech byla pozorována přeměna selenanu na seleničitan v neutrálním a mírně alkalickém prostředí. Z výsledků je patrné (tab. III), že při pH 8,0 nedochází k žádné změně speciace. Při pH 7,0 se již malá část selenanu přeměnila na seleničitan, jak potvrzuje chromatogram na obr. 5. Pro lepší zobrazení přítomnosti speciie Se(IV) byl tento chromatogram zobrazen i v jiném měřítku (obr. 6). Další pokusy s nižším pH nebyly prováděny, poněvadž vzhledem k velké pufrací kapacitě bentonitové vody nelze nižší hodnoty pH dosáhnout.

## Závěr

Pro sledování simulované změny speciace radioaktivních prvků během průchodu inženýrskými bariérami jaderných úložišť je třeba vyvíjet analytické metody pro stanovení stopových koncentrací jednotlivých specií těchto prvků. Jako vhodný prostředek pro stanovení specií selenu, konkrétně seleničitanu a selenanu, se osvědčilo on-line spojení aniontově-výměnné chromatografie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Specie

seleničitanu a selenanu se podařilo spolehlivě rozdělit a kvantifikovat. Kalibrace vykazovala lineární průběh a bylo rovněž dosaženo nízkých detekčních limitů. Další specie selenu hydrogenselenid však vykazuje velkou nestabilitu a velmi rychle se oxiduje na elementární selen i v případě analýzy v redukčním prostředí. Proto bude třeba v budoucnu vyvinout metodu, při které by k samovolné oxidaci nedocházelo. Vyvinutou metodou bylo prokázáno, že v roztocích s přidávkem seleničitanu dochází při interakci s bentonitem k přeměně na selenan. Tato informace je velmi důležitá, protože selenan není inženýrskou bariérou tvořenou bentonitem příliš zadržován a může tedy docházet k distribuci radioaktivního isotopu selenu mimo úložiště.

*Tato práce vznikla za podpory projektu MPO FR-TII/362.*

#### LITERATURA

- Křížová V.: *Výzkumná zpráva č. BIZ95-06*. VŠCHT, Praha 1995.
- Narty N., Fritéz B., Clement A. Michau N.: *Appl. Clay Sci.* 47, 82 (2010).
- Arcos D., Grandia F., Domènech C., Fernández A. M., Villar M. V., Muurinen A., Carlsson T., Sellin P., Hernán P.: *J. Contam. Hydrol.* 102, 196 (2008).
- Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E.: *Appl. Clay Sci.* 38, 227 (2008).
- Shao D., Xu D., Wang S., Fang Q., Wu W., Dong Y., Wang X.: *SciChina* 52, 362 (2009).
- Ashworth D. J., Moore J., Shaw G.: *J. Environ. Radioact.* 99, 1136 (2008).
- Breynaert E., Scheinost A. C., Dom D., Rossberg A., Vancluysen J., Gobechiya E., Kirschhock C. A., Maes A.: *Environ. Sci. Technol.* 44, 6649 (2010).
- Mulugeta M., Wibetoe G., Engelsen C. J., Lund W.: *J. Chromatogr., A* 1217, 6186 (2008).
- Chatterjee A., Tao H., Shibata Y., Morita M.: *J. Chromatogr., A* 997, 249 (2003).
- Ipolyi I., Corns W., Stockwell P., Fodor P.: *J. Autom. Methods Manage Chem.* 23, 167 (2001).
- Dumont E., De Cremer K., Van Hulle M., Chery C. C., Vanhaecke F., Cornelis R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 167 (2004).
- Zhang J., Masaki O., Naoki F.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 730 (2002).
- Ge H., Cai X. J., Tyson J. F., Uden P. C., Denoyer E. R., Block E.: *Anal. Commun.* 33, 279 (1996).
- Bradbury M. H., Baeyens B.: *J. Contam. Hydrol.* 61, 329 (2003).
- Eichler Š., Mestek O.: *Chem. Listy* 105, 24 (2011).
- Funk W., Dammann V., Donnevert G., Iannelli S.: *Quality Assurance in Analytical Chemistry: Applications in Environmental, Food, and Materials Analysis, Biotechnology, and Medical Engineering*, 2. vyd. Wiley-VCH, Weinheim 2007.

**Š. Eichler, M. Vosmanská, E. Hofmanová, and O. Mestek** (*Department of Analytical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Analysis of Inorganic Selenium Species Using HPLC and ICP-MS for Monitoring Mobility of Selenium in Engineering Barriers of Stored Nuclear Waste**

To prevent spreading of radioactive  $^{79}\text{Se}$ , a decay product of  $^{238}\text{U}$ , engineering barriers with bentonite are used. To predict the behaviour of  $^{79}\text{Se}$ , speciation of Se is considered. The interconversions of non-radioactive Se species were studied in aqueous suspensions of bentonite at various pH using HPLC, ion-pair reversed-phase and anion-exchange chromatographies as well as ICP-MS. Some chromatographic parameters were optimized to improve the separation of the species. The limit of Se detection was determined and the linearity of calibration curves was verified. In alkaline medium, a fair amount of selenite in contact with bentonite was oxidized to selenate within two weeks. As the retention of selenate in the barrier is lower than that of selenite, Se could easily spread.