

Tomislav Ilievski:

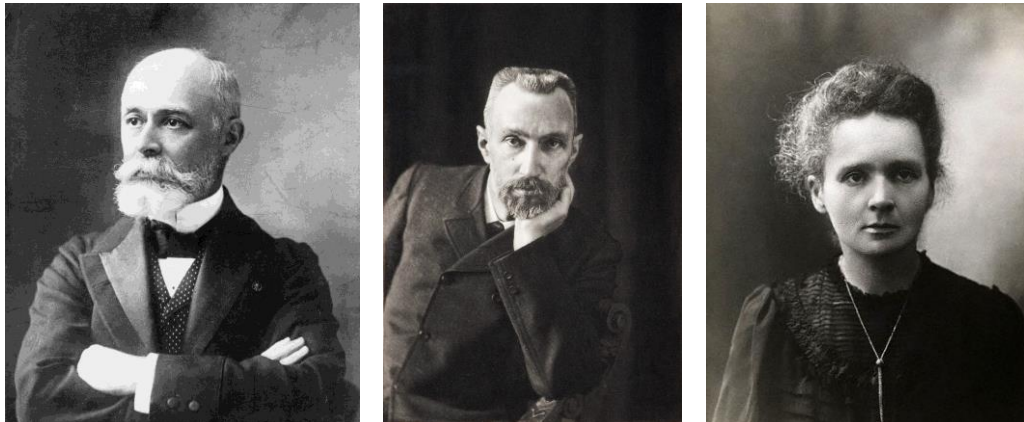
# METODE BRZOG I POUZDANOG ODREĐIVANJA RADIOIZOTOPA STRONCIJA I OLOVA

## Kemijski Seminar 1

Coha, I.; Dulanská, S.; Tucaković, I.;  
Grahek, Ž. Synergy of Flow Injection  
System and Molecular Recognition  
Technology Products for Rapid  
Determination of <sup>89,90</sup>Sr and <sup>210</sup>Pb.  
Talanta 2021, 225

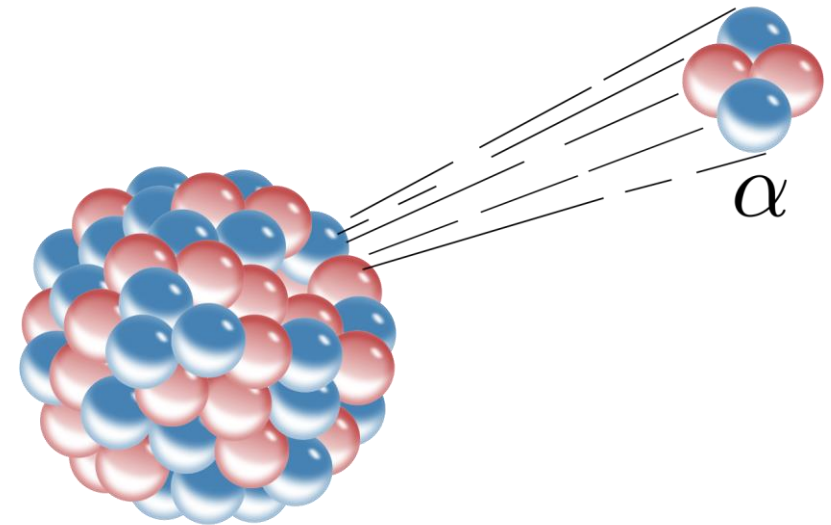
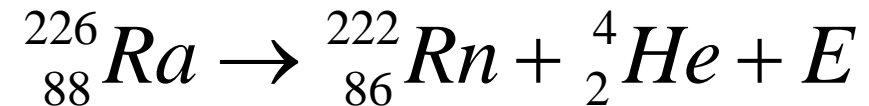
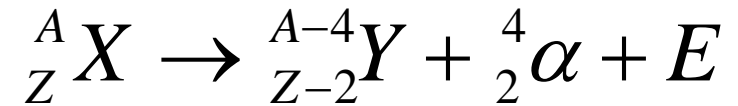
# RADIOAKTIVNOST

- ❖ Spontani proces pretvorbe nestabilnih jezgri u nove jezgre uz emisiju energije (zračenja)
- ❖ Nekoliko vrsta raspada:  $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$  raspadi, zahvat elektrona
- ❖ Jezgre podložne više vrsta raspada
- ❖ Mogu ali nemoraju emitirati  $\gamma$  zračenje (fotoni)



Znanstvenici zaslužni za otkriće radioaktivnosti. Slijeva nadesno: Antoine Henri Becquerel, Pierre Curie i Maria Skłodowska-Curie

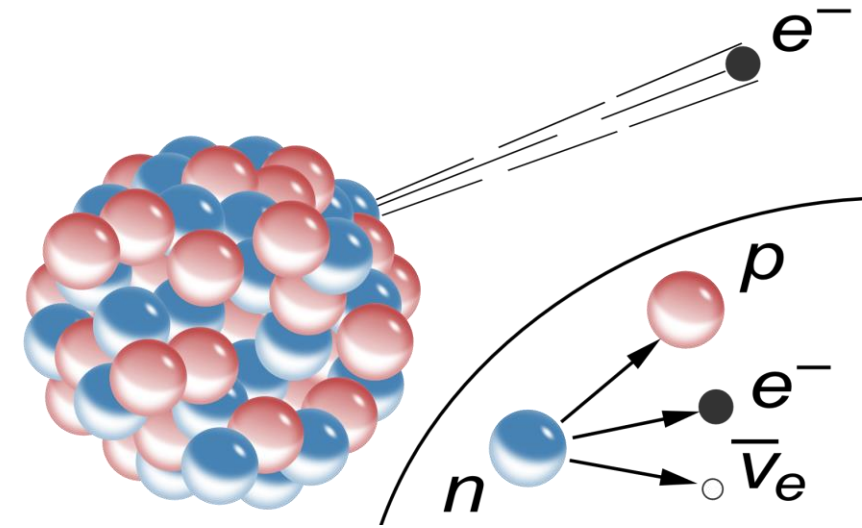
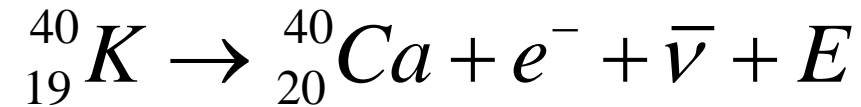
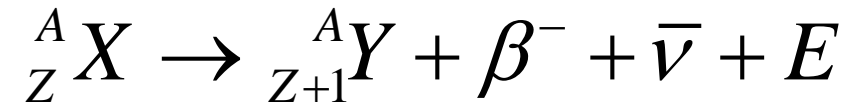
# ALFA RASPAD



Ilustracija  $\alpha$  raspada

- ❖  $\alpha$  čestica = jezgra He
- ❖ Velika masa i naboj (4 u; +2e)  $\rightarrow$  mala prodornost
- ❖ Izuzetno štetne u organizmu
- ❖ Dikretne energije čestica, red veličine nekoliko MeV
- ❖ Mala prodornost  $\rightarrow$  samoapsorpcija  $\rightarrow$  teška pouzdana detekcija

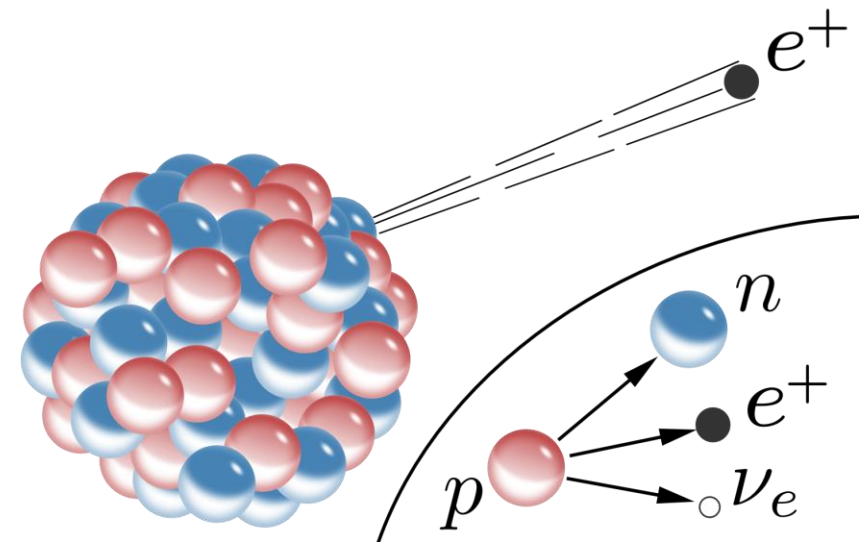
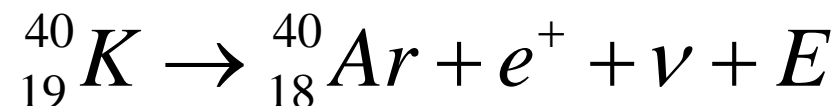
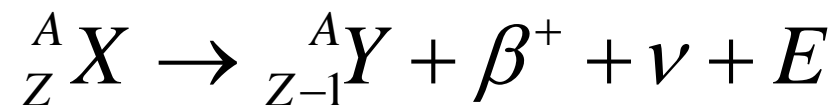
# BETA NEGATIVAN RASPAD



Ilustracija  $\beta^-$  raspada

- ❖  $\beta^-$  čestica = elektron
- ❖ Mala masa i naboj ( $\sim 0,0005$  u;  $-1e$ )  $\rightarrow$  srednja prodornost
- ❖ Štetne unesene u organizmu
- ❖ Kontinuirane energije, maksimum: nekoliko desetaka keV do nekoliko MeV

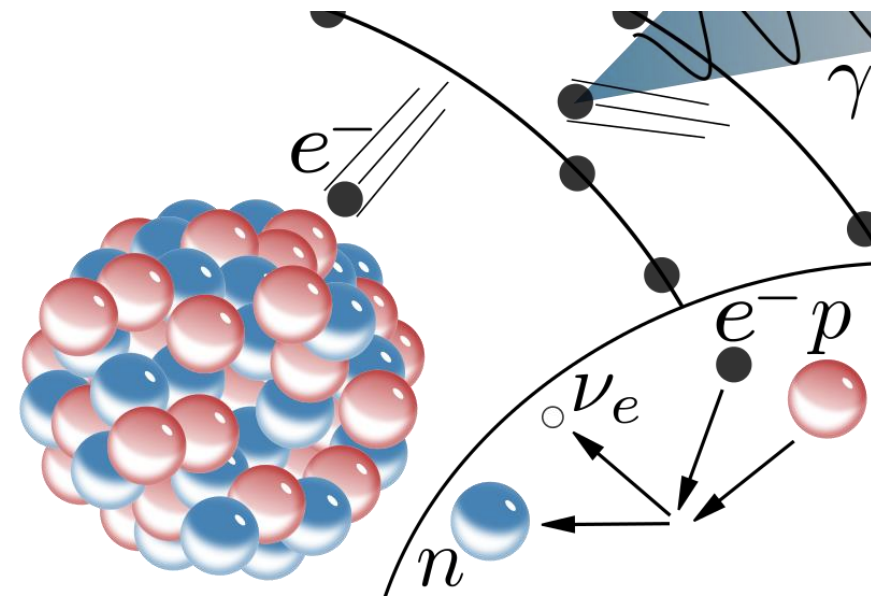
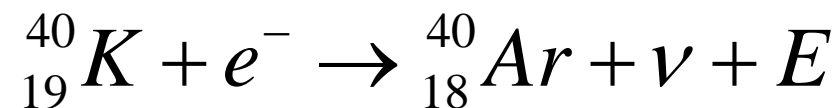
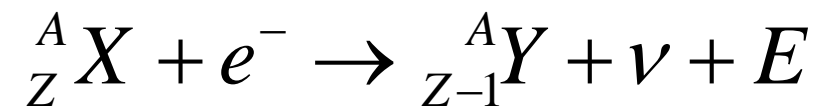
# BETA POZITIVAN RASPAD



Ilustracija  $\beta^+$  raspada

- ❖  $\beta^+$  čestica = pozitron (anti-elektron)
- ❖ Mala masa i naboj ( $\sim 0,0005$  u;  $+1e$ )  $\rightarrow$  srednja prodornost
- ❖ Štetne unesene u organizmu
- ❖ Kontinuirane energije, maksimum: nekoliko desetaka keV do nekoliko MeV

# ZAHVAT ELEKTRONA

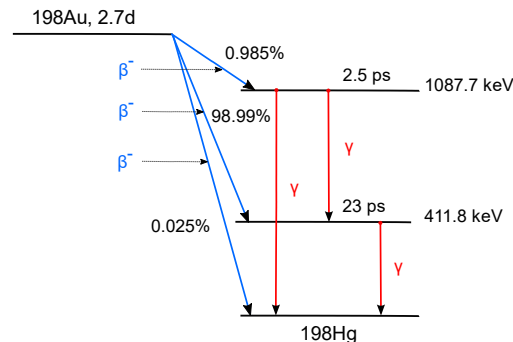


Ilustracija zahvata elektrona

- ❖ Jezgra hvata elektron iz K ljuske elektronskog omotača
- ❖ Elektron iz L okupira orbitalu uhvaćenog elektrona → x zrake
- ❖ Prilikom prelaska elektrona iz više ljusek moguća ionizacija – Augerovi elektroni

# GAMA ZRAČENJE

- ❖ jezgre produkti u pobuđenom stanju
- ❖ Relaksacija emisijom fotona (analogno kemiluminiscenciji)
- ❖ Diskretne energije, nekoliko keV do nekoliko MeV

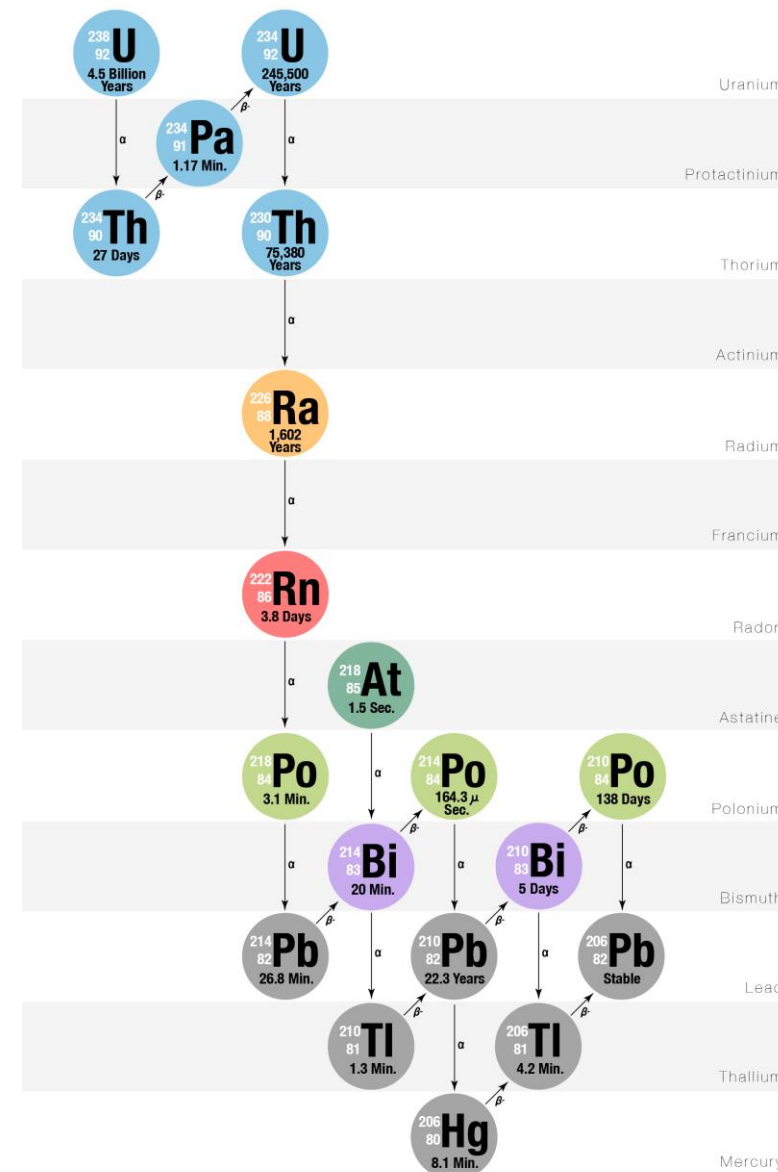


Dijagram raspada  $^{198}\text{Au}$ . Vidljiva su 3 načina  $\beta^-$  raspada u različite energetska stanja jezgre  $^{198}\text{Hg}$  i moguće  $\gamma$  emisije.

# NUKLIDI OD INTERESA

- ❖  $^{210}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 22,23 \text{ a}$ , 100%  $\beta^-*$ , gama emiter) – primordijalni nuklid iz uranijevog niza, roditelj  $^{210}\text{Po}$  ( $t_{1/2} = 138,38 \text{ d}$ , 100%  $\alpha^*$ )
- ❖  $^{89}\text{Sr}$  ( $t_{1/2} = 50,57 \text{ d}$  100%  $\beta^-*$ ) – antropogeni nuklid, znak nedavne kontaminacije
- ❖  $^{90}\text{Sr}$  ( $t_{1/2} = 28,8 \text{ a}$  100%  $\beta^-*$ ) – antropogeni nuklid ugrađuje se u kosti i zube → dugotrajna izloženost i karcinom
- ❖  $^{133}\text{Ba}$  ( $t_{1/2} = 10,54 \text{ a}$ , 100%  $\beta^-*$ ) – antropogeni nuklid

\* Laboratoire National Henri Becquerel

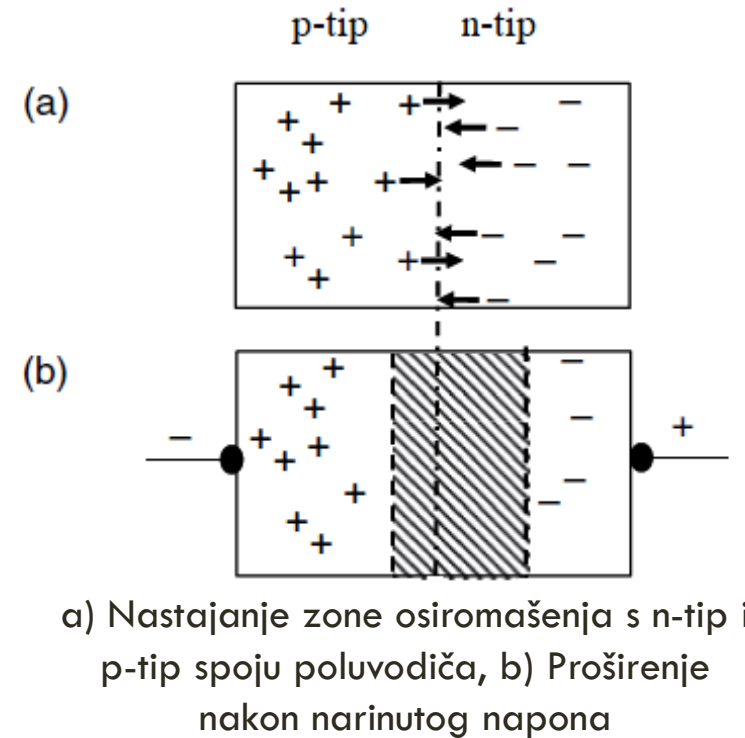


Raspadni niz  $^{238}\text{U}$



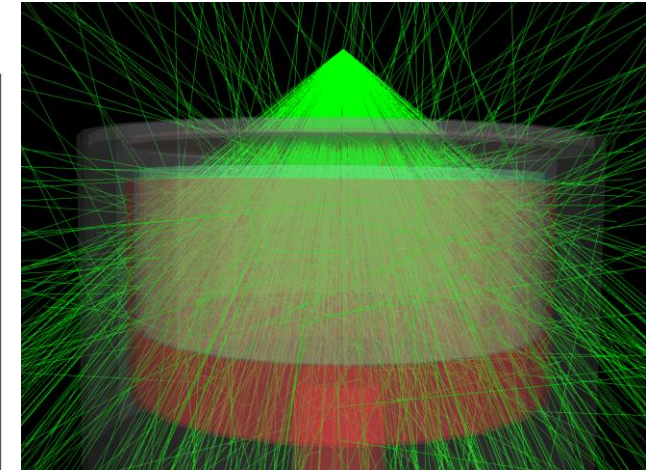
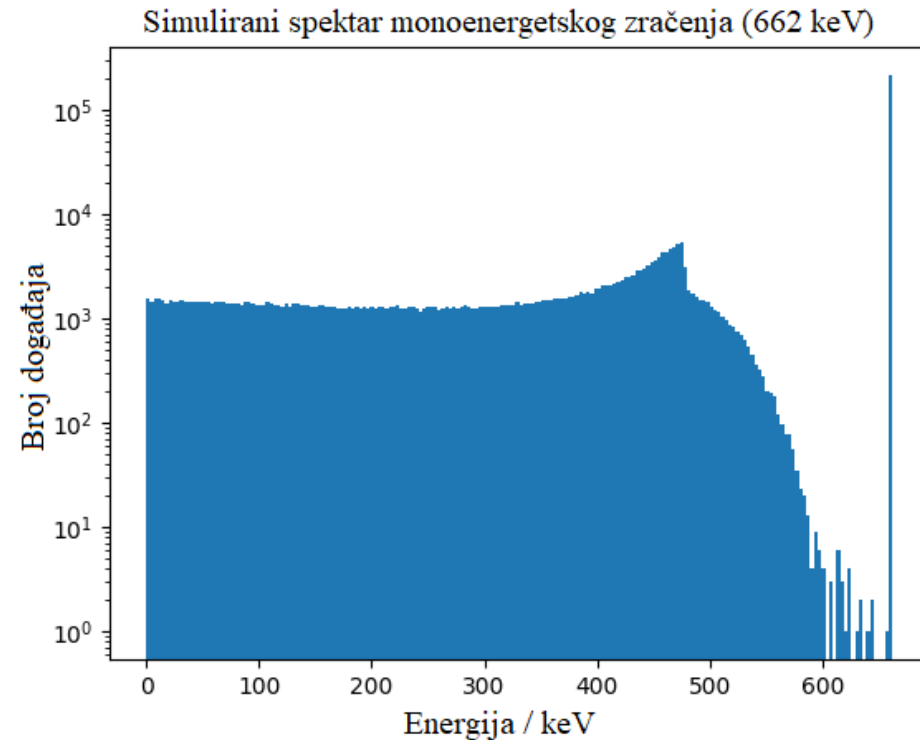
# GAMA SPEKTROMETRIJA

- ❖ Poluvodički detektori, Si (prije) ili Ge (sada)
- ❖ Određivanje više  $\gamma$  emitera istovremeno
- ❖ Ne zahtjeva kemijsku predpripremu
- ❖ Fotoni nemaju masu niti naboj  $\rightarrow$  slabo međudjelovanje, velika prodornost
- ❖ Međudjelovanje s fotonima: Fotoelektrični efekt, Comptonovo raspršenje, tvorba parova  $\rightarrow$  nepotpuna apsorpcija  $\gamma$  zračenja



# GAMA SPEKTROMETRIJA - PROBLEMI

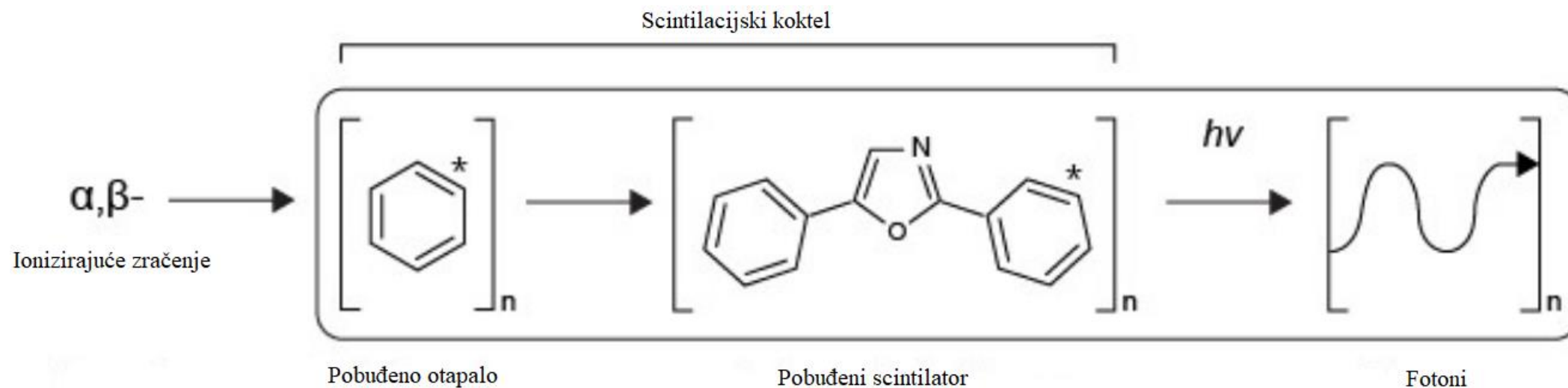
- ❖ Niskoenergetski dio spektra jako popularan
- ❖ Pozadinsko zračenje
- ❖ Dugo vrijeme brojanja
- ❖ Niska efikasnost eksperimentalnog postava



Ilustracija MC simulacije apsorpcije gama zračenja točkastog izvora energije 662 keV ( $^{137}\text{Cs}$ ).

Simulirani spektar monoenergetskog zračenja. Spektar sadrži fotovrh pune energije i kontinuum manje energije.

# TEKUĆE SCINTILACIJSKO BROJENJE



Schematski prikaz principa rada tekućeg scintilacijskog brojenja

- ❖ Fotone detektiraju 2 fotomultiplikatorske cijevi – broje se događaji u koincidenciji
- ❖ Čerenkovljeno zračenje – čestice brže od svjetlosti u mediju → emisija fotona - analogno probijanju zvučnog zida
- ❖ Čerenkovljeno brojenje – nije potreban koktel, visokoenergetski  $\beta$  emiteri

# TEKUĆE SCINTILACIJSKO BROJENJE

Efikasnosti metode tekućeg scintilacijskog brojenja za određene nuklide\*

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

# KEMIJSKO ODJELJIVANJE STRONCIJA

- ❖ Klasične metode bazirane na tekućinsko tekućinskoj kromatografiji: Vremenski dugo traju, puno koraka, puno kemikalija i štetnosti za analitičara \*
- ❖ Tehnike ekstrakcije na krutoj fazi - jednostavno pročišćavanje, visoka selektivnost\*\*

\* Vajda, Nóra et al., 2010.

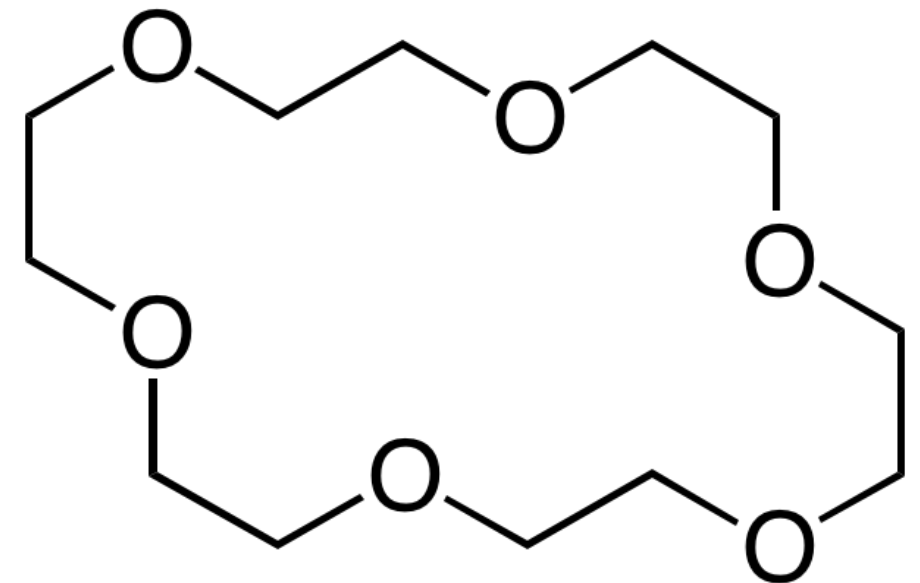
\*\* Cerdà, Víctor et al., 2019.

# EKSTRAKCIJA NA KRUTOJ FAZI

- ❖ Jednostavnije odjeljivanje kationa zemnoalkalijskih metala
- ❖ Visokoselektivne smole AnaLig®Sr-01 i SuperLig®620, pogodne za vezanje stroncija, olova i barija \*
- ❖ Modificirani 18-kruna-6-eter kovalentno vezan za silika gel
- ❖ Pogodne za višestruku uporabu i automatizaciju \*\*

\*Swearingen, K. J. et al., 2016.

\*\*DeVol, T. A. et al., 2009.



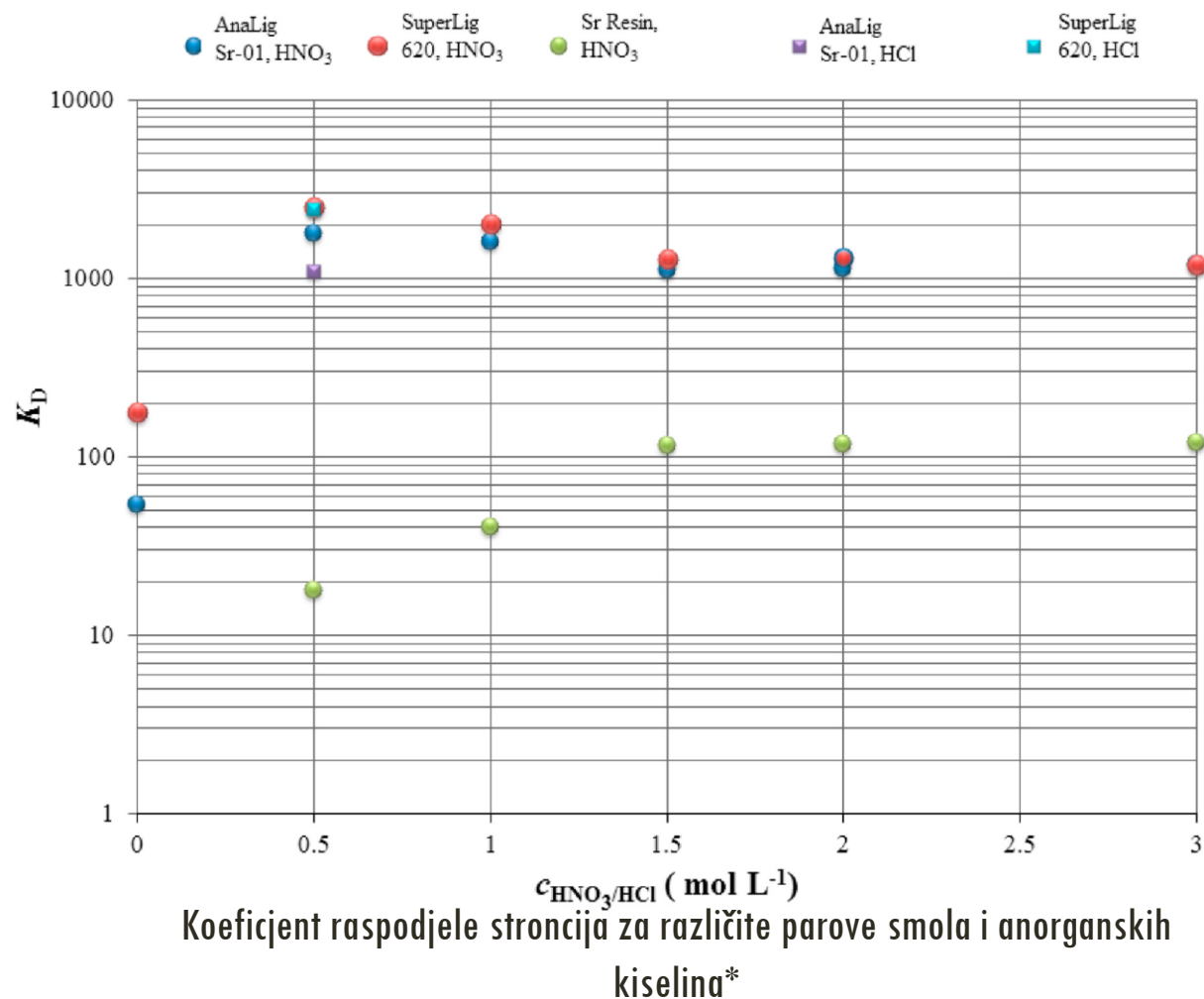
Struktura 18-kruna-6-etera

# ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA RASPODJELE

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

- ❖  $c_0$  (mg L<sup>-1</sup>) početna koncentracija elementa u vodenoj otopini
- ❖  $c_s$  (mg L<sup>-1</sup>) koncentracija elementa u vodenoj otopini nakon ravnoteže sa smolom
- ❖  $V$  (mL) je volumen vodene faze
- ❖  $m$  (mg) masa smole

# ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA RASPODJELE

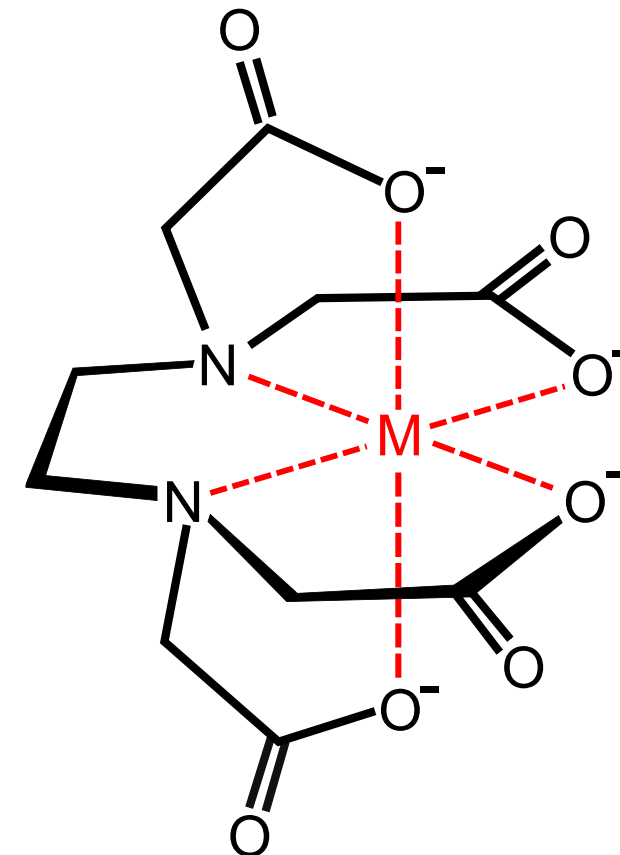


- ❖ vezanje stroncija jače nego na Sr smolu
- ❖ optimalno vezanje: HNO<sub>3</sub> 0,5 mol dm<sup>-3</sup>
- ❖ Jako vezanje pri visokim konc. → nema potrebe za razrjeđivanje nakon razaranja uzoraka



# OPTIMIRANJE ELUIRANJA

- ❖ 0,8 g AnaLig®Sr-01 smole natopljeno s 2,5 mL HNO<sub>3</sub> koncentracije 2 mol dm<sup>-3</sup>
- ❖ 0,5 mg Sr (stabilnog) + 30 Bq <sup>85</sup>Sr (γ emiter) i 30 Bq <sup>133</sup>Ba (γ emiter)
- ❖ Eluens Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA pri različitim pH vrijednostima (4,5-11)\*, \*\*
- ❖ skupljanjem frakcija od 5 mL (Sr) odnosno 3 mL
- ❖ Aktivnosti u frakcijama određene γ spektrometrijom



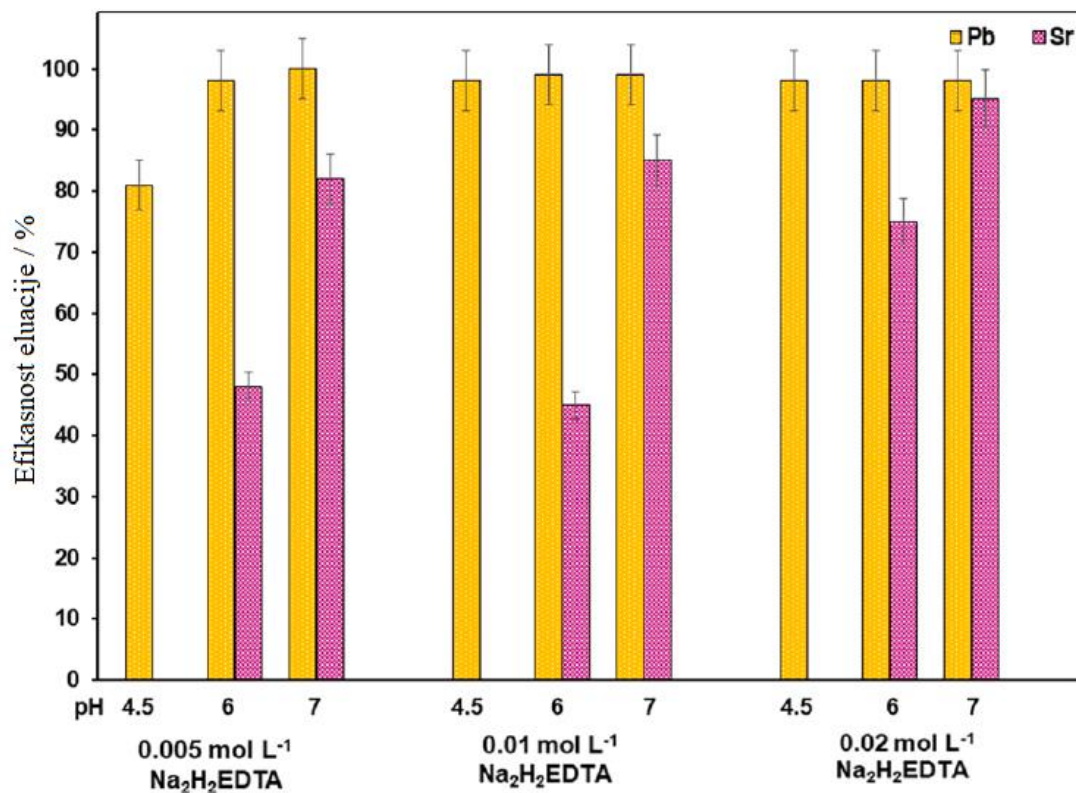
Kompleksa EDTA<sup>4-</sup> s metalnim kationom M

\* Dulanská, S. et al., 2020.

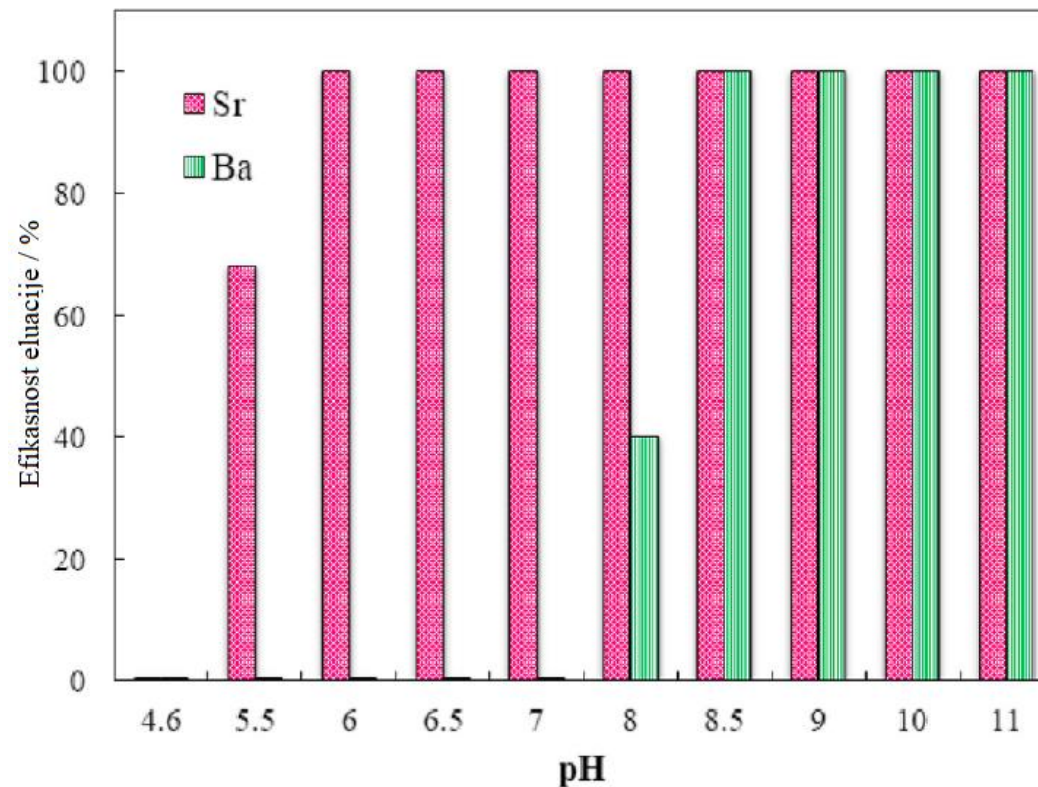
\*\* Coha, I. et al., 2021.

# OPTIMALNO ELUIRANJE

- ❖ Olovo:  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$   $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ ; pH 4,5\*
- ❖ Stroncij:  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ; pH 6-6,5\*\*
- ❖ Barij:  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ; pH 9-9,5\*\*



Eluiranje olova i stroncija pri različitim pH i koncentracijama  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  \*



Eluiranje stroncija i barija pri različitim pH i koncentraciji  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  \*\*

\* Dulanská, S. et al., 2020.

\*\* Coha, I. et al., 2021.

# (POLU)AUTOMATIZACIJA

- ❖ peristaltička pumpa
- ❖ 2 elektronički kontrolirana ventila
- ❖ razvijen *software* za kontrolu ventila i pumpe
- ❖ *offline* detekcija

# (POLU)AUTOMATIZACIJA

Slijed automatiziranih koraka za separaciju olova, stroncija i barija\*

Korak	Brzina protoka / mL min <sup>-1</sup>	Volumen eluensa / mL
(1,10) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	3	5
(2) Kondicioniranje s HNO <sub>3</sub> (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 HNO <sub>3</sub>	3	10
(5) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	1	3
(6) Eluiranje Pb s 0,01 M Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA, pH 4,5	1	20
(7) Ispiranje kolone deioniziranom vodom	1	3
(8) Eluiranje Sr s 0,05 M Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA, pH 6-6,5	1	20
(9) Eluiranje Ba s 0,05 M Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA, pH 9-9,5	1	55

# REZULTATI

- ❖ Validacija: IAEA-TEL-2018-03 uzorak vode, IAEA-TEL-2017-03 uzorak mlijeka u prahu i IAEA A-12 uzorak kostiju: pristranost do 6% za  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  i  $^{133}\text{Ba}$  do 12% za  $^{90}\text{Sr}$
- ❖  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{133}\text{Ba}$  - gama detekcija;  $^{89,90}\text{Sr}$  - detekcija Čerenkovljevim brojenjem
- ❖ Razvijena je metoda za brzo određivanje  $^{90}\text{Sr}$  i  $^{210}\text{Pb}$  u rutinskim mjerenjima, odnosno za određivanje  $^{89}\text{Sr}$  i  $^{133}\text{Ba}$  u slučaju nuklearne nesreće

**KRAJ**

**HVALA NA PAŽNJI!**