

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Tomislav Ilievski

Metode brzog i pouzdanog određivanja radioizotopa stroncija i olova

Kemijski seminar 1

Prema radu:

**Coha, I.; Dulanská, S.; Tucaković, I.; Grahek, Ž. Synergy of Flow Injection System
and Molecular Recognition Technology Products for Rapid Determination of
^{89,90}Sr and ²¹⁰Pb. Talanta 2021, 225**

Sveučilišni poslijediplomski studij Kemije, akad. god. 2022./2023.

Datum: 12.04.2023.

Sadržaj

§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	4
2.1. Metode detekcije zračenja.....	4
2.2. Određivanje radioizotopa $^{89,90}\text{Sr}$ i ^{210}Pb	10
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	15

§ 1. UVOD

Radioaktivnost je spontana pretvorba nestabilne jezgre, radionuklida, u drugu, uz emisiju čestica i energije, to jest zračenja. Postoji nekoliko vrsta radioaktivnog raspada: α raspad, β raspad i zahvat elektrona. Alfa raspadu podležne su teške jezgre (sve jezgre s atomskim brojem većim od 83). Jednadžba (1) prikazuje α raspad:



gdje je X jezgra koja se raspada, Z i A atomski odnosno maseni broj jezgre X , Y novonastala jezgra, α čestica zapravo je jezgra He, a E oslobođena energija. Alfa raspadom iz nestabilne jezgre nastaje nova, lakša jezgra i jezgra He. Beta raspadima podložne su lakše jezgre koje imaju nepovoljan omjer elektrona i neutrona. Postoje dvije vrste β raspada: β negativan raspad i β pozitivan raspad. Jednadžba (2) prikazuje β negativan raspad:



gdje je X jezgra koja se raspada, Z i A atomski odnosno maseni broj jezgre X , Y novonastala jezgra, β^- čestica zapravo je elektron, $\bar{\nu}$ je antineutrino, a E oslobođena energija. Beta negativan raspad zapravo je pretvorba neutrona u proton, β negativnu česticu – to jest elektron i antineutrino. Događa se u jezgrama bogatim neutronima. Jednadžba (3) prikazuje β pozitivan raspad:



gdje je X jezgra koja se raspada, Z i A atomski odnosno maseni broj jezgre X , Y novonastala jezgra, β^+ čestica zapravo je pozitron, ν je neutrino, a E oslobođena energija. Beta pozitivan raspad zapravo je pretvorba protona u neutron, β pozitivnu česticu – to jest pozitron i neutrino. Događa se u jezgrama bogatim protonima. Takve jezgre također su podložne elektronskom zahvatu – procesu u kojem jezgra hvata elektron iz elektronskog omotača i emitira neutrino, što prikazuje jednadžba (4):



gdje je X jezgra koja se raspada, Z i A atomski odnosno maseni broj jezgre X , Y novonastala jezgra, ν je neutrino, a E oslobođena energija. U svim opisanim raspadima oslobođena energija E raspodjeljena je kao kinetička i potencijalna energija čestica a nekad kao i fotoni elektromagnetskog zračenja. Nestabilna jezgra može biti podložna više vrsti raspada (s različitim

vjerojatnostima raspada) te često nastaju jezgre u pobuđenom stanju (analogno kemijskim reakcijama gdje nastaju produkti u pobuđenom stanju). Relaksacijom takvih jezgri u osnovno stanje emitiraju se fotoni vrlo niskih valnih duljina (γ fotoni). Pobuđene novonastale jezgre mogu se relaksirati do osnovnog stanja preko više intermedijera što rezultira emisijom više γ zraka različitih vjerojanosti emisije. Nasuprot tome, neke jezgre raspadaju se isključivo jednom vrstom raspada i bez γ zračenja, takve jezgre su čisti α ili čisti β emiteri. Sve navedene vrste zračenja (α , β , γ) imaju dovoljno energije da ioniziraju okolne atome – nazivamo ih ionizirajuće zračenje. Produkti ionizacije su krakoživući i reaktivni – reagiraju s okolinom. Prema tome, ionizirajuće zračenje je izuzetno štetno za biološke sustave te je praćenje (mjerjenje) radioaktivnosti u okolišu od izrazitog interesa. Spomenutim vrstama zračenja zajedničko je svojstvo ionizacije atoma, no razlikuju se po drugim svojstvima, to jest masi, veličini i naboju. To je glavni razlog različitog načina mjerenja pojedine vrste zračenja i određivanja radionuklida od kojega zračenje dolazi^{1,2}.

Jezgre helija odnosno α čestice imaju veliku masu, radijus (u usporedbi s β česticama) i naboj (2+). Također su visoke i diskretne energije, reda veličine nekoliko MeV. Vrlo je vjerojatno da se takva čestica sudari s drugom jezgrom na svojoj putanji te ju ionizira i preda joj energiju. Posljedica toga je mala prodornost α zračenja, što otežava određivanje α zračenja iz uzorka. Zbog tih karakteristika α emiteri su izuzetno štetni unesu li se u organizam – gotovo sva energija α emitera unesenog u organizam apsorbirana je unutar organizma. Problem detekcije α zračenja je samo-apsorpcija, stoga je za kvantitativno određivanje α zračenje iz uzorka potrebna kemijska izolacija i prekoncentracija te elektrodepozicija tankog sloja ciljanog nuklida na metalnu pločicu ili mikroprecipitacija i filtriranje, koja se zatim postavlja u vakuum u neposrednoj blizini detektora.

Nasuprot α česticama, β čestice (elektroni ili pozitroni) imaju malu masu, radijus i naboj. Energija β čestica je mala (u usporedbi s α česticom) te, zbog prirode raspada i raspodjele energije između β čestice i antineutrina odnosno neutrina, kontinuirana. Tipična maksimalna energija β čestice nekog raspada je reda veličine nekoliko desetaka keV. Samim time što su manje i slabije nabijene (1- odnosno 1+) pada vjerojatnost sudara takve čestice s okolnim jezgrama, to jest veća je prodornost β zračenja od α zračenja. Zbog kontinuirane energije β čestica, u prisustvu više emitera dolazi do preklapanja spektara te loše razlučivosti – prema tome detekcija β zračenja zahtjeva kemijsku pripremu kako bi se iz uzorka odijelio pojedini element i potom zasebno mjerio, što posljedično dovodi do uništavanja početnog uzorka. Za detekciju β čestica koriste se proporcionalni brojači i tekući scintilacijski brojači.

Gama zračenje, odnosno fotoni nemaju niti masu niti naboj – međudjelovanje i apsorbicija

takvog zračenja odvija se fotoelektričnim efektom, Comptonovim raspršenjem te tvorbom parova. Rezultat toga je velika prodornost γ zračenja što olakšava detekciju. Gama zračenje određuje se spektrometrijski – pomoću posebnih detektora broje se γ fotoni emitirani u vremenu. Takva metoda nije destruktivna i ne zahtjeva kemijsku predpripremu^{1,2}.

Neki radionuklidi su nam od posebnog interesa zato što su štetniji od ostalih. Primjer takvog radionuklida je ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,23$ a; $\sim 100\%$ β negativan raspad; slabi γ emiter)³. To je prirodni radionuklid iz raspadnog niza ^{238}U ($t_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ a; 100% α raspad; nije γ emiter)³. Prilikom radioaktivnog raspada novonastale jezgre potomci nisu nužno stabilne. Skup svih radioaktivnih jezgri koje uzastopno nastaju jedne iz druge nazivamo radioaktivni raspadni niz. Radioaktivni nizovi završavaju raspadom na stabilnu jezgu. ^{238}U i njegov potomci (niz) su sveprisutni u Zemlji. Jedan od njih, ^{222}Rn ($t_{1/2} = 3,82$ d; 100% α raspad; nije γ emiter)³ plemeniti je plin, koji djelomično isplinjava iz Zemlje u atmosferu. ^{222}Rn raspada se do ^{210}Pb , u tlu ili atmosferi, te ^{210}Pb iz atmosfere, suhom ili mokrom depozicijom, dospijeva na površinu Zemlje. ^{210}Pb uz to što je radioaktivno, također je kao i ostali izotopi olova toksično za biološke sustave. Produkt β raspada ^{210}Pb , ^{210}Po ($t_{1/2} = 138,38$ d; 100% α raspad; nije γ emiter)³, jedan je od najtoksičnijih teških metala. Stoga je praćenje ^{210}Pb od iznimne važnosti za javno zdravstvo i sveopće dobro.

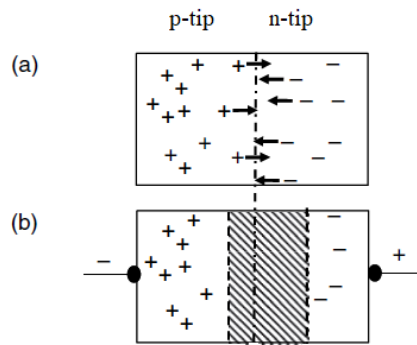
Osim prirodnih radionuklida u okoliš mogu dospjeti i umjetni (antropogeni) radionuklidi, primjerice izotopi stroncija, $^{89,90}\text{Sr}$, koji nastaju fizijom u nuklearnim reaktorima i testiranjem nuklearnog oružja. Izotop ^{89}Sr je kratkoživi ($t_{1/2} = 50,57$ d; $\sim 100\%$ β negativan raspad; nije γ emiter)³ i njegova prisutnost u okolišu je znak nedavne kontaminacije, dok se ^{90}Sr ($t_{1/2} = 28,8$ a; 100% β negativan raspad; nije γ emiter) dugo zadržava u okolišu. Tijekom 50-ih i 60-ih godina 20. stoljeća zbog brojnih nuklearnih testiranja, ali i nekoliko nuklearnih nesreća (primjerice u Černobilu i Fukušimi) mnoga su područja kontaminirana i posljedično ^{90}Sr dospijeva u hranidbeni lanac. Obzirom da se stroncij kemijski slično ponaša kao kalcij – predstavlja opasnost za zdravlje – ugrađuje se u kosti i zube što rezultira dugotrajnim izlaganju i naposljetku može izazvati karcinom kostiju, zubi ili okolnog tkiva⁴.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Metode detekcije zračenja.

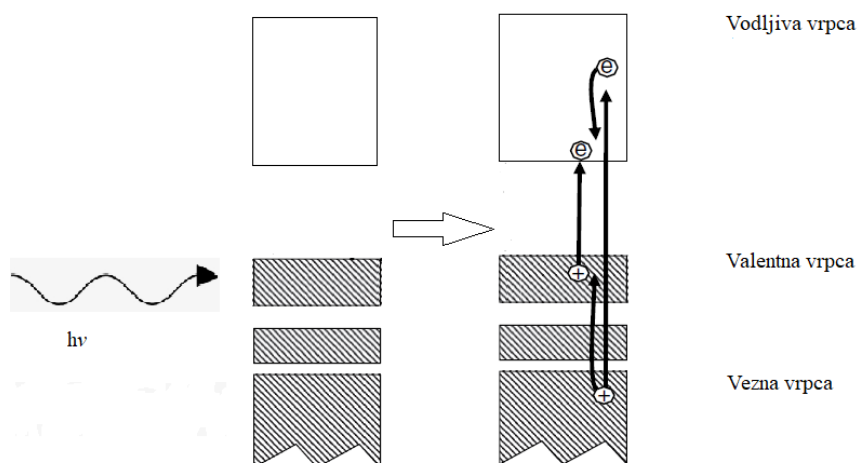
2.1.1. Gama spektrometrija

Mogućnost istovremenog mjerenja više γ emitera u željenom uzorku bez potrebe prethodne kemijske obrade uzorka omogućuje metoda γ spektrometrije. U tu svrhu koriste se silicijski ili germanijski poluvodički detektori kojima je princip rada sličan poluvodičkoj diodi sačinjenoj od n-tipa i p-tipa poluvodiča. N-tip poluvodič je materijal od prijelaznog metala, poput silicija, koji ima četiri valentna elektrona (smještena u valentnoj vrpici), u čiju je kristalnu rešetku umetnut atom elementa s pet valentnih elektrona. Rezultat takvog onečišćenja je lokalni višak elektrona koji nije ugrađen u rešetku silicija – slobodni elektroni, nosioci negativnog naboja (smješteni u vodljivoj vrpici), što rezultira s negativno nabijenim područjem unutar kristala. Nasuprot tome, u p-tip poluvodič umetnut je atom elementa koji ima samo 3 valentna elektrona. Rezultat takvog onečišćenja je lokalni manjak elektrona, koji možemo zamisliti kao višak šupljina (u valentnoj vrpici), koje su nosioci pozitivnog naboja, što rezultira pozitivno nabijenim područjem unutar kristala. Kada se spoje n-tip i p-tip poluvodiča na spoju dolazi do migracije elektrona iz n-tipa u p-tip, to jest migracije šupljina iz p-tipa u n-tip, te polarizacije spoja. Budući da su elektroni migrirali iz n-tipa, n-tip je pozitivno polariziran, dok je p-tip, iz kojega su migrirale pozitivno nabijene rupe negativno polariziran. Između njih nalazi se područje bez nosioca naboja – područje osiromašenja. Kada se na takav spoj djeluje polarizacijski obrnutim naponom, elektroni su privučeni pozitivnom električnom polju dok su šupljine privučene negativnom polju te dolazi do širenja područja osiromašenja. Slika 1 prikazuje polarizaciju n-tip i p-tip spoja te širenje područja osiromašenja nakon postavljanja napona obrnutog polarizaciji.



Slika 1. a) Migracija nosioca naboja nakon spajanja n-tip i p-tip poluvodiča. b) Širenje područja osiromašenja nakon postavljanja napona obrnutog polarizaciji spoja (uređeno prema Gilmore, 2011 [ref. 5]) .

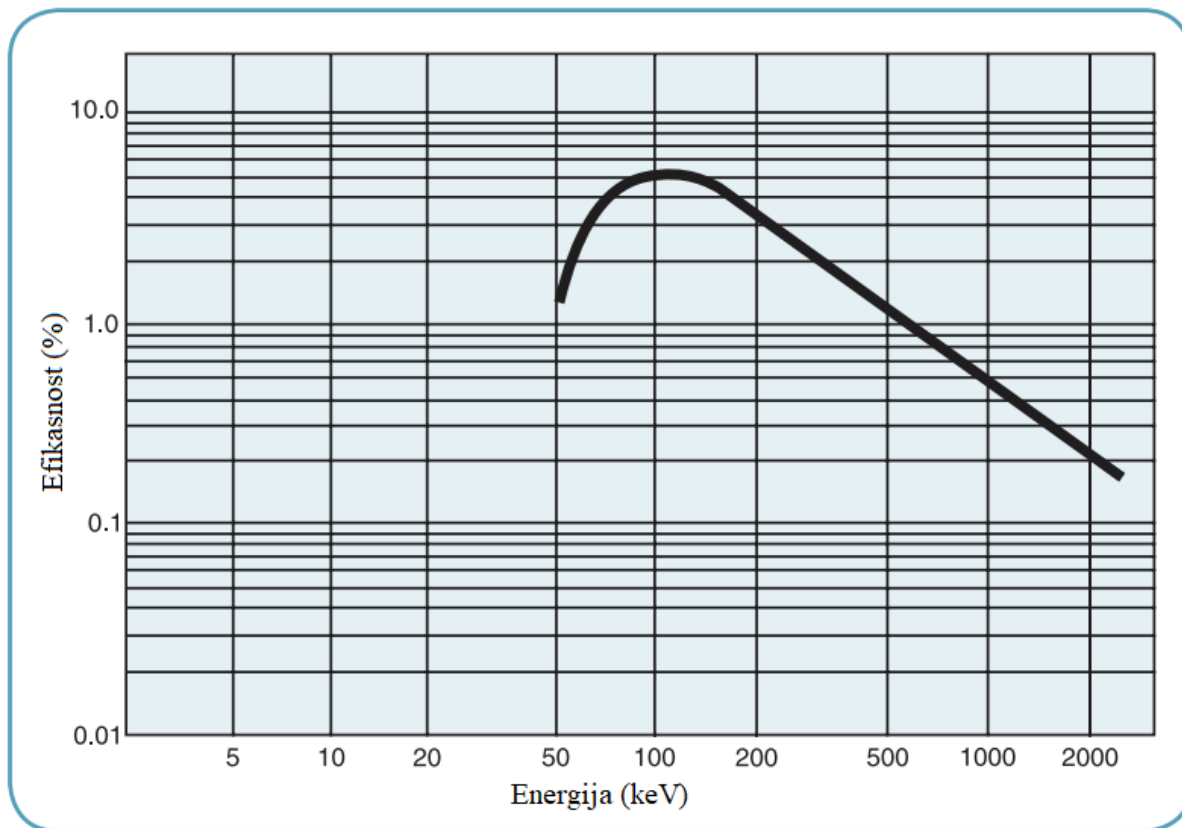
Područje osiromašenja je aktivno područje detektora u kojem fotoni međudjeluju s detektorom. Prilikom prolaska γ zrake kroz osiromašeno područje dolazi do međudjelovanja fotona i elektrona unutar rešetke. Fotoni pobuđuju elektrone u više energetske stanje, prelaze iz veznih ili valentnih vrpca u vodljive vrpce - nastaju parovi slobodnih elektrona i šupljina u osiromašenoj zoni, koji potom migriraju iz nje prema pozitivno, odnosno negativno nabijenoj zoni stvarajući električni impuls. Shematski prikaz toga procesa dan je na slici 2.



Slika 2. Shematski prikaz nastajanja parova nosioca naboja (impulsa) nakon međudjelovanja fotona s detektorom u osiromašenom području (uređeno prema Gilmore, 2011 [ref. 5]).

Napon impulsa proporcionalan je energiji fotona te se pomoću elektronskog sklopa pojačava. Napon izlaznih impulsa iz pojačala mjeri se elektronički te se sortira u kanale prema iznosu napona i broji se koliko je signala u pojedinom kanalu. Histogram koji prikazuje koliko je impulsa zabilježeno u pojedinom kanalu zapravo je γ spektar i grupacije od desetaka kanala čine fotovrh u spektru. Međutim, spektar približno monokromatskog γ zračenja nije sačinjen od jednog fotovrha. Fotoni međudjeluju s elektronima fotoelektričnim efektom, Comptonskim raspršenjem i tvorbom parova – foton predaje djelić energije elektronu te se rasprši i međudjeluje s drugim elektronom i tako sve dok se sva energija upadnog fotona ne preda detektoru ili dok foton ne napusti aktivnu zonu detektora nakon djelomične predaje energije. Opisana kaskadna predaja energije toliko je brza da elektronika to bilježi kao jedan impuls. Prema tome, jedna γ zraka u svom spektru ima potpuni energetska fotovrh i kontinuum manje energije od fotovrha zbog nepotpune predaje energije fotona detektoru^{2,5}.

Uz prednost što ne zahtjeva kemijsku pripremu i predkoncentraciju te omogućava istovremenu analizu više nuklida (γ emitera), γ spektrometrija ima i svoje mane. Ukupna efikasnost eksperimentalnog postava je niska. Efikasnost samog detektora, što je zapravo vjerojatnost potpune apsorpcije fotona, niska je zbog prodornosti γ zraka. Uz tu intrinzično nisku efikasnost detektora, efikasnost eksperimentalnog postava ovisi i o geometriji uzorka (zračenje se emitira izotropno, ne samo u smjeru detektora) te samoj matrici uzorka, zbog samo-apsorpcije. Maksimum efikasnosti tipičnog eksperimentalnog postava (cilindrična geometrija, polipropilenska posudica promjera oko 6 cm, visine 5 cm, napunjena s oko 200 g suhog tla) iznosi oko 5% pri 100 keV. Također, krivulja efikasnosti eksperimentalnog postava značajno se mijenja u području niskih energija čime se povećava nesigurnost određivanja efikasnosti i samog mjerenja. Tipična krivulja efikasnosti eksperimentalnog postava prikazana je na slici 3.



Slika 3. Krivulja efikasnosti tipičnog eksperimentalnog postava: cilindrična geometrija, polipropilenska posudica promjera oko 6 cm, visine 5 cm, napunjena s oko 200 g suhog tla (uređeno prema Mirion Technologies [ref. 6]).

Zbog niske efikasnosti eksperimentalnog postava detekcija uzoraka niskih aktivnosti provodi se nekoliko dana (80 h). Realni uzorci u sebi sadržavaju nekoliko γ emitera, te svaki emiter može emitirati po nekoliko γ zraka različitih intenziteta. Budući da zbog prirode međudjelovanja svaka γ zraka ima potpuni energetske fotovrh i kontinuum niže energije, niskoenergetski dio spektra je jako popularan. Dodatno, uz sve interferirajuće γ zrake iz uzorka, spektar populiraju i γ zraka iz okoline, kozmičko zračenje i sekundarno zračenje koje nastaje u blizini detektora uslijed djelovanja kozmičkog zračenja. Zaštita od zračenja okoline postiže se postavljenjem uzorka i detektora u olovni štit, međutim to često nije dovoljno kako bi se detektirale niske aktivnosti emitera niskih energija^{2,5}.

U γ spektroskopiji danas je uobičajeno koristiti germanijske detektore. Oni imaju veću efikasnost detekcije γ zraka od silicijskih detektora. Vjerojatnost međudjelovanja fotona s detektorom raste s protonskim brojem elementa od kojega je izrađen poluvodički detektor i s dimenzijama osiromašenog područja detektora. Germanij ($Z=32$) ima viši

protonski broj od silicija ($Z=14$) te je moguće proizvesti germanijski detektor većih dimenzija od silicijskog. Međutim, razlika između energija vodljive i valentne vrpce obrnuto je proporcionalna protonskom broju, prema tome manja je kod germanija nego kod silicija. Kod germanija je dovoljno mala da dolazi do termičkog pobuđenja elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, to jest dolazi da stvaranja šuma u signalu. Radi smanjenja šuma, germanijski detektori, za razliku od silicijskih, zahtjevaju hlađenje, najčešće tekućim dušikom, ali postoje i izvedbe s električnim hlađenjem. Također, detektori se zajedno s uzorkom postavljaju u olovni štiti kako bi se zaštitili od okolnog zračenja^{2,5}.

2.1.1. Tekućinsko scintilacijsko brojenje

Scintilacija je proces u kojemu neke tvari, scintilatori, uslijed djelovanja ionizirajućeg zračenja emitiraju vidljivu svjetlost ili UV zračenje. Scintilatori mogu biti krutine, tekućine ili plinovi. Tekući scintilatori su najčešće organske aromatske molekule poput 2,5-difenilaksazola otopljene u organskom otapalu. Ionizirajuće zračenje u takvoj otopini pobuđuje molekule otapala koje još uvijek nepoznatim mehanizmom, pobuđuju viša elektronska i vibracijska stanja scintilatora. Internom konverzijom, te naposljetku emisijom fotona, scintilator se relaksira u osnovno stanje. Tekućinsko scintilacijsko brojenje (eng. *Liquid Scintillation Counting*, LSC) je metoda koja koristi proces scintilacije u tekućem scintilatoru za određivanje zračenja u uzorku. Nastali fotoni detektiraju se pomoću fotomultiplikatorskih cijevi (eng. *Photomultiplier tube*, PMT). Izlazni napon fotomultiplikatorske cijevi proporcionalan je energiji zračenja. Opisana metoda najčešće se koristi za određivanje β i α zračenja, no moguće je mjerenje γ zračenja slabog intenziteta. Iz uzorka se kemijski izoliraju ciljani nuklidi kako bi se očistili od interferirajućih nuklida i spojeva koji gase scintilacije. Vodena faza s ciljanim nuklidom zatim se pomiješa sa scintilacijskim koktelom – otopinom koja sadrži scintilator, organsko otapalo i surfaktante. Ako scintilator emitira fotone koji nisu u rasponu valnih duljina koje detektira fotomultiplikatorska cijev dodaju se i *Wavelength shifter* – i, spojevi koji apsorbiraju zračenje te emitiraju zračenje valne duljine za koju PMT . Pripremljeni uzorak u staklenoj ili plastičnoj bočici se postavlja u analizator, najčešće između dvije fotomultiplikatorske cijevi te se elektronički odbacuju impulsi koji nisu u koincidenciji (impulsi iz samo jedne cijevi). Metoda također razlikuje α zračenje od γ i β zračenja na temelju dužine trajanja impulsa – signal iz cijevi nastao α zračenjem gasi se duže, pa je moguće pouzdano odrediti α zračenje uz β i γ emitere^{1,2,7}.

Pomoću scintilatorskog analizatora također je moguće određivanje radionuklida metodom Čerenkovljeva brojenja. Ta metoda temelji se na fenomenu Čerenkovljevog zračenja – kada nabijena čestica putuje kroz medij brzinom većom od brzine svjetlosti u tom mediju (čestice se ne mogu gibati brže od svjetlosti u vakuumu, no mogu u drugim medijima) emitiraju kontinuum elektromagnetskog zračenja, koji sadrži UV i vidljivo zračenje te ima maksimum intenziteta pri 420 nm. Emisija fotona rezultat je lokalne polarizacije te relaksacije u prvotno stanje molekula uzduž putanje nabijene čestice. Opisana pojava analogna je probijanju zvučnog zida. Čerenkovljevo brojenje vrlo je slična metoda tekućinskog scintilacijskog brojenja, ali se uzorku ne dodaje koktel – ciljani nuklidi se nakon izdvajanja u matrici stavljaju u scintilacijski brojač te fotomultiplikatorske cijevi detektiraju Čerenkovljevo zračenje, a ne scintilacije kao kod scintilacijskog brojenja. Pomoću Čerenkovljeva brojenja mogu se odrediti isključivo visokoenergetski β emiteri čije su β čestice brže od svjetlosti u mediju u kojem se broje^{1, 2, 7}.

Prednost LSC metode je njena efikasnost detekcije α i β emitera. Većina α i β zračenja je zbog 4π geometrije u koktelu upotpunosti apsorbirana. Tablica 1 [ref. 8] prikazuje tipične efikasnosti brojenja za neke radionuklide. Zbog visokih efikasnosti brojenja, α i β emiteri mogu se pouzdano izbrojati u kratkom vremenu, no zahtjevaju kemijsku pripremu. Metoda je primjenjiva za brojenje čistih β emitera, posebice niskoenergetskih poput ^3H ($t_{1/2} = 12,31$ a; 100% β negativan raspad; $E_{\beta, \max} = 18,59$ keV; nije γ emiter)³ i ^{14}C ($t_{1/2} = 5700$ a; 100% β negativan raspad; $E_{\beta, \max} = 156,48$ keV; nije γ emiter)³. Nasuprot tome, brojenja na γ detektoru zbog niskih efikasnosti traju značajno duže, ali ne zahtijevaju pripremu. Prema tome odabir metode za određivanje nuklida ovisi o tipu nuklida i njihovim aktivnostima^{1, 2, 5, 7, 8}.

Tablica 1. Efikasnosti metode tekućeg scintilacijskog brojenja za određene nuklide⁸.

Nuklid	$E_{\beta,max}$ / keV	Efikasnost / %
Niskoenergetski β emiteri		
^3H	19	60-70
^{210}Pb	17	
^{241}Pu	20	
^{63}Ni	64	80
^{14}C	156	90-95
^{35}S	167	90-95
Visokoenergetski β emiteri		95
Čerenkovljevo brojenje		
^{32}P	1700	45
^{89}Sr	1500	30
α emiteri (aktinoidi)		do 100
γ emiteri		1-5

2.2. Određivanje radioizotopa $^{89,90}\text{Sr}$ i ^{210}Pb

2.2.1. Razvijanje i optimiranje metode

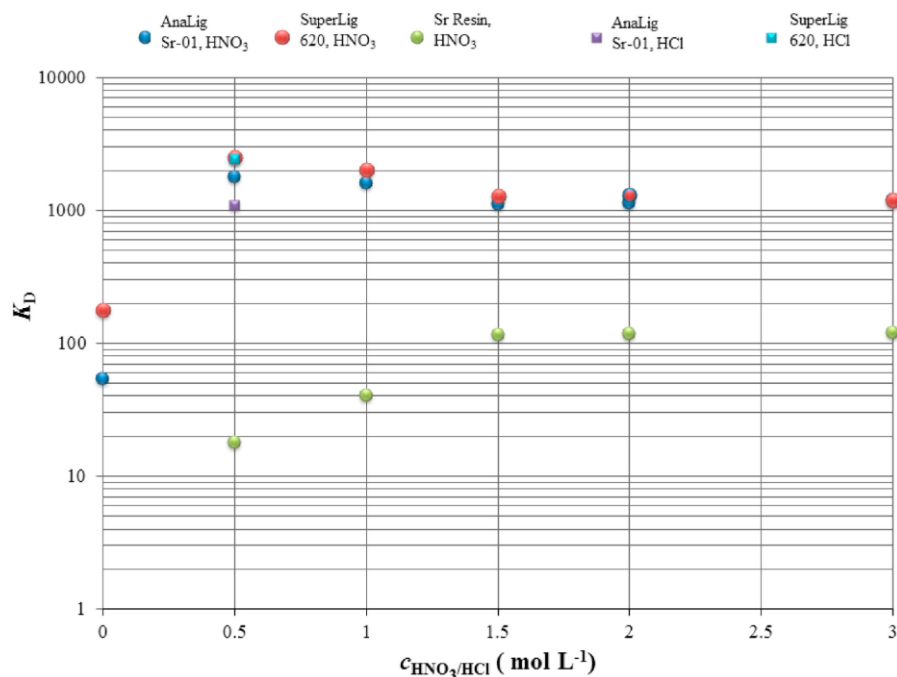
Očekivane aktivnosti radionuklida u okolišnim uzorcima vrlo su niske (nekoliko desetaka Bq/kg aktivnosti prirodnih nuklida u suhom tlu, do nekoliko Bq/kg aktivnosti prirodnih nuklida u suhoj tvari vegetacije). Prema tome, za određivanje aktivnosti čistih α ili β emitera (i γ emitera ukoliko emitiraju u niskoenergetskom dijelu spektra) potrebna je predkoncentracija i radiokemijska separacija ciljanih nuklida. Radiokemijske separacije temeljene su na klasičnim i kromatografskim dugotrajnim ručnim metodama, koje često uključuju veliki broj koraka⁹. Zbog toga se razvijaju nove metode kojima se pokušava smanjiti i automatizirati cijeli proces ili barem dio procesa. Tehnike ekstrakcije na krutoj fazi koristeći selektivne smole pokazuju obećavajuće rezultate za tu svrhu. Omogućuju jednostavno pročišćavanje, visoku selektivnost prema analitu te visoke predkoncentracijske faktore uz korištenje manje kemikalija¹⁰. Budući da se analiza radionuklida sastoji od više koraka te često uključuje više metoda detekcije nuklida, nije moguće upotpunosti automatizirati cijeli postupak. Coxa i suradnici razvili su brzu i pouzdanu metodu kojom se iz jednog uzorka sekvencijski predkoncentriraju i odjeljuju radionuklidi ^{210}Pb i $^{89,90}\text{Sr}$. Također, ukoliko su prisutni radionuklidi barija, moguće je i njihovo odjeljivanje. Odjeljivanje i predkoncentracija je upotpunosti automatizirano te se

nakon tih koraka detekcija vrši ovisno o uzorku, dostupnim detektorima i okolnostima analize¹¹. Coha i suradnici koristili su dvije visokoselektivne smole AnaLig®Sr-01 i SuperLig®620 proizvođača IBC Technologies, iako je za separaciju stroncija (i olova) najčešće korištena Sr smola. Razlog tome je što Sr smola zbog curenja liganda nije prikladna za uzorke velikog volumena, kakvi su često okolišni uzorci. Korištene smole mogu se koristiti višekratno bez gubitka performansi¹². Silika gel korišten je kao kruti nosač na koji je preko spojnica kovalentno vezan modificirani 18-kruna-6 eter. Takvi makrociklički spojevi mogu vezati selektivno mete katione u tragovima uz prisutnost interferirajućih kationa poput Mg²⁺, Ca²⁺ ili Na⁺.

U svrhu potvrde primjerenosti smola za separaciju ciljanih elemenata koeficijenti raspodjele u korištenim smolama i Sr smoli određeni su za Sr, Pb i Ba u različitim koncentracijama HNO₃ i HCl prema formuli:

$$K_D = \frac{c_0 - c_s}{c_s} * \frac{V}{m} * (\text{mgL}^{-1}) \quad (5)$$

gdje je c_0 (mg L⁻¹) početna koncentracija elementa u vodenoj fazi, c_s (mg L⁻¹) koncentracija elementa u vodenoj otopini nakon ravnoteže sa smolom, V (mL) je volumen vodene faze, a m (mg) masa smole. Po 10 mL vodene otopine početnih koncentracija 10 mg L⁻¹ pomiješano je s 0,2 g smole te je mjerena početna koncentracija kationa i koncentracija nakon ravnoteže plamenom atomskom apsorpcijskom spektroskopijom. Rezultati mjerenja za stroncij prikazani su na slici 4 [ref. 11]. Jasno je da obe smole vežu stroncij jače nego Sr smola te je optimalno vezanje elemenata postignuto iz matrice HNO₃ koncentracije 0,5 mol dm⁻³.



Slika 1. Ovisnost koeficijenta raspodjele Sr²⁺ u otopinama različitih koncentracija HNO₃ odnosno HCl za AnaLig®Sr-01, SuperLig®620 i Sr smolu¹¹.

Mjerenje koeficijenta raspodjele za olovo, odnosno barij pokazalo je da AnaLig®Sr-01 i SuperLig®620 smole vežu Pb i Ba čvršće nego stroncij, no u realnim uzorcima koncentracije olova i barija su znatno manje te ne ometaju vezanje stroncija na smole. Korištene smole pogodne su za vezanje sva tri elementa¹¹.

U prijašnjem radu Cocha je pokazala da se Pb skida s AnaLig®Sr-01 smole s HCl koncentracije 9 mol dm⁻³ ili s Na₂H₂EDTA koncentracije 0,01 mol dm⁻³ pri pH 4,5 [ref. 13]. Optimiranje eluiranja Sr i Ba provedeno je na način da je kolona napunjena s 0,8 g AnaLig®Sr-01 smole, te je smola natopljena s 2,5 mL HNO₃ koncentracije 2 mol dm⁻³. Uzorak koji je sadržavao 0,5 mg Sr (stabilnog) + 30 Bq ⁸⁵Sr (γ emiter) i 30 Bq ¹³³Ba (γ emiter) nanjet je na kolonu koja je potom isprana s 10 mL deionizirane vode. Elementi su zatim eluirani s otopinom Na₂H₂EDTA pri različitim pH vrijednostima (4,5-11). Eluacijski profili Sr i Ba te krivulje prodora određeni su skupljanjem frakcija od 5 mL (Sr) odnosno 3 mL (Ba), pri različitim brzinama protoka, te su aktivnosti, odnosno iskorištenja separacije, u pojedinim frakcijama određene γ spektrometrijom¹¹.

Automatizacija separacije postignuta je korištenjem peristaltičke pumpe i dvaju elektronički kontroliranih ventila – ventil 1 je ulazni, pomoću kojega odabiremo koja se otopina upumpava kroz kolonu, dok je ventil 2 izlazni – pomoću njega odabiremo u koju se bočicu

(frakciju) skuplja eluat nakon prolaska kroz kolonu. Razvijen je *software* koji upravlja pumpom i ventilima. Za separaciju pomoću AnaLig®Sr-01 smole napunjena je BioRad kolona ($A = 0.6 \text{ cm}^2$, $h = 4.5 \text{ cm}$) s 0,8 g smole odnosno za separaciju na SuperLig®620 smoli napunjena je Supelco kolona ($A = 0.6 \text{ cm}^2$, $h = 2 \text{ cm}$). Slijed koraka separacije je prikazan u tablici 2 [ref. 11].

Tablica 2. Slijed automatiziranih koraka za separaciju olova, stroncija i barija¹¹.

Korak	Brzina protoka / mL min⁻¹	Volumen eluensa / mL
(1,10) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	3	5
(2) Kondicioniranje s HNO₃ (2 M za AnaLig®Sr-01, 0,5 M za SuperLig®620)	3	10
(3) Nanošenje uzorka u odgovarajućoj matrici	3	20
(4) Ispiranje s 0,5 M HNO₃	3	10
(5) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	1	3
(6) Eluiranje Pb s 0,01 M Na₂H₂EDTA, pH 4,5	1	20
(7) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	1	3
(8) Eluiranje Sr s 0,05 M Na₂H₂EDTA, pH 6-6,5	1	20
(9) Eluiranje Ba s 0,05 M Na₂H₂EDTA, pH 9-9,5	1	55

Razvijena metoda zatim je provjerena referentnim materijalima poznatih aktivnosti: IAEA-TEL-2018-03 uzorak vode, IAEA-TEL-2017-03 uzorak mlijeka u prahu te IAEA A-12 uzorak kostiju. Aktivnost ²¹⁰Pb određena je prethodno opisanom metodom γ spektrometrijom i Čerenkovljevim brojenjem, aktivnosti ^{89,90}Sr određene su Čerenkovljevim brojenjem, a aktivnost ¹³³Ba γ spektrometrijom. Rezultati imaju pristranost do 6% za ²¹⁰Pb, ⁸⁹Sr i ¹³³Ba, dok za ⁹⁰Sr iznosi do 12% što je i dalje prihvatljivo s obzirom da je aktivnost toga nuklida mala. Separacija i detekcija nuklida iz referentnih materijala pokazala je da je iskorištenje separacije blizu 100% [ref. 9].

2.2.2. Rezultati odjeljivanja

Okolišni uzorci često sadržavaju ²¹⁰Pb i ⁹⁰Sr te je razvijena metoda pogodna za njihovo razdvajanje što predstavlja napredak naspram dosadnjašnjih metoda. Primjenjenim metodama potrebno je postići granice detekcije propisane pravilnikom. CoHa i suradnici također su usporedili različite načine detekcije ²¹⁰Pb. Zbog niske aktivnosti i intenziteta emitirane γ zrake ($E_\gamma = 46,54 \text{ keV}$, $I = 4,25 \%$)³ nije ga moguće odrediti u prihvatljivom vremenu direktno γ spektrometrijski,

no opisana metoda separacije i detekcija γ spektrometrijski ili LSC metodom je zadovoljavajuća. U slučaju nuklearne katastrofe očekivani uzorci sadržavaju visoke aktivnosti radionuklida barija i stroncija dok je koncentracija olova zanemariva. Tada je moguće smanjiti vrijeme separacije smanjivanjem količine korištene smole. Eluirane frakcije mogu se brzo odrediti LSC metodom te je moguće za još brže rezultate ponijeti sustav za separaciju uz prijenosni LSC analizator na teren¹¹.

Razvijene metode pogodne su za separaciju radionuklida olova, stroncija i barija. Mjenjajući pH kelirajućeg agensa $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ mogu se dobiti čiste frakcije s iskorištenjem blizu 100%. Visokoselektivne smole omogućile su razvijanje i implementaciju automatizirane metode koja smanjuje vrijeme analize, troškove te količinu stvorenog otpada od konvencionalnih metoda.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. Loveland, W. D.; Morrissey, D. J.; Seaborg, G. T. *Modern Nuclear Chemistry*, 2nd ed.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, 2017.
2. Choppin, G. R.; Liljenzin, J.-O.; Rydberg, J.; Ekberg, C. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*, 4th ed.; Academic Press: San Diego, CA, 2013.
3. Nuclear data – table – laboratoire national Henri becquerel. Lnhb.fr. <http://www.lnhb.fr/nuclear-data/nuclear-data-table/> (pristupljeno 2.4.2023.).
4. Newcombe, H. B. Magnitude of Biological Hazard from Strontium-90. *Science* 1957, 126 (3273), 549–551. <https://doi.org/10.1126/science.126.3273.549>.
5. Gilmore, G. *Practical Gamma-Ray Spectroscopy*, 2nd ed.; Wiley-Blackwell: Hoboken, NJ, 2011.
6. Mirion Technologies. <https://www.gammadata.se/assets/Uploads/SEGe-detectors-C49317.pdf> (pristupljeno 2.4.2023.)
7. L'Annunziata, M. F. *Handbook of Radioactivity Analysis*; Elsevier Science & Technology, 2003.
8. *Liquid Scintillation Counting*. Hidex. <https://hidex.com/ebooks/liquid-scintillation-measuring-procedures/introduction/liquid-scintillation-counting/> (pristupljeno 29. ožujka 2023.).
9. Vajda, N.; Kim, C.-K. Determination of Radiostrontium Isotopes: A Review of Analytical Methodology. *Appl. Radiat. Isot.* 2010, 68 (12), 2306–2326. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.05.013>.
10. Cerdà, V. Automation of Radiochemical Analysis by Flow Techniques – A Review. *Trends Analyt. Chem.* 2019, 118, 352–367. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.001>.
11. Coha, I.; Dulanská, S.; Tucaković, I.; Grahek, Ž. Synergy of Flow Injection System and Molecular Recognition Technology Products for Rapid Determination of $^{89,90}\text{Sr}$ and ^{210}Pb . *Talanta* 2021, 225 (121959), 121959. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121959>.
12. DeVol, T. A.; Clements, J. P.; Farawila, A.; O'Hara, M. J.; Egorov, O. B.; Grate, J. W. Characterization and Application of SuperLig® 620 Solid Phase Extraction Resin for Automated Process Monitoring of ^{90}Sr . *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2009, 282 (2), 623–

628. <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0219-z>.

13. Dulanská, S.; Cocha, I.; Silliková, V.; Goneková, Z.; Horváthová, B.; Nodilo, M.; Grahek, Ž. Sequential Determination of ^{90}Sr and ^{210}Pb in Bone Samples Using Molecular Recognition Technology Product AnaLig® Sr-01. *Microchem. J.* 2020, 157 (105123), 105123. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105123>.

Izjava o izvornosti

Ja, Tomislav Ilievski, izjavljujem da je moj seminarski rad izvorni rezultat mog rada te da se u izradi seminarskog rada nisam koristio/-la drugim izvorima osim onima koji su u njemu navedeni.



(potpis studenta)