

Brzo određivanje 89,90Sr u kompleksnim uzorcima Čerenkovljevim brojenjem na kromatografskoj koloni

Coha, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:200228>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-31**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Kandidatkinja Ivana Coha

predala je dana: 15. lipnja 2019. doktorski rad izrađen pod mentorstvom prof. dr. sc. Danijele Ašperger, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu i dr. sc. Željka Graheka, v. znan. sur., Institut Ruđer Bošković, Zagreb.

Povjerenstvo za ocjenu doktorskog rada u sastavu:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
Dr. sc. Željka Knežević Medija, v. znan. sur., Institut Ruđer
Bošković, Zagreb

pozitivno je ocijenilo doktorski rad doktorandice Ivane Coha, a Fakultetsko vijeće Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu na sjednici održanoj dana 23. rujna 2019. prihvatilo je ocjenu i odobrilo obranu doktorskog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Obrana doktorskog rada održana je dana 30. listopada 2019.

D e k a n

Prof. dr. sc. Tomislav Bolanča



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ivana Coha

**RAPID DETERMINATION OF $^{89,90}\text{Sr}$ IN COMPLEX
SAMPLES BY CHERENKOV COUNTING ON
CHROMATOGRAPHIC COLUMN**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2019



Sveučilište u Zagrebu

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

IVANA COHA

**BRZO ODREĐIVANJE $^{89,90}\text{Sr}$ U KOMPLEKSNIM
UZORCIMA ČERENKOVLJEVIM BROJENJEM NA
KROMATOGRAFSKOJ KOLONI**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

dr.sc. Željko Grahek, viši znanstveni suradnik

Zagreb, 2019.



University of Zagreb

FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Ivana Coha

**RAPID DETERMINATION OF $^{89,90}\text{Sr}$ IN COMPLEX
SAMPLES BY CHERENKOV COUNTING ON
CHROMATOGRAPHIC COLUMN**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

dr.sc. Željko Grahek, senior research associate

Zagreb, 2019

Bibliografska stranica

- ❖ Bibliografski podaci: UDK: 543.52:[546.42.027*89+546.42.027*90](043.3)
- ❖ Znanstveno područje: prirodne znanosti
- ❖ Znanstveno polje: kemija
- ❖ Znanstvena grana: analitička kemija
- ❖ Institucija: Institut Ruđer Bošković, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Laboratorij za radioekologiju
- ❖ Voditelj rada: prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, dr. sc. Željko Grahek, viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković
- ❖ Broj stranica: 225
- ❖ Broj slika: 95
- ❖ Broj tablica: 36
- ❖ Broj priloga: 7
- ❖ Broj literaturnih referenci: 231
- ❖ Datum obrane: 30.10.2019.
 - ❖ Sastav povjerenstva za obranu:
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
 - ❖ izv. prof. dr. sc. Vladimir Dananić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
 - ❖ dr. sc. Željka Knežević Medija, viša znanstvena suradnica, Institut Ruđer Bošković,
 - ❖ Zamjena: dr. sc. Ivana Tucaković, znanstvena suradnica, Institut Ruđer Bošković.

- ❖ Rad je pohranjen u:
 - Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb;
 - Knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Marulićev trg 20;
 - Knjižnici Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1;
 - Knjižnici Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i
 - Knjižnici Sveučilišta u Osijeku, Europska avenija 24.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 26. siječnja 2015., te odobrena na sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj 10. ožujka 2015. u 346. akademskoj godini (2014./2015.).

Zahvale

Ovaj rad posvećen je mojoj obitelji.

Rad je izrađen u Laboratoriju za radioekologiju Instituta Ruđer Bošković.

Zahvaljujem se svima koji su svojom podrškom i pomoći omogućili mi ostvariti nastanak ove disertacije. Veliko hvala mentorici prof. dr. sc. Danijeli Ašperger te mentoru dr.sc. Željku Graheku koji mi je pomogao svojim vođenjem, idejama i kvalitetnom raspravom pri provođenju eksperimenata i izradi disertacije. Zahvaljujem se dr. sc. Dariu Omanoviću na pomoći pri izradi automatiziranog uređaja korištenog prilikom rada. Veliko hvala kolegama, članovima Laboratorija za radioekologiju na podršci i pomoći u svim segmentima izrade doktorske radnje. Posebno se zahvaljujem prijateljima koji su bili velika podrška. Najveće hvala mojoj obitelji na beskrajnoj podršci, strpljenju i pomoći.

Ivana Coha

SAŽETAK

U radu je razvijena metoda brzog, pouzdanog i jednostavnog istovremenog određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni u kompleksnim uzorcima iz okoliša, s granicom detekcije koja zadovoljava najstrože propise. U cilju smanjenja udjela ljudskog rada, trajanja analize i proizvodnje otpada razvijen je automatizirani sustav vezanja $^{89,90}\text{Sr}$ na stroncij specifičnoj koloni volumena do 1 mL i odjeljivanja od svih interferirajućih elementa sa *off line* detekcijom Čerenkovljevog zračenja direktno na koloni.

Istraživanja usmjerena na karakterizaciju visoko specifičnih smola za izolaciju stroncija iz kompleksnih matica (utemeljenih na principima molekularnog prepoznavanja) pokazala su kako SuperLig 620 ima visok afinitet prema stronciju iz širokog raspona koncentracija dušične kiseline, ali i klorovodične kiseline, visoko je selektivan te ne mijenja svojstva pri različitim ispitanim brzinama protoka od 1 do 10 mL/min. Stoga je korištenjem SuperLig 620 pronađen optimalan postupak koncentriranja i izolacije $^{89,90}\text{Sr}$ i ^{90}Y iz tekućih i krutih uzoraka te njihovog odjeljivanja od interferirajućih elementa uz visoku učinkovitost izolacije stroncija iz uzoraka različitih sastava (voda, tlo, vegetacija). Primjenom ravnotežno disperzijskog modela kromatografije studirana je osjetljivost kolona punjenih različitim visoko specifičnim smolama na varijacije koncentracije stroncija i prisutnost drugih elementa s ciljem predviđanja maksimalne učinkovitosti izolacije. Rezultati dobiveni razvojem i optimiranjem metode Čerenkovljeve sukcesivne detekcije na koloni pokazali su kako se smanjenjem anizotropnosti Čerenkovljevog zračenja može povećati učinkovitost detekcije. Kolona na kojoj je vezan stroncij prije detekcije stavlja se u scintilacijsku bočicu napunjenu vodom kako bi se povećalo raspršenje proizvedenih fotona i povećala učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja. Dodatno, prisutnost nitratnih iona u uzorku odnosno na koloni povećava učinkovitost detekcije brojanjem uzoraka na Tri-Carb instrumentu, korištenjem opcije za niskoaktivne uzorke.

Tijekom istraživanja osmišljen je upravljački program pomoću kojeg se vodi automatizirani sustav koji se sastoji od sekvencijskih ventila, peristaltičke pumpe i kolona. Radi proširenja omjera aktivnosti $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ u kojem je moguće brzo i pouzdano odrediti oba izotopa, razvijena metoda usmjerena je na detekciju izotopa na koloni odmah nakon izolacije i naknadnog eluiranja ^{90}Y pomoću 0,01 mol/L HNO_3 samo nekoliko sati nakon prirasta, a radi dodatnog skraćivanja vremena analize, DGA kolona spojena je u seriju sa SuperLig kolonom, gdje se odmah nakon odjeljivanja, ^{89}Sr odredi na SuperLig koloni, a ^{90}Sr preko ^{90}Y vezanog na DGA kolonu.

Na temelju provedenih istraživanja kreiran je automatizirani postupak izolacije koji je u kombinaciji s razvijenom tehnikom detekcije na koloni rezultirao razvojem pouzdane i brze

metode određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ koja zahtijeva minimalan ljudski angažman, te bitno skraćuje vrijeme analize (trajanje analize sada najviše ovisi o tehničkim karakteristikama instrumenta). Razvijena metoda testirana je određivanjem oba izotopa u interkomparacijskim uzorcima dobivenih od međunarodnih organizacija (Analytics, ERA, IAEA) te je dokazano kako je primjenjiva za različite vrste uzoraka od niskoaktivnog otpada pa sve do morske vode gdje je moguće odrediti i koncentraciju aktivnosti ^{90}Sr manju od 0,3 Bq/L. Dodatno, dokazano je da je metodologija primjenjiva i za izolaciju ^{210}Pb , te njegovo gama-spektrometrijsko određivanje u uzorcima vode.

Primjenom novorazvijenog minijaturiziranog eksperimentalnog postava i automatiziranog postupka izolacije $^{89,90}\text{Sr}$ te *off line* Čerenkovljeve detekcije direktno na koloni bitno je skraćeno vrijeme trajanja analize, uz smanjenje udjela ljudskog rada, potrošnje reagenasa i posljedično proizvedenog otpada.

- ❖ Ključne riječi: brzo određivanje, Čerenkovljevo zračenje, ekstrakcija na čvrstoj fazi, detekcija na koloni, radioaktivni stroncij, SuperLig 620

ABSTRACT

The paper presents a method of rapid, reliable and simple simultaneous on column determination of $^{89,90}\text{Sr}$ in complex environmental samples, with detection limits that meets the strictest regulations. In order to reduce human labor, time of analysis and waste production, semi-automated procedure for $^{89,90}\text{Sr}$ determination was developed. For this purpose, a strontium specific columns of volume up to 1 mL were used to separate Sr from all interfering elements with *off line* detection of Cherenkov's radiation directly on column.

Investigations directed to the characterization of highly specific resin for Sr isolation from complex matrix (based on molecular recognition principles) have shown that SuperLig 620 has a high affinity for strontium from a wide range of nitric acid concentrations as well as hydrochloric acid. The SuperLig 620 is highly selective material which does not change its properties at different tested flow rates from 1 to 10 mL/min. Therefore, by using SuperLig 620, the procedure of $^{89,90}\text{Sr}$ and ^{90}Y isolation and separation from liquid and solid samples was optimized. This separation from interfering elements with high yield of strontium isolation was achieved from samples of different compositions (water, soil, vegetation). Using the equilibrium dispersion model of chromatography, the sensitivity of columns filled with different highly specific resins was studied, by varying strontium concentration and the presence of other elements with the aim of predicting the maximum efficiency of isolation. The results obtained by the development and optimization of Cherenkov's successive on column detection showed that decreasing the anisotropy of Cherenkov's radiation can increase the detection efficiency. The column with bounded strontium prior detection is placed in a scintillation vial filled with water to increase the scattering of the produced photons and consequently to increase the detection efficiency of Cherenkov radiation. In addition, the presence of nitrate ions in the sample or in column increases the detection efficiency without significant increase of background count rate by counting samples on the Tri-Carb instrument, in low level counting mode.

Within the research, an automated system for chromatographic separation was developed, which consist of sequential valves, peristaltic pumps and columns. In order to extend the $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ ratio, where both isotopes can be quickly and reliably determined, the developed method is directed to immediate detection after isolation and subsequent elution of ^{90}Y with 0.01 mol/L HNO_3 only few hours after ingrowth. Finally, the DGA column is connected to the SuperLig column, for further analysis time reduction, where immediately after the separation, ^{89}Sr is determined on the SuperLig column and ^{90}Sr via ^{90}Y bounded on DGA column.

Based on the investigations conducted, an automated isolation procedure was developed and combined with the developed on column detection technique. The resulted procedure provides reliable and rapid $^{89,90}\text{Sr}$ determination which requires less human work and substantially shortens the time of analysis (duration of analysis now largely depends on the technical characteristics of the instrument). The developed method was tested by determining both isotopes in intercomparison samples obtained from international organizations (Analytics, ERA, IAEA) and proved to be applicable to different types of samples from low-level waste up to seawater where ^{90}Sr activity concentration even lower than 0.3 Bq/L was determined. In addition, it has been proved that the methodology is also applicable for isolation of ^{210}Pb , and its further gamma-spectrometric determination in water samples.

The newly developed miniaturized and automated setup for $^{89,90}\text{Sr}$ isolation and the subsequent *off line* Cherenkov detection directly on the column, significantly shortens the time analysis, reduces human work, the consumption of the reagents and consequently the amount of waste produced.

- ❖ Keywords: rapid determination procedure, Cherenkov effect, solid phase extraction, column detection, radioactive strontium, SuperLig 620

Sadržaj

| | |
|---|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Literaturni pregled | 4 |
| 2.1. Radionuklidi | 4 |
| 2.1.1. Stroncij | 4 |
| 2.1.2. Fisija | 6 |
| 2.1.3. Beta raspad | 9 |
| 2.1.4. Oblik beta spektra..... | 16 |
| 2.1.5. Ukupna brzina raspada | 17 |
| 2.2. Metode odjeljivanja stroncija iz uzoraka..... | 18 |
| 2.2.1. Ekstrakcija na čvrstoj fazi | 19 |
| 2.2.2. Sorbensi za selektivno ekstrahiranje stroncija | 23 |
| 2.2.2.1. Sr smola | 24 |
| 2.2.2.2. AnaLig Sr-01 i SuperLig 620 smole..... | 27 |
| 2.2.3. Ekstrakcija itrija na DGA smoli | 30 |
| 2.2.4. Izolacija stroncija iz morske vode | 32 |
| 2.3. Automatizacija (kromatografskog sustava)..... | 34 |
| 2.4. Metode detekcije radioaktivnog stroncija iz uzorka..... | 44 |
| 2.4.1. Detekcija Čerenkovljevog zračenja..... | 48 |
| 2.4.2. Tekućinski scintilacijski brojači..... | 52 |
| 2.4.3. Detekcija ^{89,90} Sr pomoću Čerenkovljevog efekta..... | 57 |
| 3. Metodologija i eksperimentalne tehnike | 62 |
| 3.1. Kemikalije, radioaktivni standardi i ostali materijali | 63 |
| 3.2. Instrumenti..... | 64 |
| 3.3. Postupak rada..... | 65 |
| 3.3.1. Postupak istraživanja s modelnim sustavima..... | 65 |
| 3.3.1.1. Određivanje koeficijenta raspodjele, sorpcije, krivulja prodora i eluiranja ... | 66 |
| 3.3.2. Priprema realnih i interkomparacijskih uzorka | 70 |
| 3.3.3. Karakterizacija zeolita (materijala) za koncentriranje stroncija u svrhu razvoja metode za određivanje ^{89,90} Sr u morskoj vodi..... | 70 |
| 4. Rezultati i rasprava | 72 |
| 4.1. Izolacija i odjeljivanje stroncija ekstrakcijom na čvrstoj fazi | 72 |
| 4.1.1. Određivanje krivulja prodora | 75 |

| | |
|---|-----|
| 4.2. Uvjeti Detekcije ^{89}Sr i ^{90}Sr / ^{90}Y Čerenkovljevim brojenjem..... | 95 |
| 4.2.1. Učinkovitost detekcije u otopini | 96 |
| 4.2.2. Učinkovitost detekcije na koloni | 114 |
| 4.2.2.1. Utjecaj otapala u koloni i oko kolone na učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja..... | 118 |
| 4.2.2.2. Utjecaj materijala i punila kolone na učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja..... | 123 |
| 4.3. Detekcija radioaktivnog stroncija na koloni | 128 |
| 4.3.1. Odjeljivanje Sr od Ba i Pb na koloni | 131 |
| 4.3.1.1. Eluiranje Pb, Sr i Ba sa SL..... | 132 |
| 4.3.2. Vezanje Y na DGA smolu..... | 140 |
| 4.3.3. Automatizacija separacije na koloni | 141 |
| 4.3.4. Određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ kolonskom detekcijom | 144 |
| 4.3.4.1. Metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni | 145 |
| 4.3.4.2. Metoda određivanja ^{90}Sr na koloni | 154 |
| 4.3.5. Testiranje metode na tekućim (interkomparacijskim) uzorcima..... | 157 |
| 4.3.6. Testiranje metode na krutim (interkomparacijskim) uzorcima | 161 |
| 4.3.7. Testiranje metode na realnim uzorcima | 163 |
| 4.4. Izolacija stroncija iz morske vode | 166 |
| 5. Zaključak..... | 180 |
| 6. Literaturni izvori | 183 |
| 7. Prilozi..... | 207 |

1. UVOD

Nova europska strategija („*Strategic Research Agenda*“ SRA) u radioekologiji redefinirala je svoje ciljeve te je težište zaštite pomaknuto sa zaštite zdravlja ljudi na zaštitu okoliša kao cjeline tj. na sav živi i neživi svijet. Stoga je praćenje sadržaja radionuklida u pojedinim dijelovima okoliša te kontrola emisije radionuklida u okoliš bitan dio programa praćenja stanja okoliša i kreiranja programa njegove zaštite u prethodno navedenom smislu. Za dobivanje relevantnih podataka potrebno je raspolagati pouzdanim i točnim metodama određivanja. Metodologija određivanja radionuklida je specifična jer ovisi o nuklearnim i kemijskim svojstvima radionuklida (vrsta raspada, vrsta emitiranih čestica, raspodjela energija emitiranih čestica). Ta specifičnost lako se vidi usporedbom načina određivanja gama emitera s određivanjem čistih alfa i beta emitera. Naime, monoenergetske gama zrake visoke prodornosti moguće je direktno odrediti gama-spektrometrijom, dok je za određivanje čistih alfa i beta emitera potrebna kemijska izolacija iz uzorka, a tek nakon toga slijedi detekcija na odgovarajućem instrumentu. Ovakav princip daje brojne mogućnosti za kreiranje postupaka određivanja pa je u literaturi tijekom vremena opisan cijeli niz metoda za određivanje pojedinih nuklida posebno onih koji imaju dugo vrijeme poluraspada i izraženu radiotoksičnost [1–10]. Među njima su i izotopi stroncija ^{89}Sr i ^{90}Sr (posebno ^{90}Sr zbog dugog vremena poluraspada, 28,8 god). Izotopi stroncija su radiotoksični fisijski produkti i kao takvi zanimljivi su za različite vrste istraživanja, od onih vezanih za njihovu raspodjelu i ponašanje u okolišu, do utjecaja na ljudsko zdravlje. Putem prehranbenog lanca mogu ući u ljudsko tijelo, nakupljati se u koštanom tkivu te uzrokovati oštećenje koštane srži [6,11]. Stoga, radiološko praćenje stanja okoliša u okolini nuklearnih objekata rutinski uključuje određivanje ^{90}Sr . S druge strane, redovita kontrola kvalitete hrane i pitke vode zahtijeva povremenu kontrolu sadržaja ^{90}Sr osim u slučaju nuklearnih nesreća kada je određivanje oba izotopa nezaobilazno.

Zbog radiokemijskih svojstava posebno je komplicirano istovremeno određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ [12–14]. Oba izotopa su čisti beta emiteri te njihovo kvantitativno određivanje zahtijeva kemijsku izolaciju čistog stroncija iz uzorka te izolaciju ^{90}Y nakon postizanja radiokemijske ravnoteže tako da čitav postupak traje najmanje šesnaest dana te zahtijeva veliki angažman posebno obrazovanog osoblja kako bi se osigurala vjerodostojnost i kvaliteta dobivenih rezultata. Zbog toga se razvoj novih postupaka određivanja fokusira na skraćivanje vremena određivanja uz istovremeno smanjenje ljudskog angažmana. To je posebno važno u

izvanrednim situacijama (nuklearne nesreće) kada je brzo dobivanje točnog i pouzdanog rezultata od posebne važnosti za donošenje odluka o mjerama zaštite zdravlja.

Moderan razvoj metoda određivanja radionuklida (ne samo $^{89,90}\text{Sr}$) usmjeren je na razvoj potpuno ili djelomično automatiziranih postupaka u kojima se koriste novorazvijeni visokoselektivni postupci izolacije radionuklida iz uzorka povezani po mogućnosti s *on line* metodom detekcije koja će omogućiti simultano određivanje. Kod automatskog određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ za izolaciju stroncija se koristi visokospecifična ekstrakcija na krutoj fazi dok se za detekciju koristi tehnika sa scintilatorima ili Čerenkovljevo brojenje. Tako su Egorov i suradnici [15] razvili automatizirani postupak određivanja ^{90}Sr (eng. *sequential injection analysis*) koji se temelji na vezanju stroncija na kolonu punjenu sa stroncij specifičnom smolom te detekcijom sa fotomultiplikacijskim cijevima:

- nakon eluiranja s kolone i miješanja sa scintilatorom,
- na koloni pri čemu je Sr smola pomiješana s krutim scintilacijskim zrcima (kolona je smještena između fotomultiplikacijskih cijevi).

Potonji princip detekcije također je iskorišten za razvoj postupaka određivanja u kojem se stroncij selektivno veže na kolonu punjenu sa specifičnom krutom fazom komercijalnog imena SuperLig 620 pomiješanu sa krutim scintilatorom. Ovi autori razvili su i automatizirani postupak određivanja ^{90}Sr u kojem su za detekciju koristili Čerenkovljevo brojenje. Detekcija se temelji na činjenici da je srednja energija emitiranih elektrona ^{90}Sr niža od praga potrebnog za postizanje Čerenkovljevog zračenja dok je energija emitiranih elektrona njegovog potomka ^{90}Y dovoljna da proizvode Čerenkovljevo zračenje koje je moguće učinkovito detektirati te tako određivati ^{90}Sr . U navedenom postupku, ^{90}Sr se veže na koloni gdje stoji određeno vrijeme da nastane ^{90}Y . Izotop ^{90}Y se eluira i zatim detektira na fotomultiplikacijskim cijevima. Karakteristika ovih metoda je da su usmjerene jedino na određivanje ^{90}Sr i to uglavnom u tekućim uzorcima s visokom aktivnošću ^{90}Sr (pogodne su za određivanje aktivnosti viših od 1 Bq/L). Razlog tome leži u činjenici da istovremeno određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ zahtijeva rast ^{90}Y , njegovo odjeljivanje od $^{89,90}\text{Sr}$ i detekciju uz istovremenu detekciju $^{89,90}\text{Sr}$. Detekcija $^{89,90}\text{Sr}$ sa scintilacijskim zrnima u koloni je komplicirana jer učinkovitost detekcije nije konstantna već ovisi o omjeru aktivnosti ^{89}Sr i ^{90}Sr u uzorku. Naime, učinkovitost detekcije ovisi o energiji emitiranih elektrona za odabrani scintilator. Kako ^{89}Sr , ^{90}Sr i ^{90}Y koji nastaje raspadom ^{90}Sr tijekom mjerenja imaju značajno različite maksimalne energije elektrona tako će za različite omjere $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ energetska raspodjela elektrona biti različita što se onda reflektira u promjeni učinkovitost detekcije. Nadalje, upotrijebljeni detektori imaju visoku razinu osnovnog zračenja

što rezultira visokom granicom detekcije odnosno onemogućava pouzdano određivanje aktivnosti manjih od 1 Bq u uzorku. U načelu, granica detekcije se može smanjiti povećanjem količine uzorka uzetog za analizu, povećanjem učinkovitost detekcije te smanjenjem nivoa osnovnog zračenja. Nivo osnovnog zračenja nije moguće značajnije smanjiti bez uvođenja vrlo skupe aktivne i pasivne zaštite. Povećanje količine uzorka uzetog za analizu za posljedicu može imati smanjenje učinkovitosti odjeljivanja zbog ograničenog kapaciteta kolone te kompeticije s interferirajućim elementima u uzorku (što za posljedicu ima povećanje granice detekcije). Povećanje učinkovitosti detekcije ograničeno je s jedne strane fizikalnim osobinama interakcija beta čestica s medijem tj. učinkovitosti prijenosa energije i proizvodnjom fotona u UV-VIS dijelu spektra te učinkovitosti raspoloživog detektorskog sustava s druge strane. Stoga je glavni cilj rada razviti metodologiju brzog i pouzdanog istovremenog određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ s granicom detekcije koja zadovoljava najstrože propise u kojoj će se izbjeći navedeni nedostaci te smanjiti udio ljudskog rada i vrijeme analize. Da bi se cilj ostvario potrebno je:

- razviti metodologiju koncentriranja i izolacije $^{89,90}\text{Sr}$ i ^{90}Y iz tekućih i krutih uzoraka te njihovog odjeljivanja od smetajućih elementa koristeći kromatografske kolone punjene specifičnim smolama (Sr smola, DGA, AnaLig Sr-01, SuperLig 620);
- istražiti kako učinkovitost izolacije stroncija ovisi o koncentraciji u uzorku, sastavu uzorka te utvrditi pod kojim uvjetima se ona može maksimirati na 100 %;
- razviti i optimirati metodu detekcije Čerenkovljevim brojenjem na koloni te istražiti kako se kombinacijom promjene vrste medija u koloni, medija u okolini kolone te geometrijskih karakteristika može mijenjati (povećati) učinkovitost detekcije.
- pokazati kako se razrađeni postupak(ci) koncentriranja i odjeljivanja mogu automatizirati te kako se kombinacijom s razvijenom tehnikom detekcije na koloni može dobiti pouzdana i brza metoda određivanja koja zahtijeva manji ljudski angažman u odnosu na postojeće metode.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1. RADIONUKLIDI

Radionuklidi su nestabilne, radioaktivne vrste atoma koje se spontano raspadaju i pritom emitiraju alfa, beta i/ili gama zračenje. U okolišu su prisutni prirodni radionuklidi, primordijalni, koji su oduvijek prisutni na zemlji, a karakterizira ih dugo vrijeme poluraspada te kozmogeni, koji nastaju djelovanjem kozmičkih zraka na atmosferu. Otkrićem nuklearne energije i njezinom raznovrsnom primjenom, proizvedeni su i umjetni (antropogeni) radionuklidi koji dospijevaju u okoliš u kontroliranim, ali i nekontroliranim uvjetima. Proizvode se u nuklearnim reaktorima, ubrzivačima čestica, tijekom proizvodnje i detonacija nuklearnog oružja, nuklearnim elektranama, postrojenjima za reprocesiranje nuklearnog goriva, medicinskim ustanovama i istraživačkim institutima. Obzirom da je radioaktivno onečišćenje okoliša dugotrajno i nepovratno, potrebno je sustavno nadzirati stanje radioaktivnosti u okolišu. Između mnogobrojnih radionuklida, posebna pozornost se daje radioaktivnim izotopima stroncija, ^{89}Sr i ^{90}Sr , koji značajno doprinose onečišćenju okoliša, ali utječu i na ljudsko zdravlje, posebice ^{90}Sr . Sustavno određivanje ^{90}Sr , ali i $^{89,90}\text{Sr}$ u slučaju izvanrednog događaja od ključne je važnosti zbog potencijalnog biološkog rizika i opasnosti povezane s radioaktivnim izotopima. Tijekom nekoliko desetljeća mnoga istraživanja usredotočena su na razvoj analitičkih metoda za određivanje ^{90}Sr u okolišu [1-10]. Veliki izazov predstavlja učinkovito određivanje radioaktivnog stroncija, ponajviše zbog ometajućih prirodnih i umjetnih radionuklida te ostalih stabilnih, kemijski sličnih elemenata u okolišnim uzorcima. Dodatno, u mnogim slučajevima današnje koncentracije aktivnosti ^{90}Sr su na razini osnovnog zračenja, što je teško odrediti postojećim radiometrijskim tehnikama. Međutim, mjerenje tih niskih koncentracija aktivnosti ^{90}Sr i dalje se zahtjeva. Stoga su osjetljivije tehnike mjerenja s jedne strane te brze, jednostavne i pouzdane tehnike s druge strane, izazov pri razvoju novih metoda.

2.1.1. Stroncij

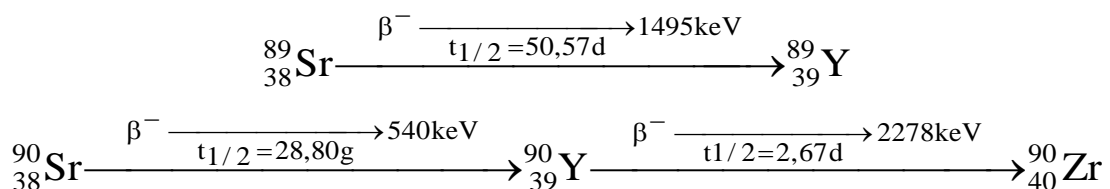
Stroncij je zemnoalkalijski metal s četiri stabilna (^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr , ^{88}Sr) i 32 dosad poznata radioaktivna izotopa. Od prirodnih izotopa najzastupljeniji je ^{88}Sr (82,58 %) [16]. U prirodi se pojavljuje samo u spojevima, od kojih su najvažniji minerali stroncijanit (SrCO_3) i celestin (SrSO_4). Od radioaktivnih izotopa, najviše važnosti se pridaje izotopima ^{85}Sr , ^{89}Sr i ^{90}Sr jer od svih imaju najdulja vremena poluraspada (**Tablica 1.**).

Tablica 1. Značajniji radioaktivni izotopi stroncija.

| Jezgra roditelj | $t_{1/2}$ | Vrsta raspada | Q - vrijednost (MeV) | Jezgra potomak |
|------------------|-----------|-----------------|------------------------|------------------|
| ^{82}Sr | 25,35 d | EZ | 0,18 | ^{82}Rb |
| ^{83}Sr | 32,41 h | β^+ EZ | 2,28 | ^{83}Rb |
| ^{85}Sr | 64,85 d | EZ | 1,065 | ^{85}Rb |
| ^{89}Sr | 50,53 d | β^- | 1,495 | ^{89}Y |
| ^{90}Sr | 28,8 g | β^- | 0,546 | ^{90}Y |
| ^{91}Sr | 9,63 h | β^- | 2,707 | ^{91}Y |
| ^{92}Sr | 2,71 h | β^- | 1,940 | ^{92}Y |

Q -vrijednost – energija raspada, EZ- elektronski zahvat, β^- beta minus raspad, β^+ beta plus raspad

Izotop ^{85}Sr je aktivacijski produkt, a nastaje i nuklearnom fisijom ^{235}U s prinosom od $1,31 \pm 0,01$ % [17]. Jedini je od spomenutih izotopa koji se raspada elektronskim uhvatom, nakon čega se emitira i gama zračenje najveće vjerojatnosti (99,2 %) na 514 keV, a vrijeme poluraspada je 64,85 dana [17]. Upravo zbog te činjenice se često koristi u analitičkim metodama ili prilikom radioterapije kao obilježivač. Izotopi ^{89}Sr i ^{90}Sr su fisijski produkti, a raspadaju se beta minus (β^-) raspadom (Slika 1.), s vremenima poluraspada, 50,57 dana za ^{89}Sr te 28,80 godina za ^{90}Sr [18]. Maksimalna energija zračenje koja se emitira β^- raspadom ^{89}Sr je 1495,1 keV, vjerojatnosti 99,99 % te 586,1 keV, vjerojatnosti $9,64 \times 10^{-3}$ %, pri čemu se emitira i slaba gama zraka energije 909 keV. Izotop ^{90}Sr će β^- raspadom, vjerojatnosti 100%, emitirati maksimalnu energiju od 545,9 keV, a njegov produkt ^{90}Y , s vremenom poluraspada od 2,67 dana, s vjerojatnošću od 99,98 % 2278,7 keV. Izotop ^{90}Y će prilikom raspada u stabilni ^{90}Zr s vrlo malom vjerojatnosti od 0,02 % emitirati i beta zračenje s maksimalnom energijom od 518 keV te gama zrakom na 1760,7 keV i s vjerojatnosti od $1,4 \times 10^{-6}$ % beta zračenje na 92,4 keV s gama zrakom na 2186,282 keV [18]. Većinom se raspadi ^{89}Sr i ^{90}Y vrlo male vjerojatnosti zanemare, te se govori da su uz ^{90}Sr čisti beta emiteri, a ta činjenica komplicira njihovo međusobno odjeljivanje i istovremeno određivanje.

Slika 1. Shema radioaktivnog raspada ^{89}Sr i ^{90}Sr .

Izotopi ^{89}Sr i ^{90}Sr dospjeli su u okoliš najviše tijekom atmosferskog testiranja oružja 50-ih i 60-ih godina 20. stoljeća, prema procjenama oko $6,22 \times 10^{17}$ Bq ^{90}Sr [19], te nakon nuklearnih nesreća, poput onih u Černobilu 1986. godine, 10^{16} Bq ^{90}Sr i 10^{18} Bq ^{89}Sr [20] te Fukušimi 2011. godine, 10^{14} - 10^{15} Bq ^{90}Sr [21], od čega je 80 % ispušteno u Tihi ocean [22]. U uzorcima morske vode uzetima na 30-ak lokacija u okolici nuklearne elektrane u Fukušimi izmjerene su koncentracije aktivnosti oba izotopa. Znajući omjer $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ u reaktoru, koji je bio $11,8 \pm 0,4$ [23], i određivanjem njihove koncentracija aktivnosti i omjera na mjestima potvrđeno je da je taj događaj izvor detektiranog stroncija [24]. Uz navedene događaje, veće poznate koncentracije aktivnosti stroncija ispuštene su i iz nuklearnih postrojenja Sellafield (Velika Britanija), oko 6×10^{15} Bq ^{90}Sr i La Hague (Francuska), 2×10^{15} Bq ^{90}Sr [23,25]. Obzirom da je ^{89}Sr kratkoživi izotop, tada ispušten u okoliš, danas se više ne može detektirati. Međutim, u slučaju novog (ne)kontroliranog ispusta, ^{89}Sr može ponovno biti prisutan u okolišu te se može koristiti kao indikator novonastalog onečišćenja. Izotop ^{90}Sr zbog dugog vremena poluraspada prisutan je u okolišu i dan danas. Zbog kemijskih svojstava stroncija i analogije s kalcijem, dospijeva u ljudski organizam te se najvećim dijelom ugrađuje u kosti. U ljudskom tijelu zajedno sa svojim produktom raspada ^{90}Y proizvodi zračenje koje može uzrokovati rak kostiju, mekog tkiva oko kostiju, leukemiju ili smanjenje krvnih stanica, što je primijećeno kod ljudi gdje se radioaktivni stroncij koristi za liječenje raka. Zbog navedenog, ^{90}Sr i ^{90}Y su jedni od najopasnijih fizijskih produkata [6,22,26].

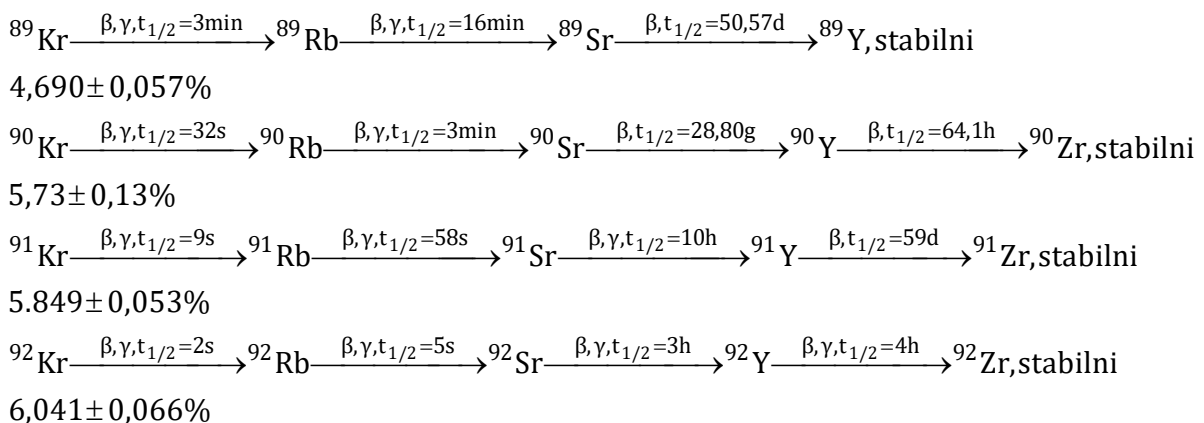
2.1.2. Fisija

Nuklearna fisija (lat. *fissio*, razdvajanje, dijeljenje) je vrsta nuklearne reakcije, koja nastaje kad se jezgra atoma nekog kemijskog elementa cijepa na dva fizijska produkta ili fizijska fragmenta nejednakih masa, uz emisiju jednog ili više neutrona, te velike količine energije. Energija oslobođena fisijom jezgre izotopa ^{235}U , jedinog prirodno prisutnog izotopa koji podliježe fisiji termalnim neutronima, iznosi približno 200 MeV, i jednaka je energiji koja bi se dobila izgaranjem 1 300 tona ugljena ili 1 350 tona nafte. Da bi se taj veliki energijski potencijal fisije mogao iskoristiti kao energetska izvor potrebno je omogućiti kontinuirano odvijanje fizijske reakcije. Dva do tri neutrona koji se oslobađaju tijekom fizijske reakcije mogu izazvati reakciju fisije na drugim jezgrama fisibilnog izotopa i na taj način nastaviti nuklearnu lančanu reakciju fisije. Tim procesom dolazi do kontinuiranog oslobađanja fizijske energije na kontrolirani način, a koristi se u nuklearnim reaktorima za proizvodnju električne energije [27]. Nekontrolirana fizijska reakcija rezultirat će nuklearnom eksplozijom. Istraživački reaktori

koriste se za dobivanje radioaktivnih izotopa i pokuse s neutronske zračenjem. Povijesno prvi reaktori izgrađeni su u vojne svrhe, za proizvodnju plutonija korištenog u nuklearnom oružju, te za pogon podmornica i brodova.

Produkti nuklearne fisije ili fisijski fragmenti su radioaktivni i glavni su izvor radioaktivnosti u istrošenom nuklearnom gorivu, vrlo su nestabilni i zbog odnosa neutrona i protona u njima, nastaje čitav niz beta raspada uz emitiranje i gama zračenja. Mogu se podijeliti u dvije grupe, i to na laku grupu elemenata s atomskim brojem od 85 do 104 i tešku grupu elemenata s atomskim brojem od 130 do 149. Sporim neutronima (neutroni čija je kinetička energija između 1 eV i 10 eV) se može izazvati nuklearna fisija ^{235}U , ali ne i kod ^{238}U . Nuklearna fisija ^{235}U se odvija na 30-tak načina. U vrlo kratkom vremenu od 10-12 sekundi atomska jezgra ^{235}U izbacuje 2 do 3 neutrona. Ovi fisijski neutroni su brzi (kinetička energija između 1 MeV i 20 MeV), ali kratkog života, manje od 10-14 sekundi. Osim fisijskih neutrona, nastaju i zakašnjeni neutroni, koje emitiraju fisijski fragmenti i njihovo vrijeme poluraspada je od 0,05 sekundi do 120 minuta. Iako zakašnjeni neutroni čine samo malen dio oko 0,65 % svih oslobođenih neutrona, imaju presudnu ulogu za regulaciju nuklearnih reaktora [28].

Radioaktivni izotopi stroncija mogu nastati tijekom nuklearne fisije izotopa plutonija ili urana, primjerice ^{235}U s vrlo visokim prinosima. Postoji mnogo različitih načina cijepanja jezgre ^{235}U termalnim neutronima, a glavni procesi stvaranja i raspada stroncija prikazani su sljedećim jednadžbama uz navedene prinose lančane fisije [28]:



U raspadnom nizu elemenata masenih brojeva 89-92 nastaju četiri relativno dugoživuća radioaktivna izotopa, ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y i ^{91}Y , čisti beta emiteri, koji bi u slučaju nuklearne nesreće bili prisutni u okolišu. Jednom dospjeli u okoliš, jedini način uklanjanja je njihovim radioaktivnim raspadom. Radioaktivni raspad je posljedica prirodne težnje nestabilnih jezgara da prijeđu u stabilno stanje. Kako se radi o slučajnom procesu, moguće je samo predvidjeti vjerojatnost da će se određeni broj jezgara raspasti u jedinici vremena. a ta vjerojatnost je

proporcionalna konstanti radioaktivnog raspada (λ) i karakteristična je za pojedini radionuklid. Zakon je eksperimentalno otkrio Rutherford, a može se napisati u obliku:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

Pri čemu je N broj atoma koji se u vremenu t nisu raspali, a N_0 je početni broj atoma. Konstanta raspada osim što izražava vjerojatnost raspada određuje i vrijeme poluraspada odnosno vrijeme koje je potrebno da se raspadne polovica prisutnih nestabilnih jezgara koje je jednako:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0,693}{\lambda} \quad (2)$$

Aktivnost uzorka definira se kao broj raspada u jedinici vremena:

$$A(t) = \left| \frac{dN}{dt} \right| = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \quad (3)$$

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \quad (4)$$

a jedinica za radioaktivnost, prema međunarodnim konvencijama (SI) je Becquerel (1 Bq) pri čemu 1 Bq označava jedan raspad u sekundi.

Zakon prikazan jednadžbom (1) odnosi se na pretvorbu nestabilnog atoma u stabilni. Međutim, vrlo često dolazi do uzastopnih raspada, (raspadom jezgre roditelja nastaje nova radioaktivna jezgra kćeri), što je uglavnom karakteristika svih prirodno radioaktivnih tvari koje su članovi radioaktivnih nizova te primjerice izotopa ^{90}Sr koji se raspada na ^{90}Y .

Za radioaktivni niz od dva izotopa (izotop 1 i izotop 2) s odgovarajućim konstantama brzine raspada (λ_1 i λ_2) moguće je izraziti jednadžbu za brzinu radioaktivnog raspada:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \quad (5)$$

uz $N_1 = N_{01} e^{-\lambda_1 t}$ slijedi:

$$\frac{dN_2}{dt} + \lambda_2 N_2 - \lambda_1 N_{01} e^{-\lambda_1 t} = 0 \quad (6)$$

Rješavanjem linearne diferencijalne jednadžbe dobiveno je opće rješenje:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{01} e^{-\lambda_1 t} + C e^{-\lambda_2 t} \quad (7)$$

uz napomenu da se konstanta C određuje iz početnih uvjeta: $N_1 = N_{01}$, $N_2 = N_{02}$ za $t = 0$

$$C = N_{02} - \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{01} \quad (8)$$

i iz toga slijedi konačni rezultat za N_2 u funkciji vremena:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{01} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{02} e^{-\lambda_2 t} \quad (9)$$

Članovi prve grupe predstavljaju porast elementa potomka i raspad njegovih atoma dok posljednji član pokazuje koliko je atoma potomka ostalo u odnosu na njihov početni broj.

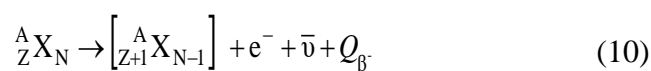
Primjenjujući jednadžbu (9) na radioaktivni par (elementi roditelj i potomak), ovisno o konstanti brzine raspada pojedinog izotopa, moguće je govoriti o prolaznoj ili stalnoj radioaktivnoj ravnoteži te o radioaktivnoj neravnoteži. Ako roditelj ima duže vrijeme poluraspada od potomka ($\lambda_1 < \lambda_2$) postignuta je prolazna radioaktivna ravnoteža što znači da poslije određenog vremena odnos broja atoma roditelja i potomka postaje konstantan.

U slučaju da je $\lambda_1 \ll \lambda_2$ javlja se stalna ravnoteža koja je granični slučaj radioaktivne ravnoteže u kojem aktivnost elementa roditelja ne opada primjetno tijekom više vremena poluraspada elementa potomka. Takav je slučaj ravnoteže ^{90}Sr - ^{90}Y , a prethodna relacija koristi se pri brzom određivanju ^{90}Sr .

2.1.3. Beta raspad

Beta raspad je vrsta radioaktivnog raspada odnosno proces spontane transformacije nestabilne jezgre izazvan utjecajem slabe nuklearne sile, pri kojem atomska jezgra zrači elektron ili pozitron. Maseni broj elementa ostaje nepromijenjen, dok se atomski broj poveća ili smanji za jedan odnosno nastaje novi kemijski element. Poznato je da postoji nekoliko tipova β -raspada: β^- - raspad, koji uključuje emisiju elektrona, β^+ - raspad, pri kojem se emitira pozitivno nabijeni elektron, pozitron, K ili elektronski zahvat (*eng. electron capture*, EC), koji ne rezultira emisijom beta čestica, razgranati (*dual*) koji podrazumijeva raspad nuklida u dva kanala, β^- te β^+ ili elektronski uhvat uz emisiju čestica karakterističnih za taj kanal te dvostruki beta raspad (*double beta*).

Nestabilna jezgra, koja sadrži višak neutrona, raspast će se β^- raspadom pri čemu će emitirati negativno nabijenu česticu, elektron te antineutrino. Nuklearna transformacija neutrona u proton može se prikazati sljedećom relacijom:



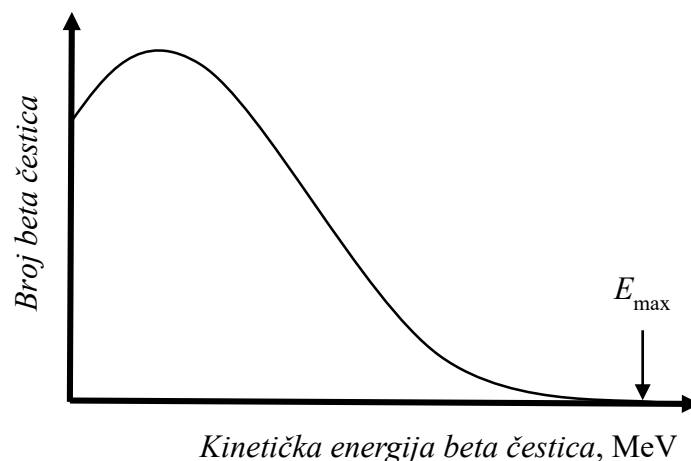
Pri čemu je ${}^A_Z\text{X}_N$ roditeljski radionuklid atomskog broja Z i masenog broja A, $[{}^A_{Z+1}\text{X}_{N-1}]$ je nuklid potomak, atomskog broja Z+1 i istog masenog broja kao roditeljski nuklid, β^- je elektron

odnosno čestica koja ima negativni naboj i masu elektrona, $\bar{\nu}$ je antineutrino, čestica koja nema naboj i skoro nikakvu masu odnosno nema masu mirovanja dok je Q_{β^-} energija raspada, odnosno kinetička energija oslobođena radioaktivnim raspadom, a definira se kao:

$$Q_{\beta^-} = E_{\beta^-} + E_{\nu} + E_{\gamma} + E_d \quad (11)$$

Gdje je E_{β^-} kinetička energija elektrona, E_{ν} , kinetička energija antineutrina, E_{γ} energija gama zračenja, koje se emitira ukoliko nastala jezgra potomka ostane u pobuđenom stanju te prelazi u stabilno, energetski povoljnije stanje [29] te je E_d kinetička energija potomka, koja se u mnogim proračunima zanemaruje, jer iznosi svega nekoliko elektron volti (eV), za razliku od količine energije koju posjeduju elektron i antineutrino, veličine milijun elektron volti (MeV) ili gama zračenje.

Zračenje elektrona ima točno određenu kinetičku energiju, međutim prilikom beta zračenja primijećen je kontinuirani energetski spektar između nula i maksimalne energije [30]. Navedenu pojavu je zapravo pojasnio W. Pauli, koji je predložio da se uz elektron mora emitirati i druga čestica koja dijeli energiju raspada. Tek kasnije je identificirana kao antineutrino. Upravo zbog toga što se ne emitira samo jedna čestica, kinetička energija raspada se dijeli najvećim dijelom između elektrona i antineutrina, zbog čega je spektar beta raspada kontinuiran između nule i određene maksimalne vrijednosti (**Slika 2.**), koja je karakteristična za pojedini nuklid što otežava određivanje čistih beta emitera.

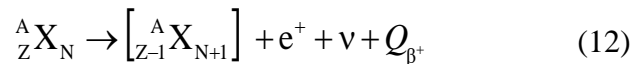


Slika 2. Primjer spektra beta raspada.

Maksimalna energija raspada odgovara razlici masa između jezgre majke i jezgre kćeri prema zakonu o očuvanju mase. Srednja energija beta raspada je otprilike 1/3 maksimalne

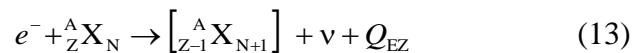
energije za nuklide većih atomskih brojeva. Maksimalne energije beta čestica su od 10 keV do 4 MeV.

Beta plus (β^+) raspad se može dogoditi samo unutar atomske jezgre u kojoj je nuklearna energija vezanja novonastalog kemijskog elementa ili izotopa veća od nuklearne energije vezanja kemijskog elementa iz kojeg je radioaktivni raspad započeo. Do β^+ raspada dolazi u nestabilnoj jezgri prilikom raspada protona pri čemu nastaje neutron, a emitiraju se antičestica elektrona pozitron, e^+ , te neutrino, ν .



Pozitron ima jednaku masu i spin (1/2) kao i elektron, ali suprotni električni naboj. Vrlo je kratkog vijeka jer brzo biva anihiliran s elektronom, pri čemu nastaju dva fotona, energije po 511 keV, koji odlaze na suprotne strane.

Ponekad se u beta raspad svrstava i elektronski zahvat (EZ) koji je važan kod težih jezgara čija je K-ljuska sasvim blizu jezgre. Atomi koji su bogati protonima u atomskoj jezgri, mogu uhvatiti elektron iz, najčešće, prve K-ljuske elektronskog omotača, čime se proton transformira u neutron, uz istovremeno zračenje neutrina.

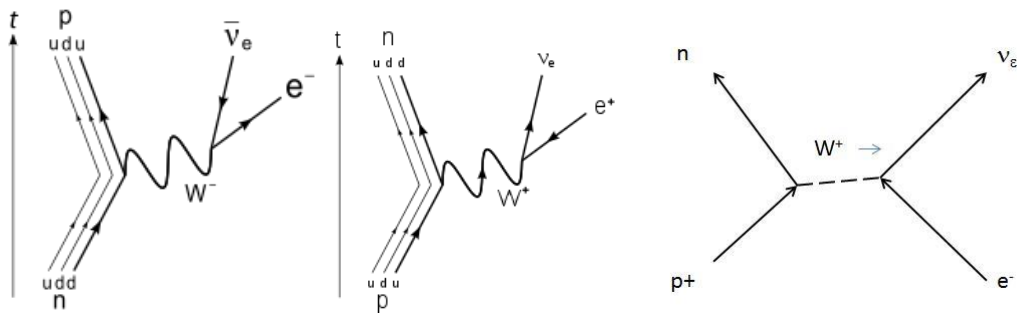


Neutrino je jedina emitirana čestica prilikom elektronskog zahvata, a nema naboj niti masu pa ga je teško detektirati. Međutim, obzirom da je uhvaćen elektron iz ljuske atomskog omotača, njegovo mjesto će se popuniti elektronom iz više ljuske (L-ljuska). Popunjavanjem praznine u K-ljusci, oslobađa se energija, odnosno emitira se X zraka, koja se može detektirati. Kako je sad nastalo ispražnjeno mjesto u L ljusci, ono se može popuniti elektronom iz više ljuske, zbog čega će se emitirati dodatna X zraka. Također, moguće je da se energija nastala prilikom popunjavanja praznine u ljusci preda drugom elektronu što uzrokuje njegovo izbacivanje iz atoma (Augerov efekt), pri čemu nastaje dodatna šupljina u ljusci te naposljetku kao posljedica elektronskog zahvata može doći do emisije gomile X zraka i elektrona [31].

Tranzicija nukleona kod beta raspada rezultat je tranzicije kvarkova u nukleonu i to gornjeg (*up*, u) i donjeg (*down*, d) uz izmjenu struje W bozona kao prijenosnika naboja tako da se prethodne vrste raspada mogu izraziti kao:



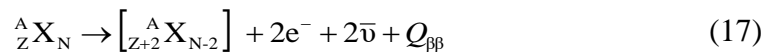
Navedeni raspadi najbolje se mogu prikazati Feynmanovim dijagramima u kojima W predstavlja vektorske bozone kao prijenosnike naboja.



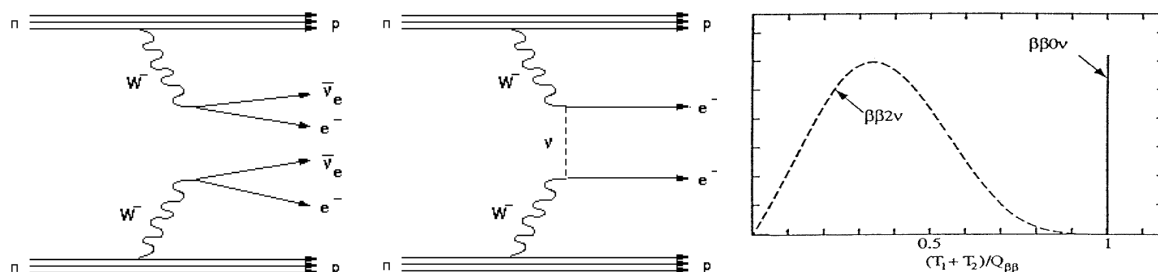
Slika 3. Feynmanovi dijagrami β^- , β^+ i EZ raspada [7].

Razgranati raspad sastoji se od kombinacije prethodnih i karakterističan je za nuklide neparnog atomskog broja i parnog masenog broja ($^{36}_{17}\text{Cl}$, $^{40}_{119}\text{K}$, $^{64}_{29}\text{Cu}$).

Dvostruki beta raspad (*double*) vrlo je rijedak i rezultira umanjnjem atomskog broja za dva.



Prvi puta je eksperimentalno dokazan 1987. za $^{82}_{34}\text{Se}$ (Eliot, Hahn, Moe), a teoretski je predviđen 1935. od M. Gophert Mayer [31]. Kod ovog tipa raspada karakteristično je da se emitiraju dva elektrona s obzirom da dva donja kvarka prelaze u dva gornja uz emisiju W^- bozona. W bozoni su prenosioci slabe interakcije i odgovorni su za „slabi raspad“ čestice pa se W^- raspada na dva elektrona i dva antineutrina. Međutim, Majorana je predvidio da je moguće da se u prvom stupnju emitira samo neutrino, a u drugom reapsorbira uz emisiju dva elektrona. U prvom slučaju govorimo o $2\bar{\nu}\beta\beta^-$ raspadu, a u drugom o $0\bar{\nu}\beta\beta^-$ raspadu [32]. Kod $2\bar{\nu}\beta\beta^-$ raspada dobiva se kontinuirani spektar elektrona dok se kod $0\bar{\nu}\beta\beta^-$ dobiva monoenergetski spektar odnosno linija (**Slika 4.**).



Slika 4. Dvostruki beta raspad $2\bar{\nu}\beta\beta^-$ - $0\bar{\nu}\beta\beta^-$ - i spektar energija emitiranih elektrona [7].

Interesantno je napomenuti da se kod slabih interakcija „okus“ kvarkova mijenja dok kod jakih ostaje očuvan.

Teoriju beta raspada razvio je Enrico Fermi 1934. godine uzimajući u obzir Paulijevu teoriju o postojanju neutrina. Predložio je da se u jezgri radioaktivnog atoma proton raspada u neutron, i obrnuto, neutron u proton postojanjem slabog međudjelovanja kao nove sile u jezgri, koja omogućuje taj raspad ($n \rightarrow p^+ + e^-$) i obrnuto ($p^+ \rightarrow n + e^-$), u svrhu postizanja nuklearne stabilnosti. Navedena slaba sila je mnogo slabija od jake sile koja drži neutrone i protone u jezgri na okupu. Izuzetno slaba priroda međudjelovanja odgovornog za beta raspad objašnjena je tzv. Fermijevim zlatnim pravilom. Rezultat teorije je dobiven primjenom vremenski ovisne teorije perturbacije (poremećenja) na sustavu gdje je vjerojatnost prijelaza sustava (u ovom slučaju atomske jezgre) λ iz početnog u konačno stanje definirana kao:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \rho(E_{if}) \quad (18)$$

gdje je matrični element V_{if} integral međudjelovanja V između početnog i konačnog stanja sustava $V_{if} = \int \psi_f^* O_x \psi_i dv$ odnosno amplituda prijelaza $V_{if} \equiv \langle \psi_f | V | \psi_i \rangle$. V je operator slabe interakcije koja uzrokuje prijelaz iz početnog kvantnog stanja ψ_i (u ovom slučaju jezgra roditelja) u konačno kvantno stanje, ψ_f , koje uključuje valne funkcije jezgre potomka, elektrona i (anti)neutrina. Ono u sebi sadržava parnost i kutni moment u slabom međudjelovanju. Faktor $\rho(E_{if})$ je gustoća konačnih stanja, koja se može pisati i kao dn/dE_{if} , što je broj konačnih stanja po jedinici ukupne energije E_{if} . Vjerojatnost prijelaza je to veća što je veći broj mogućih konačnih stanja [29]. Fermi nije znao matematički oblik V za beta raspad već je uzeo u obzir sve moguće oblike koji su u skladu s teorijom relativnosti. Uz određen broj pretpostavki i pojednostavljenja dobije se grubi model beta raspada koji pak dovodi do brojnih rezultata koji su u suglasnosti s eksperimentalnim podacima, a omogućuju prijelaz na kompliciranije teorijske koncepte. Fermi je uzeo jednadžbe za ravni val antineutrina i elektrona uz pretpostavku da je operator perturbacije konstantan te da je $p = q \cong m_e c$ i $pr/\hbar \cong m_e c R/\hbar \approx 1/100$, odnosno

$$\psi_e(r) \approx \psi_e(0) = \frac{1}{\sqrt{V}} \quad \text{i} \quad \psi_i(r) \approx \psi_i(0) = \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (19-20)$$

dobio je da je

$$V_{if} = \int \psi_f^* O_x \psi_i dv = \frac{g}{V} \int \psi_{Nf}^* \psi_{Ni} dv = \frac{g}{V} M \quad (21-22)$$

gdje je g konstanta koja karakterizira jačinu beta interakcije i određuje se eksperimentalno u usporedbi s teorijskim izračunima. M je nuklearni matrični element određen valnim funkcijama početnog i konačnog stanja nukleona.

$$M = \int \psi_{Nf}^* \psi_{Ni} dv \quad (23)$$

Što je veće preklapanje valnih funkcija početnog i konačnog nukleona to je M veći, odnosno što je veća razlika između valnih funkcija, M je manji. Ako se valne funkcije preklape tada je $M = 1$. Integral (23) je najjednostavniji oblik zapisa matričnog elementa. U strožijim analizama, svaka od pet verzija teorije ima svoju notaciju matričnih elemenata, ali u svim verzijama teorije, matrični elemenat je određen osobinama valnih funkcija početnog i konačnog stanja jezgre i pretpostavlja se maksimalna vrijednost oko jedinice za dozvoljene prijelaze (*allowed transitions*). Dozvoljeni prijelazi se podvrgavaju određenim selekcijskim pravilima koja se moraju zadovoljiti u početnom i konačnom stanju (vrijednosti količine gibanja i parnosti jezgri). Ono što nas zanima je izračun gustoće konačnih stanja $\rho(E_{if})$ za beta raspade, iz čega proizlazi oblik beta spektra i maksimalna energija elektrona (*endpoint energy*), koja se može i eksperimentalno odrediti. Prilikom razmatranja uzimaju se u obzir nerelativistička čestica s masom (pri β^- raspadu proton), relativistička čestica s masom, elektron, i bez mase, antineutrino. Gustoća konačnih stanja, dn/dE_{if} , upućuje na broj stanja za valne funkcije elektrona ψ_e i antineutrina ψ_ν kada je količina gibanja u intervalu p i $p+dp$ i jednaka je:

$$\frac{dn}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{\hbar^3} p^2 \frac{dp}{dE} \quad (24)$$

gdje je V volumen promatranog prostora. Preko odnosa količine gibanja i energije $E=pc$ može se izračunati faktor gustoće, a za neutrino (ako se uzme da nema masu) je:

$$\frac{dn_\nu}{dE_\nu} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{\hbar^3 c^3} E_\nu^2 \quad (25)$$

dok je za elektron:

$$\frac{dn_e}{dT_e} = \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{\hbar^3 c^3} \sqrt{T_e(T_e + 2m_e c^2)} (T_e + m_e c^2) \quad (26)$$

Prilikom beta raspada imamo dvije čestice u konačnom stanju pa možemo brzinu raspada kojim nastaje elektron količine gibanja p izraziti kao:

$$\frac{d\lambda_\beta}{dp} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \frac{dn_e}{dp} \frac{dn_\nu}{dE_{if}} \quad (27)$$

Uz q kao moment neutrina, $E_{if} = T_e + cq$ i $dE_{if} = c(dq)$; (T_e nepromijenjiva) proizlazi

$$\frac{d\lambda_\beta}{dp} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{if}|^2 \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{\hbar^3} p^2 \frac{1}{2\pi^2} \frac{V}{\hbar^3} q^2 \delta(E_{if} - [T_e + T_\nu]) \quad (28)$$

gdje se \mathcal{D} -funkcija odnosi na zakon o očuvanju energije a T_e i T_ν su energije elektrona i (anti)neutrina. Kako su valne funkcije slobodnog elektrona i (anti)neutrina oblika opisanih jednadžbama (13) i (14), volumen se poništava u izračunu. Također, ako uvedemo da je $q = (Q - T_e)/c$, ignorirajući odboj jezgre potomka (*nuclear recoil energy*) i integriranjem svih mogućih energija neutrina dobijemo Fermijevu jednadžbu:

$$\frac{d\lambda_\beta}{dp} = \frac{|M_{if}|^2}{2\pi^3 \hbar^7 c^3} p^2 (Q - T_e)^2 \text{ ili } \frac{d\lambda_\beta}{dp} = \frac{|M_{if}|^2}{2\pi^3 \hbar^7 c} p^2 q^2 \quad (29-30)$$

gdje je $M_{if} = VV_{if}$.

Ako uzmemo u obzir da su valne duljine neutrina i elektrona puno veće od veličine jezgre, tada možemo govoriti o „dozvoljenoj aproksimaciji“ kada je $M = 1$. U takvom približenju jedini čimbenici na koje utječu energija elektrona i neutrina dolaze iz gustoće stanja. Pretpostavimo da želimo izračunati impulsni moment i distribuciju energije emitiranih elektrona. Parcijalna derivacija brzine raspada za elektrone i neutrine odgovarajućih kutnih količina gibanja je:

$$d\lambda_\beta = \frac{2\pi}{\hbar} g^2 |M_{if}|^2 (4\pi) \frac{p^2 dp q^2}{\hbar^6} \frac{dq}{dE_f} \quad (31)$$

Gdje je M_{if} matricni element (*nuclear matrix element*) $M_{if} = \int \psi_f^* O_x \psi_i dv$. Konačna energija, E_f je $E_e + E_\nu = E_e + qc$, te $dq/dE_f = 1/c$ pri nepromijenjenom E_e . Za određivanje oblika beta spektra, svi članovi jednadžbe koji ne uključuju količinu gibanja (uključujući i M_{if} za kojeg se smatra da je neovisan o p), mogu se opisati konstantom C , stoga $N(p)dp = Cp^2 q^2 dp$ daje distribuciju elektrona s količinom gibanja između p i $p+dp$. Ako je Q energija raspada, ignorirajući odboj jezgre potomka

$$q = \frac{Q - T_e}{c} = \frac{Q - \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} + m_e c^2}{c} \quad (32)$$

A oblik spektra je dan:

$$N(p) = \frac{C}{c^2} p^2 (Q - T_e)^2 = \frac{C}{c^2} p^2 \left[Q - \sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} + m_e c^2 \right]^2 \quad (33)$$

Navedena funkcija iščezava pri $p = 0$ i kada je $T_e = Q$, odnosno pri maksimalnoj energiji elektrona. S druge strane, energetski spektar za elektrone kinetičke energije između T_e i $T_e + dT_e$, sa $c^2 p dp = (T_e + m_e c^2)$ može se dobiti:

$$N(T_e) = \frac{C}{c^5} \sqrt{(T_e^2 + 2T_e + m_e c^2)} (Q - T_e)^2 (T_e + m_e c^2) \quad (34)$$

gdje distribucija energije elektrona pri $T_e=0$ i $T_e=Q$ također iščezava. Između ovako dobivenih spektara i eksperimentalnih postoji razlika zbog Coulombovog međudjelovanja između beta čestice i jezgre potomka, zbog čega je radi korekcije uveden dodatni faktor, tzv. Fermijeva funkcija $F(Z', p)$ ili $F(Z', T_e)$, gdje Z' označava atomski broj jezgre potomka.

U slučaju matričnog elementa M_{if} , gdje je pretpostavljeno da ne utječe na beta spektar, govori se o dozvoljenim prijelazima (eng. *allowed transitions*). Međutim, treba spomenuti da u nekim slučajevima „dozvoljenih aproksimacija“ M_{if} nestaje pa treba uzeti član koji uvodi drugu ovisnost o momentu. To su slučajevi koji se nazivaju zabranjeni prijelazi (eng. *forbidden transitions*), za koje je manje vjerojatno da će se dogoditi od dozvoljenih prijelaza i zato imaju dulja vremena poluraspada. Stupanj nedozvoljenih prijelaza ovisi o broju članova Taylorovog reda u aproksimaciji valne funkcije koji moramo uzeti u obzir kako bi našli matrični element koji ne iščezava tj. $M_{if} \neq 0$. Tako prvi član iza 1 daje 1-nedozvoljeni prijelaz, drugi član 2-nedozvoljeni prijelaz itd. Ovaj faktor također utječe na oblik spektra, a određen je količinom kutnog gibanja L , kojeg odnosi par elektron-neutrino, kao i njihovi spinovi. Kasnije ćemo vidjeti kako kutni moment i parnost određuju pravilo koji će se raspad dogoditi.

2.1.4. Oblik beta spektra

Za dozvoljene prijelaze možemo napisati:

$$(Q - T_e) \propto \sqrt{\frac{N(p)}{p^2 F(Z', p)}} \quad (35)$$

te ako nacrtamo $\sqrt{\frac{N(p)}{p^2 F(Z', p)}}$ u odnosu na T_e dobijemo ravnu liniju koja siječe energetske os

pri energiji beta raspada, Q , odnosno tzv. *Fermi-Curie* graf.

Dobivena linearna zavisnost je potvrda teorije beta raspada te je ujedno i način računanja maksimalne energije raspada, Q -vrijednosti. U slučaju nedozvoljenih prijelaza standardni

Currie prikaz ne daje ravnu liniju, ali ako se na os-y nanese $\sqrt{\frac{N(p)}{p^2 F(Z', p) S(p, q)}}$, gdje S

sadrži ovisnost količine gibanja koja je rezultat višeg člana Taylorovog reda može se ponovno dobiti linearna ovisnost. Funkcija S je poznata kao *shape factor*, koja za pojedine prve zabranjene prijelaze je $p^2 + q^2$. Iz navedenog proizlazi da iz *Fermi-Curie* grafa možemo, osim

provjere teorijskog modela beta raspada saznati i je li proces dopušten ili zabranjen te naći vrijednost matričnog elementa M_{if} , odnosno Fermijevu konstantu vezanja, g .

2.1.5. Ukupna brzina raspada

Da bi se našla ukupna brzina raspada potrebno je jednadžbu (31) integrirati po svim vrijednostima količine gibanja elektrona (momenta). Za dozvoljene prijelaze je:

$$\lambda_\beta = \frac{g^2 |M_{if}|^2}{2\pi^3 \hbar^7 c^3} \int_0^{p_{max}} F(Z', p) p^2 (Q - T_e)^2 dp \quad (36)$$

Integral ovisi samo o Z' i o maksimalnoj ukupnoj energiji E_0 (jer je $cp_{max} = \sqrt{E_0^2 + m_e^2 c^4}$), stoga dobijemo integral

$$f(Z', E_0) = \frac{1}{(m_e c)^3 (m_e c^2)^2} \int_0^{p_{max}} F(Z', p) p^2 (E_0 - E_e)^2 dp \quad (37)$$

u koji su uključene konstante kako bi f bila bezdimenzijska. Navedena funkcija $f(Z', E_0)$ poznata je kao Fermijev integral čije su vrijednosti tabelirane za Z' i E_0 .

Ako je brzina raspada $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$, tada imamo:

$$ft_{1/2} = f(Z', E_0) t_{1/2} \equiv 0,693 \frac{2\pi^3 \hbar^7}{g^2 m_e^5 c^4 |M_{if}|^2} \quad (38)$$

Izraz na lijevoj strani naziva se ft -vrijednost (*comparative half-life*) i on je znači produkt vremena poluživota i Fermijevog integrala.

$$ft_{1/2} \sim \frac{\text{konst}}{|M_{if}|^2} \quad (39)$$

Iz ovoga proizlazi da ft -vrijednost ovisi samo o nuklearnom matričnom elementu te omogućuje usporedbu beta raspada različitih energija koje onda možemo poredati po iznosu ft koji bi imali kad su energije raspada svima jednake. Sva ovisnost o energiji, broju protona itd. ostala je u Fermijevom integralu. Za dozvoljene i zabranjene prijelaze ft -vrijednosti razlikuju se za redove veličine, od 10^3 do 10^{20} sekundi. Stoga se za karakterizaciju beta prijelaza koriste $\log ft$ -vrijednosti.

2.2. METODE ODJELJIVANJA STRONCIJA IZ UZORAKA

Da bi se odredile koncentracije aktivnosti izotopa stroncija, koji su čisti beta emiteri, prije njihove detekcije, potrebna je izolacija i odjeljivanje od smetajućih elemenata.

Većina danas dostupnih i primjenjivih metoda za određivanje radioaktivnog stroncija sastoji se, ovisno o vrsti uzorka, od predpripreme, koncentriranja, kemijske separacije i detekcije beta čestica [6]. Stroncij se u okolišu ponaša slično kao kalcij, ali je zastupljen u puno manjim koncentracijama, što otežava njegovu izolaciju. S druge strane, kako su i $^{89,90}\text{Sr}$ te ^{90}Y čisti beta emiteri, njihovi beta spektri se preklapaju, a da bi se mogle odrediti njihove koncentracije aktivnosti u uzorku spektri se trebaju na neki način razdvojiti. Stoga, prilikom odjeljivanja stroncija, potrebno je odvojiti ga od kalcija te svih ostalih stabilnih ili radioaktivnih elemenata, bez većih gubitaka stroncija [33]. Prilikom obrade okolišnih uzoraka često je potrebna predpriprema poput sušenja, uparavanja, upepeljavanja, otapanja, razgradnja kiselinama, stoga je često zamorna i dugotrajna. Ukoliko se radi o čvrstim maticama (sediment, vegetacija, hrana, kosti itd.), potrebno je razoriti uzorak kako bi se stroncij preveo u tekuću frakciju [6]. Ako se radi o složenijim maticama (primjerice morska voda), potrebno je predkoncentriranje uzoraka, u vidu taloženja zemnoalkalijskih elemenata u obliku karbonata ili fosfata [9,34]. Dobivene soli otapaju se s mineralnim kiselinama nakon čega slijedi kemijska separacija. Odjeljivanje stroncija od drugih elemenata uključuje postupke višestupanjskog taloženja [33,35], ekstrakciju tekuće-tekuće [36–38], nanašanje tekućeg uzorka na kolonu punjenu ionskim izmjenjivačem [36,39] ili sredstvom za ekstrakciju na čvrstoj fazi [2,10,40–42]. Pri klasičnoj metodi odjeljivanja stroncija od kalcija, koja se još uvijek koristi u mnogim laboratorijima, stroncijev nitrat se taloži iz otopine dimeće dušične kiseline [35,43,44] nakon čega slijedi prirast ^{90}Y i njegovo odjeljivanje [36,45]. Dimeća dušična kiselina je vrlo agresivna, a kako je potrebno odjeljivanje provesti u više stupnjeva, sam postupak je rizičan za zdravlje, a također i skup. Ekstrakcija tekuće-tekuće je nepraktična ukoliko se treba analizirati više uzoraka odjednom i zahtjeva upotrebu veće količine toksičnih i hlapivih otapala. Pri korištenju ionskih izmjenjivača potrebna je ili stroga kontrola pH, posebice prilikom odjeljivanja stroncija i kalcija jer je navedeno moguće u vrlo uskom pH području kada se radi sa kationskim izmjenjivačima ili kontrola polarosti u sustavu alkohol-kiselina kada se radi s anionskim izmjenjivačima [2], a učinkovitost takvog odjeljivanja jako ovisi o količini prisutnog kalcija [41,46]. Zbog nedostataka navedenih metoda, u današnje vrijeme razvoj brzih metoda kemijskog odjeljivanja stroncija od smetajućih elemenata najviše se zasnivaju na uporabi metode ekstrakcije na čvrstoj fazi, primjenom visokoselektivnih materijala, poput Sr smole [5]. Sr smola je najpoznatiji

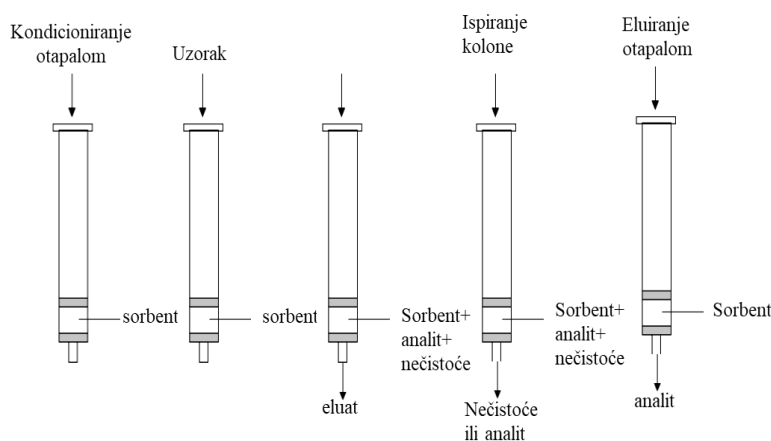
komercijalni materijal koji se koristi za ekstrakciju stroncija, proizvođača Eichrom Industries, SAD i Triskem International, Francuska, razvijen početkom devedesetih godina dvadesetog stoljeća. Upotreba navedenog materijala u radiokemijskim analizama, omogućila je ubrzanje samog postupka izolacije i pročišćavanja, povećani su prinosi stroncija (preko 80 %), visoka selektivnost, smanjenje količine potrebnih kemikalija, pojednostavljenje postupaka, ali i vrlo bitno, kraće trajanje postupka odjeljivanja, smanjenje veličine aparature, kolona i automatizaciju samog procesa.

2.2.1. Ekstrakcija na čvrstoj fazi

Ekstrakcija na čvrstoj fazi također zvana i ekstrakcijska kromatografija ili razdjelna kromatografija obrnutih faza [6] je jednostavna, brza i učinkovita analitička metoda koja se koristi za odjeljivanje velikog broja različitih metalnih iona. Sama metoda je zapravo oblik ekstrakcije tekuće-tekuće, gdje je ekstrakcijsko sredstvo učvršćeno na nepokretnu fazu inertnog nosača, primjerice porozni silika-gel ili porozni organski polimer, veličine čestica promjera od 10 do 200 μm [47], a pokretna faza je najčešće anorganska kiselina (primjerice dušična ili klorovodična). Metoda je pogodnija od ionske kromatografije u slučaju kada su koncentracije određivanog analita u uzorku vrlo niske, kao u slučaju odjeljivanja radionuklida [48]. Prednosti ekstrakcijske kromatografije u odnosu na ionsku kromatografiju ili ekstrakciju otapalima su: 1) kraće trajanje postupaka odjeljivanja, jer se ekstrakcija događa na tankom površinsko sloju što rezultira brzom kinetikom izmjene 2) smanjenje volumena otapala potrebnog za analizu, a posljedično i volumena otpada, koji su često štetni za zdravlje i okoliš, 3) brza, točna i ponovljiva ekstrakcija 4) jednostavnija procedura, 5) upotreba manje količine kemikalija, 6) smanjenje količine, ali i veličine potrebnog laboratorijskog posuđa i opreme, 7) visoki prinosi metode (iskorištenje) 8) mogućnost automatizacije metode [49,50].

Sam princip sastoji se od nekoliko koraka (**Slika 5**). Kolona se na početku kondicionira ispiranjem s odgovarajućim otapalom radi solvatacije sorbensa, ali i uklanjanja neželjenih nečistoća koje su mogle zaostati prilikom pakiranja kolone te uklanjanja zraka u koloni. Ukoliko zaostane zrak u koloni tijekom ekstrakcije, može se smanjiti učinkovitost zadržavanja analita [51]. Drugi korak je propuštanje tekućeg uzorka preko čvrste faze, pri čemu dolazi do vezanja analita na sorbens, koji snažnije reagira s analitom od tekuće faze. Protok na koloni može se regulirati gravitacijom i klipom, usisavanjem - upotrebom vakuuma ili upotrebom pumpe. Brzina protoka treba biti dovoljno niska, kako bi zadržavanje analita bilo učinkovito, ali i dovoljno visoka kako proces koncentriranja analita ne bi bio dugotrajan. Ukoliko je sorbens

punjen u mikrokolone, brzina protoka je od 0,5 do 10 mL/min, a ukoliko se koriste diskovi, protoci su oko deset puta veći [51]. Nakon prolaska uzorka, slijedi ispiranje smetajućih analita koji su se potencijalno zadržali na sorbentu te eluiranja željenog analita pogodnim sredstvom [49,52], u što manjem volumenu.



Slika 5. Princip ekstrakcije na čvrstoj fazi [49].

Bitne značajke ekstrakcijske kromatografije su: prvo, podjela iona između faza je popraćena složenim kemijskim promjenama pretvaranja hidratiziranog metalnog iona u neutralni, organofilni metalni kompleks kao u slučaju ekstrakcije tekuće-tekuće. Drugo, ukoliko nema specifičnog međudjelovanja između inertnog nosača i molekula bilo odabranog ekstraktanta ili formiranog kompleksa, kromatografsko ponašanje zadanog iona može se povezati s njegovim ponašanjem u odgovarajućoj ekstrakciji tekuće-tekuće. Navedeno omogućuje korištenje podataka dobivenih razvijanjem ekstrakcije tekuće-tekuće pri odabiru uvjeta prilikom korištenja ekstrakcijske kromatografije [53]. Međutim, nekoliko razlika se ipak očituje u činjenicama da dostupnost ekstraktanta u oba slučaja nije jednaka ili da pri ekstrakciji čvrstom fazom, i inertan nosač može imati neočekivane efekte na fizikalno kemijska svojstva ekstraktanta. Stoga se za ekstrakcijsku kromatografiju, iskustveno, najpogodniji uvjeti ekstrakcije mogu odrediti određivanjem koeficijenata raspodjele. Za ekstrakcijsku kromatografiju vrijedi sve što općenito vrijedi za kromatografske metode odjeljivanja, ali se zbog drugog zakona termodinamike, javljaju ograničenja. Naime, prirast entropije nastaje pri miješanju, a ne odjeljivanju, što znači da tijekom procesa nužno dolazi do spontanog razrjeđenja uzorka koje može uzrokovati preklapanja regija u kojima se nalaze pojedine komponente i time onemogućiti odjeljivanje, stoga vrijedi „*Separation is the art and science of maximizing separative transport relative to dispersive transport*“ [54].

Prijelaz iona iz pokretne u nepokretnu fazu i obrnuto je moguć jer na granici faza postoji razlika kemijskih potencijala (Gibbsove energije dvaju sustava nisu jednake). Prijelazi se događaju sve dok se brzine reakcija u oba smjera ne izjednače, odnosno, dok se na granici dviju faza ne uspostavi kemijska ravnoteža i tada kemijski potencijali postaju jednaki. Budući da se reakcija odvija spontano, jer je kemijski potencijal tvari A u pokretnoj fazi veći od onoga u nepokretnoj, dolazi do oslobađanja energije tj. energija sustava se smanjuje što znači da je promjena Gibbsove energije negativna, $\Delta G < 0$, a u dinamičkoj ravnoteži $\Delta G = 0$, jer više ne dolazi do izmjene iona [55].

Kemijski potencijali za jednu komponentu koja se raspodjeljuje između dviju faza:

$$\mu_m = \mu_m^\circ + RT \ln a_m \quad (40)$$

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s \quad (41)$$

$$\Delta_{trs}G = -\mu_m + \mu_s \quad (42)$$

Za sustav u ravnoteži:

$$\Delta_{trs}G = 0 ; \mu_m = \mu_s$$

$$\Delta \mu^\circ = \mu_m^\circ - \mu_s^\circ = -RT \ln a_s/a_m = -RT \ln K \quad (43)$$

$$K = e^{-\Delta \mu^\circ / RT} \quad (44)$$

gdje je: K - konstanta ravnoteže, T - termodinamička temperatura, R - opća plinska konstanta, μ_m (μ_s) - kemijski potencijal tvari A u pokretnoj (nepokretnoj) fazi, $\Delta_{trs}G$ - Gibbsova energija prijenosa među fazama, a_m - aktivitet iona u pokretnoj fazi, a_s - aktivitet iona u nepokretnoj fazi.

Važan parametar koji se često određuje je koeficijent raspodjele koji predstavlja jakost vezanja analita. Kako je proces reverzibilan, on je ujedno i ravnotežna konstanta jer predstavlja omjer koncentracija iona između dviju faza, nepokretne i pokretne, kad se sustav može poistovjetiti onome za slabe elektrolite. Prijelaz metalnog iona (A) iz pokretne na nepokretnu fazu se može prikazati reakcijom $A_m \rightleftharpoons A_s$ za koju je konstanta ravnoteže:

$$K = \frac{a_s}{a_m} = \frac{c_s \cdot \chi_s}{c^\circ} \cdot \frac{c^\circ}{c_m \chi_m} = K_D \quad (45)$$

gdje je: K_D - koeficijent raspodjele, χ - koeficijent aktiviteta (pri beskonačnom razrjeđenju $\chi = 1$, pa se umjesto a koristi c , $c^\circ = 1$), c_m (c_s) - koncentracija iona u pokretnoj (nepokretnoj) fazi.

U izravnom odnosu s koeficijentom raspodjele je i veličina kojom se opisuje brzina gibanja analita u koloni, a naziva se faktor kapaciteta:

$$a = k' = K_D \cdot \frac{V_s}{V_m} \quad (46)$$

gdje je: $k'(a)$ - faktor kapaciteta; $V_s (V_m)$ - volumen nepokretne (pokretne) faze.

Osim već opisanih termodinamičkih veličina bitan parametar kromatografskog odjeljivanja je kinetika. Transport analita je posljedica difuzije koja je opisana Fick-ovim zakonima:

$$J_A = -D \frac{dc}{dx} \quad (47)$$

gdje je: J_A - fluks izotopa A (u molovima po jedinici vremena i presjeka), D - koeficijent difuzije; $\frac{dc}{dx}$ - gradijent koncentracije iona, dok je vremenska promjena koncentracije dana Fick-ovim drugim zakonom:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (48)$$

Osnovna jednadžba koja opisuje transport kroz kolonu dana je izrazom koji uključuje proces difuzije i konvekcijski član uz pretpostavku da je uspostavljena ravnoteža uz konstantan koeficijent raspodjele:

$$\frac{dc}{dt} = -U \frac{dc}{dx} + D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (49)$$

gdje je: U - brzina protoka

Rješenja ove diferencijalne jednadžbe daju koncentraciju kao funkciju vremena i udaljenosti za svaki uzorak koji prolazi proces translacije i difuzije. Za impulsnu pobudu kao rješenje dobiva se Gaussova krivulja za navedenu difuzijsku jednadžbu te ona približno opisuje proces eluiranja analita:

$$c = \frac{n}{(4\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right) \quad (50)$$

Zone podliježu difuziji i proširuju se tijekom njihovog transporta kroz sustav za odjeljivanje. Svaka zona se može opisati jednadžbom:

$$\sigma^2 = 2D_T t \quad (51)$$

gdje je D_T - totalni efektivni difuzijski koeficijent.

Također se može pisati za zonu $X = Wt$, gdje je W - konstantna brzina, a X - udaljenost. Tada gornja jednadžba poprima oblik:

$$\sigma^2 = \left(\frac{2D_T}{W} \right) X \quad (52)$$

Navedena jednadžba pokazuje kako se zone proširuju dok se kreću kroz sustav za odjeljivanje. Koeficijent naveden u zagradi označava se kao H (ili $HETP$) i naziva visinom ekvivalentnom teorijskom tavanu ili kraće visinom tavana, a izražava brzinu rasta σ^2 tijekom puta eluiranja (odjeljivanja).

Naime, A. J. Martin i R. L. Synge prvi su teorijski opisali mehanizam kromatografskog procesa i uveli koncept teorije tavana u kromatografiju kao mjeru učinkovitosti kromatografske kolone u analogiji s onom u teoriji destilacije pri čemu je on dan izrazom: Broj teorijskih tavana N , koji se naziva učinkovitost kolone, a izražava kao:

$$N = \frac{X}{H} = \frac{WX}{2D_T} \quad (53)$$

Visina ekvivalentna teorijskom tavanu ($HETP$) ovisi o parametrima koji utječu na širenje vrpce kao što su aksijalna disperzija, vrtložna difuzija, brzina prijenosa mase itd., što je prvi opisao van Demter, a kasnije razrađivali Knox, Giddings i Guiochon [56].

2.2.2. Sorbensi za selektivno ekstrahiranje stroncija

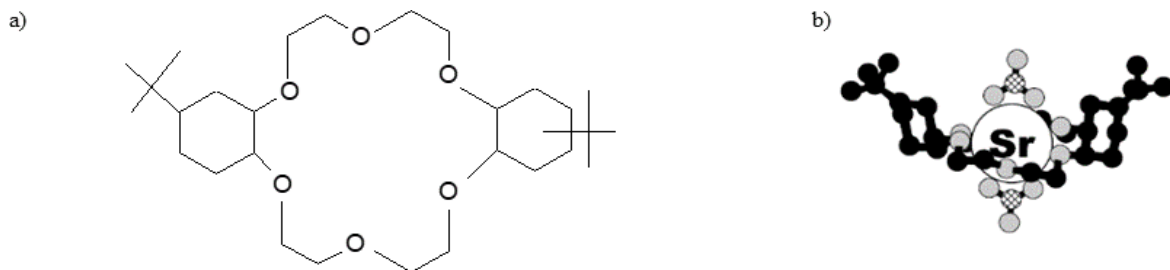
Prije više od pedeset godina, C. J. Pedersen opisao je sintezu velikog broja makrocikličkih polietera, takozvanih krunastih etera, koji imaju svojstva kompleksiranja metalnih iona i neobična ligandna svojstva [57]. Zbog tog otkrića, zajedno s D. J. Cramom i J. M. Lehnom dobio je Nobelovu nagradu za kemiju 1987. godine. Krunasti eteri su heterociklički polieteri koji sadrže tri do dvadeset kisikovih atoma, odvojenih s dva, ili više ugljikovih atoma, a najčešće se imenuju prema veličini prstena te broju kisikovih atoma u njemu. Tako je npr. 18- kruna-6, tj. 18-C-6 krunasti eter koji sadrži prsten od 18 atoma, a 6 od njih su eterski atomi kisika. Bezbojni su i neutralni te topljivi u aromatskim otapalima. Svojstvo krunastih etera da stvaraju stabilne komplekse s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima te visoka selektivnost prema određenom metalnom ionu, jednim se dijelom očituje u relativnoj veličini iona koji se veže i šupljine prstena [58,59]. Proučavanjem stvaranja kompleksa između metala i dicikloheksil-18-kruna-6, došlo se do zaključka da se stvara veza između metala i atoma kisika dominantno ionskog karaktera, međutim s porastom naboja metalnog iona, raste i kovalentni karakter veze, što se očituje većom (negativnom) promjenom entalpije za metale koji imaju veći naboj [59]. Također, kovalentni karakter može se povećati zamjenom kisikovih atoma sa sumpornim ili dušikovim atomom u prstenu. Sintaza makrocikličkih polietera omogućila je

njihovu daljnju uporabu kao kompleksirajućih tvari gdje se promjenom veličine prstena, broja i vrste donora te supstituenata, mogu mijenjati njihova svojstva i selektivnost, gdje je ona izraženija prema točno određenom metalu u odnosu na druge [59].

U literaturi je predloženo, da je veličina prstena i fleksibilnost strukture dicikloheksano-18-kruna-6 i njegovih derivata pogodna za vrlo selektivno kompleksiranje stroncijevih iona zbog čega se pokušalo razviti metode za određivanje radioaktivnog stroncija na bazi krunastih etera [60]. Međutim, zbog vrlo kompleksne procedure i mnogih ograničenja, tek je početkom devedesetih godina prošlog stoljeća razvijen prvi komercijalno dostupan visokoselektivni materijal za ekstrakciju stroncija iz uzoraka, poznatiji pod nazivom Sr smola (Eichrom Ind.).

2.2.2.1. Sr smola

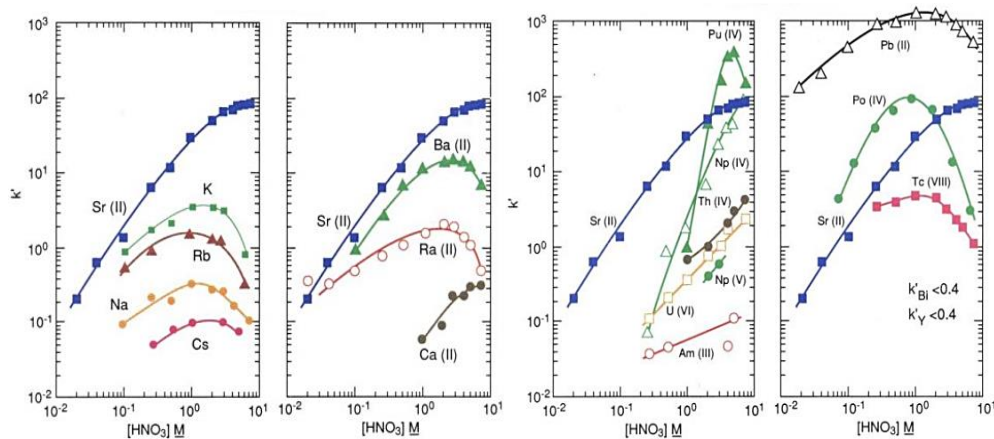
Jednostavna i učinkovita metoda odjeljivanja stroncija iz otopine dušične kiseline omogućena je proizvodnjom komercijalno dostupne Sr smole (eng. *Sr Resin*) [6]. Ekstrakcijski sustav Sr smole sastoji se od 1.0 M 4,4'(5')-di-t-butilcikloheksano-18-kruna-6 (DtBuCH18C6) u 1-oktanolu nanasene na inertni polimerni nosač Amberchrom CG-71 ili Amberlite XAD-7, različiti po veličini čestica. Iako se ne zna točno koji sve mehanizmi utječu na odjeljivanje stroncija i stvaranja kompleksa, vezanje stroncija može se pojednostavljeno prikazati sljedećom relacijom:



Slika 6. a) Aktivna komponenta Sr smole, b) shematska struktura $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2(\text{DtBuCH18C6})$ kompleksa adsorbiranog na Sr smolu. Atomi ugljika su obojeni crno, kisika sivo, dušika mrežastom strukturom [61].

Shematski prikaz kompleksiranja stroncija prikazan je na **Slici 6 b**. Atomi kisika krunastog etera nalaze se u jednoj ravnini na vrhovima krunaste strukture, a u hidrofilnu šupljinu molekule može se, ovisno o veličini, smjestiti odgovarajući kation, u ovom slučaju stroncij. Tako krunasti eteri različitih veličina šupljina mogu biti selektivni u vezanju metalnih iona različitih

polumjera. Elektronski parovi donorskih atoma kisika usmjereni su prema šupljini krunaste molekule pa dolazi do stvaranja koordinacijske veze doniranjem slobodnih elektronskih parova liganda u prazne orbitale centralnog metalnog iona, pri čemu nastaje elektrostatska ion-dipolna veza između kationa i donorskih atoma (krunasti kompleks). Vanjska strana krunastog etera je hidrofobna. Upravo zbog tih svojstava, kationi često formiraju soli topljive u nepolarnim otapalima, koje su inače netopljive ili slabo topljive [50]. Za povećanja ekstrakcijske moći Sr smole, krunasti eter je otopljen u 1-oktanolu što omogućuje veći unos vode te je postignuta učinkovitija solvatacija kompleksa stroncijeva nitrata. Učinkovitost ekstrakcije ovisit će i o pokretnoj fazi – jakosti kiseline te o matriksu. Da bi stroncij bio vezan na Sr smolu, važnu ulogu igra i protuion. Ioni stroncija vežu se iz dušične kiseline, a jakost vezanja te selektivnost ovise o jakosti dušične kiseline [10,62,63] (Slika 7.).

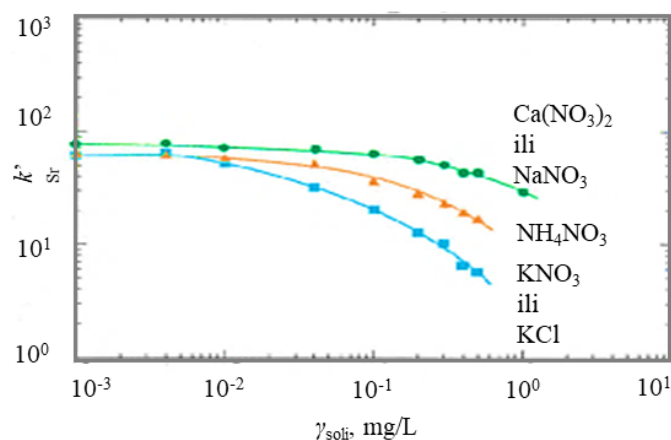


Slika 7. Ovisnost faktora kapaciteta Sr smole (k') o jakosti dušične kiseline [64].

Da bi pokazali kako upotreba Sr smole pruža brzu i jednostavnu metodu odjeljivanja stroncija od smetajućih iona i fizijskih produkata prisutnih u nuklearnom otpadu, autori su prezentirali karakteristike smole, s ciljem selektivnog odjeljivanja stroncija na malim kolonama, veličine 1 do 2 mL [10,41]. Prilikom izvođenja eksperimenata testirano je eluiranje kationa koji mogu biti prisutni bilo u okolišnim ili biološkim uzorcima, nuklearnom otpadu ili je u literaturi nađeno da reagiraju s 18-kruna-6 eterom [10]. Dobiveni rezultati pokazuju kako jakost vezanja stroncija raste s porastom molarnosti kiseline, što se usporava pri većim koncentracijama dušične kiseline, zbog kompeticije stroncija i nitrata prema atomima kisika u krunastom eteru [10]. S druge strane, većina testiranih elemenata se ne veže ili njihovo vezanje na smolu raste s porastom jakosti kiseline (1-2 mol/L HNO_3), nakon čega opada.

Pokazano je da se stroncij može odijeliti od veće koncentracije kalcija u uzorku te ostalih izotopa ^{95}Zr , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{91}Y , ^{140}Ba , ^{144}Ce , ^{54}Mn , ^{210}Pb , ^{40}K , ^{87}Rb te ^{140}La , koji bi mogli smetati prilikom daljnje detekcije, jednostavnim nanošenjem stroncija iz 3 mol/L HNO_3 , ispiranjem s 3 mol/L HNO_3 , pri čemu se ni potomak ^{90}Y ne veže na smolu, te eluiranjem stroncija s deioniziranom vodom [41] ili razrijeđenom dušičnom kiselinom (0,01 ili 0,05 mol/L HNO_3) [10], uz vrlo visoke prinose. Navedenom metodom pojednostavljeno je odjeljivanje stroncija od drugih zemnoalkalijskih metala, gdje se kalcij i magnezij ne vežu na smolu, dok se barij i radij mogu eluirati dodatnim propuštanjem 3 mol/L HNO_3 [62] ili 8 mol/L HNO_3 [65]. Elementi koji se uz stroncij jako dobro veže na smolu su neptunij, plutonij, polonij i olovo. Vežanje neptunija i plutonija se može spriječiti dodatkom oksalatne kiseline u otopinu (koja ne utječe na vežanje stroncija) prije nanošenja na kolonu, dok se polonij slabo veže iz već 3 mol/L HNO_3 . Olovo se jako dobro veže iz svih koncentracija dušične kiseline. Nakon eluiranja stroncija, zaostalo olovo se eluira s 0,1 mol/L supmornom kiselinom [41]. Međutim, ukoliko se želi spriječiti vežanje olova, tada se uzorak može kroz kolonu propustiti iz smjese 6 mol/L HCl i 3 mol/L HNO_3 [66].

Kapacitet Sr smole je oko 8-10 mg stroncija/1 mL smole [65,67,68], ali opada u prisutnosti drugih iona. U okolišnim uzorcima mogu biti prisutne veće koncentracije natrija, kalcija, kalija, željeza i aluminijska. Nađeno je da natrij i kalcij imaju zanemariv utjecaj ukoliko su njihove koncentracije u uzorku manje od 0,4 mol/L, dok koncentracije kalija iznad 0,03 mol/L već utječu na vežanje stroncija (**Slika 8.**) iz 3 mol/L HNO_3 . Međutim, utjecaj kalija se može smanjiti nanošenjem stroncija na kolonu iz 6 mol/L HNO_3 ili taloženjem kalcijevog fosfata ili karbonata prije odjeljivanja na koloni [10].

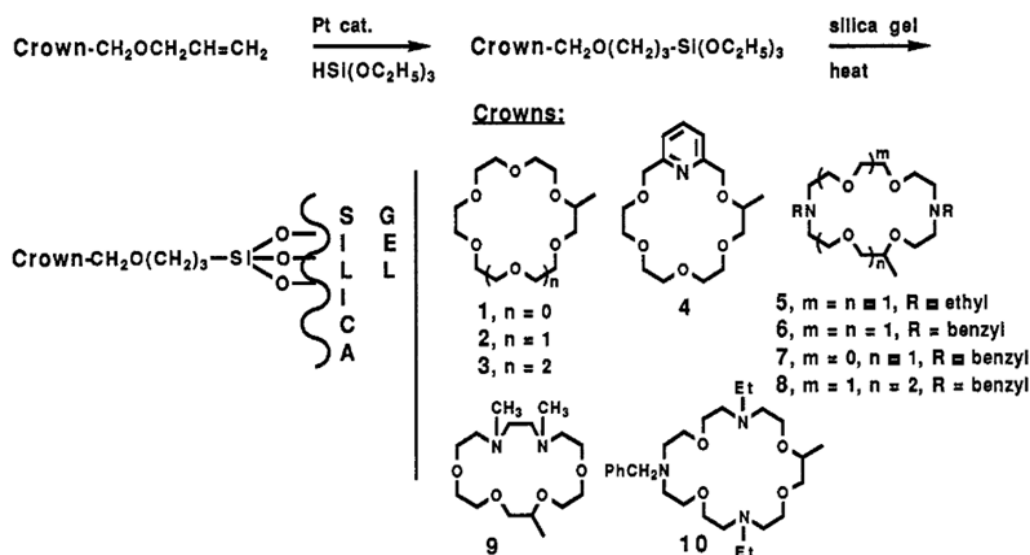


Slika 8. Utjecaj sastava uzorka na vezanje stroncija na Sr smolu iz 3 mol/L HNO_3 [64].

Iako ima brojne prednosti pred ostalim metodama, ponajviše zbog jednostavnosti korištenja, osnovni nedostatak Sr smole je postupan gubitak kapaciteta višestrukom upotrebom smole, zbog postupnog skidanja krunastog etera ili gubitka alkohola s nosača [67], zatim nemogućnost upotrebe organskih otapala te svakako visoka cijena u odnosu na konvencionalne materijale i metode.

2.2.2.2. AnaLig Sr-01 i SuperLig 620 smole

Istovremeno, razvojem Sr smole, druga grupa (IBC Technologies, Inc.) razvijala je visokoselektivne materijale za odjeljivanje stroncija, AnaLig Sr-01 (u nastavku AL), i SuperLig 620 (U nastavku SL). Smole pod nazivom AnaLig prvenstveno su razvijane za analitičku upotrebu, a SuperLig za industrijske procese [69]. Cijene navedenih materijala su vrlo visoke, zbog čega vjerojatno njihova uporaba nije toliko raširena za radiokemijske analize. Međutim, navedeni materijali imaju prednost u odnosu na Sr smolu jer njihovom višestrukom upotrebom ne dolazi do gubitka kapaciteta [70]. Navedeno svojstvo je dobiveno tako što je aktivna komponenta kovalentno vezana za inertni nosač. Iako je struktura AL i SL zaštićena patentom, poznato je da se sastoji od čvrstog nosača, aktivne komponente (liganda) i razmaknice (**Slika 9.**). Razmaknica (eng. *side arm, spacer*), ugljikovodični lanac sa ili bez etoksi skupine u lancu, s jedne strane je kovalentno povezana s inertnim nosačem, koji je u obliku pijeska ili silika-gela [71], te s aktivnom komponentom s druge strane. Upravo ovaj dio sustava osigurava stabilnu povezanost nosača i aktivne komponente, sprječava gubitak skupog liganda [70,72], a sam ne utječe na smanjenje učinkovitosti ekstrakcije krunastog etera [71]. Također, omogućuje da hidrofobni ligand bude uronjen u vodenu fazu [73] čime je omogućena brža ekstrakcija željenog analita prisutnog u uzorku i u malim količinama. Ligand je neutralna makrociklička molekula, bogata donorskim atomima, koji u slučaju AL i SL, je vjerojatno varijanta 18-kruna-6 etera [74]. Proizvođači navode kako navedeni materijali funkcioniraju na bazi molekularnog prepoznavanja (eng. *molecular recognition technology*) odnosno kao sustav ključ i brava.

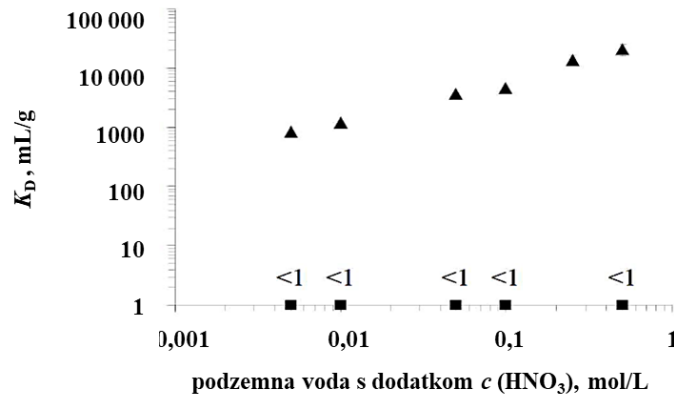


Slika 9. Shematski prikaz pripreme sustava krunasti eter-silika gel [72].

Čimbenici važni za selektivnost materijala su ionski polumjer, veličina ligandne šupljine, tip atoma liganda i položaj, broj prstena i supstituenata u prstenu [75]. Visoka selektivnost se očituje u sposobnosti vezanja ciljanih iona, prisutnih i u tragovima, iz otopina koje sadrže veće koncentracije iona sličnih kemijskih svojstava [76,77] te kompleksnih matica. Vezanje kationa moguće je iz različitih kiselina, bez značajne uloge protuiona [78], za razliku od Sr smole. Navedeni materijali su poznatiji kao punila u komercijalno dostupnim membranskim diskovima (Empore 3M Sr-Rad disk), gdje se postižu brzine protoka 10 do 100 puta više nego pri kolonskom pristupu [75]. Prinosi stroncija korištenjem diska su veći od 95 % u prisustvu sljedećih koncentracija drugih kationa: Mg^{2+} , 10 000 mg/L; Ca^{2+} , 500 mg/L; Ba^{2+} , 0,1 mg/L; Ra, 300 pCi/L; Pb^{2+} , 1 mg/L; Na^+ , 1000 mg/L; K^+ , 10 mg/L. Veliki je značaj mogućnost izdvajanja stroncija iz uzoraka koji sadrže visoke koncentracije H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} i Na^+ , obzirom da su navedeni kationi često prisutni u uzorcima iz okoliša [79–81]. Nedostatak diskova je ograničeni kapacitet, određen njegovom veličinom. Stavljanjem diskova u tandem, može se u određenim slučajevima doskočiti tom problemu [82].

Jednostavna procedura izolacije stroncija korištenjem ovih materijala je prednost koju ističu mnogi autori, a rezultirala je njihovom uporabom u laboratorijskim uvjetima, ali i direktno na mjestu uzorkovanja [80,83–86]. Stroncij se veže i iz podzemnih voda i bez predtretmana uzoraka, međutim da bi se spriječilo vezanje itrija, uzorci se trebaju prethodno zakiseliti [13]. Dobivena iskorištenja za vodene uzorke su preko 97 % [85,87–89] te autori ističu kako nije potrebno određivati iskorištenje metode, ukoliko se tijekom validacije metode

dokaže da je iskorištenje stabilno [82]. Stroncij se veže na smole iz različitih koncentracija dušične kiseline, kako je prikazano na **Slici 10**, ali i iz klorovodične kiseline [90].



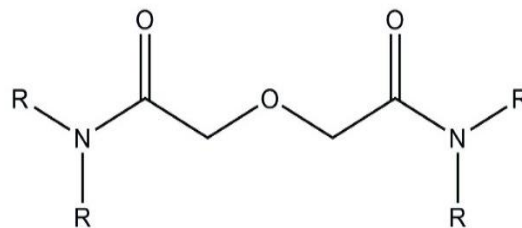
Slika 10. Koeficijent raspodjele obilježivača ^{85}Sr (trokutići) i ^{88}Y (kvadratići) na SuperLig 620 u vodi iz Hanford-a, zakiseljenoj različitim koncentracijama dušične kiseline [13].

Procedure za izolaciju stroncija korištenjem ovih materijala sastoje se od nanašenja uzoraka na smolu iz 2 mol/L dušične kiseline, dodatnim pranjem s istim eluensom te skidanjem vezanog stroncija s EDTA, $\text{pH} > 9$, ili s amonijevim citratom [91]. Međutim, navedeni materijali osim stroncija, vežu olovo i barij [85,88,91,92]. U slučaju primjerice sedimenata, olovo može biti prisutno u uzorku u značajnijoj koncentraciji, vezati se na kolonu te bi ^{210}Pb mogao smetati pri daljnjoj detekciji. Naime ^{210}Pb , s vremenom poluraspada $t_{1/2}=22,23$ godine, je niskoenergetski beta emiter, maksimalne energije 63,5 keV, te prilikom raspada emitira i gama zraku, energije 46,6 keV. Njegov potomak ^{210}Bi je visokoenergetski beta emiter, s maksimalnom energijom od 1161,2 keV, te kao takvi mogu, ovisno o principu detekcije, značajno interferirati prilikom detekcije stroncija. Ako se u proceduru uvede kao dodatni korak kationski izmjenjivač, olovo se može ukloniti iz uzorka prije njegova nanošanja na spomenute materijale [86,93]. S druge strane, barij ne smeta u uzorcima iz okoliša, međutim u uzorcima koji su porijeklom iz svježeg nuklearnog zagađenja, između ostalih fizijskih produkata mogu biti prisutni i izotopi barija. Primjerice, izotop ^{140}Ba , $t_{1/2}= 12,753$ dana, raspada se beta raspadom maksimalne energija 1048 keV u ^{140}La , koji je kratkoživući izotop s vremenom poluraspada $t_{1/2}=1,6786$ dana, koji pak emitira vrlo visokoenergetsko beta zračenje od maksimalno 3760,9 keV i mogu značajno smetati prilikom detekcije stroncijevih izotopa. U literaturi nije istraženo odjeljivanje stroncija i barija na ovim materijalima, osim u radu DeVol i suradnici [91] gdje je stroncij eluiran sa SL s 0,49 mol/L amonijevim citratom, uz iskorištenje

od 85 %, nakon čega je barij eluiran s 1,8 M amonijevim citratom, uz iskorištenje od 72 %. Mogućnost izolacije olova, stroncija i barija pomoću ovih materijala i njihovo međusobno odjeljivanje, s primjerice, promjenom otapala u dosadašnjoj literaturi nije istraženo, a svakako bi doprinijelo pojednostavljenju postojećih procedura.

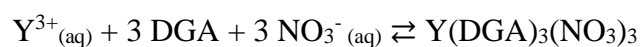
2.2.3. Ekstrakcija itrija na DGA smoli

^{90}Sr je moguće odrediti i preko njegova potomka ^{90}Y , uz pretpostavku da su ^{90}Sr i ^{90}Y u radiokemijskoj ravnoteži [5,94]. Itrij se može ekstrahirati iz uzoraka pomoću *N,N,N',N'*-tetra-*n*-oktanildiglikolamida (TODGA). Tradicionalno se TODGA koristi za pročišćavanje trovalentnih lantanoida, aktinida i drugih fisijskih produkata iz visokoradioaktivnog otpada [95–97] jer ima izražen afinitet prema trovalentnim aktinoidima / lantanoidima u odnosu na tetra- i heksavalentne aktinoidne ione [98]. Međutim u novije vrijeme razvijene su i metode za odjeljivanje itrija iz različitih uzorka na DGA smoli, koja sadrži aktivnu komponentu TODGA [9,11,68,94,99,100]. DGA smola je komercijalno dostupan materijal, razvijen prije desetak godina, za ekstrakciju na čvrstoj fazi. Dostupne su dvije varijante, DGA smola - *Normal* (DGA-N) koja sadrži 40 % *N,N,N',N'*-tetra-*n*-oktanildiglikolamida odnosno DGA smola - *Branched*, koja sadrži 40 % *N,N,N',N'*-tetra-2-etilheksildiglikolamida (THEDGA) nanesenog na nosač Amberchrom CG-71, veličine čestica 50-100 μm [101] (proizvođač Eichrom Technologies LLC, SAD). Struktura ekstraktanta prikazana je na **Slici 11** gdje su R ravni lanci ili razgranate C_8 grupe.

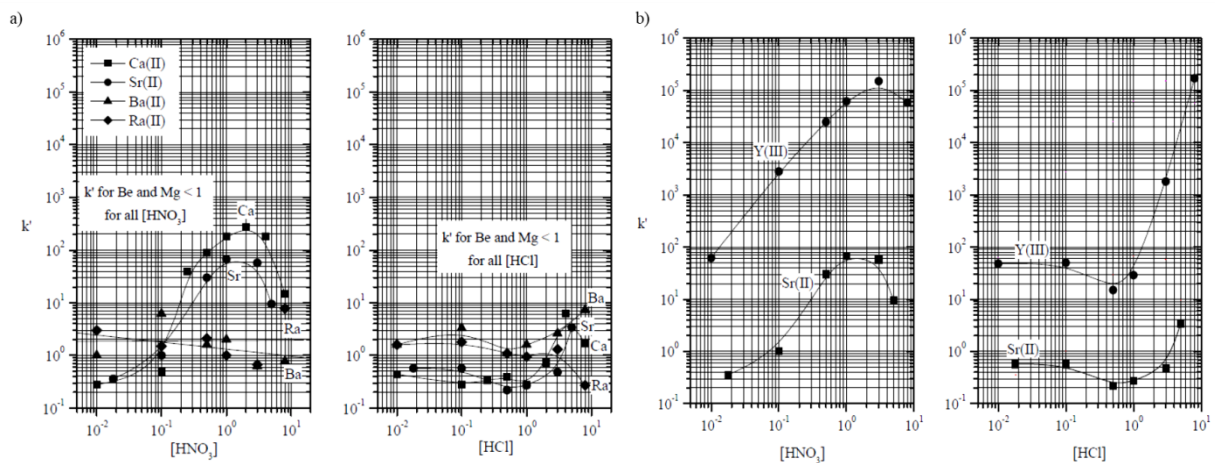


Slika 11. Struktura *N,N,N',N'*-tetra-*n*-oktanildiglikolamida, aktivne komponente DGA smole (normal) [102].

Kao i u slučaju Sr smole, mehanizmi međudjelovanja nisu u potpunosti razjašnjeni, međutim vezanje itrija može se opisati sljedećom relacijom:



Itrij je prijelazni metal, oksidacijskog stanja +3 a diglikolamid je neutralna molekula, ali sadrži kisik i dušik koji sadržavaju slobodne parove elektrona, koje donira itriju, akceptoru elektrona. U takvom sustavu, ekstraktant u DGA-N je Lewisova baza, a itrij Lewisova kiselina. Afinitet smole prema itriju je jako visok i iz dušične i klorovodične kiseline (**Slika 12 b**), a jednostavno se eluira s kolone razrijeđenom klorovodičnom kiselinom. S druge strane, DGA-N smola pokazuje zanemariv afinitet prema zemnoalkalijskim metalima (**Slika 12.**), osim prema kalciju i stronciju pri koncentracijama dušične kiseline 0,5 mol/L do 3 mol/L.



Slika 12. Ovisnost koeficijenta zadržavanja, k' , zemnoalkalijskih metala na DGA smolu, Normal (50-100 μm) a) o koncentraciji HNO_3 i HCl , b) ovisnost koeficijenta zadržavanja, k' , Y(III) i Sr(II) na DGA smolu, Normal (50-100 μm) o koncentraciji HNO_3 i HCl [101].

Smanjenje kapaciteta smole redom $\text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$, može se objasniti činjenicom da će ion manjeg ionskog polumjera biti dostupniji za stvaranje kompleksa s TODGA, što je uočeno i u slučaju lantanoida. S druge strane, smanjeni kapacitet prema beriliju i magneziju je vjerojatno zbog steričkog utjecaja i nemogućnosti donorskih grupa diglikolamida da dehidriraju ione berilija i magnezija, gdje je energija hidratacije puno veća nego u slučaju kalcija, stroncija te barija [101].

Na DGA-N smolu veže se i olovo, prateći isti trend kao i stroncij. Međutim, može ga se ukloniti korištenjem Sr- i DGA-N smole u tandemu. Navedenim sustavom, moguće je brzo i učinkovito odijeliti stroncij i itrij s visokim dekontaminacijskim faktorima, što je potrebno u nuklearnoj medicini [101,103] gdje se ^{90}Y koristi u radioterapiji ili za brže dobivanje odgovora u akcidentnim situacijama, kada regulatorna tijela trebaju donositi brze odluke [11].

2.2.4. Izolacija stroncija iz morske vode

Preko 70 % zemljine površine prekriveno je morima i oceanima, stoga veliki dio radionuklida ispuštenih u okoliš završi upravo u ovim recipijentima. Morska voda kao matica vrlo složenog kemijskog sastava iz koje bi se trebao izolirati stroncij, predstavlja izazov zbog visoke koncentracije kationa, (oko 10 000 mg/L Na, 1 200 mg/L Mg, 400 mg/L Ca i 400 mg/L K), dok je koncentracija stroncija u prosjeku oko 8 mg/L. Nesreća u Fukušimi u ožujku 2011. godine pokazala je kako je radioaktivnog stroncija ispušteno u atmosferu puno manje u odnosu na radioaktivni cezij, međutim značajna koncentracija aktivnosti ispuštena je u more [23]. Koliko ga je ispušteno te njegova distribucija u okolišu kao i utjecaj na okoliš su puno manje istraženi u odnosu na cezij, ponajviše zbog kompliciranih i dugotrajnih, višestupanjskih metoda odjeljivanja i detekcije [21,23]. Dodatno, prve studije vezane uz određivanje stroncija objavljene su i mnogo kasnije [24]. Zbog navedenog, jednostavnije i brže metode određivanja radioaktivnog stroncija u morskoj vodi predstavlja i dalje veliki izazov.

Monitoring ^{90}Sr u morskoj vodi je poželjan s jedne strane zbog njegove radiotoksičnosti, pogotovo u slučaju dugotrajne izloženosti, a s druge strane jer može poslužiti kao obilježivač cirkulacije oceana i određivanje izvora zagađenja preko karakterističnog omjera $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ [21]. Koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u morskoj vodi u prosjeku je oko $1,0 \pm 0,1 \text{ Bq/m}^3$ [23], dok je nakon nesreće u Fukušimi, gdje je prema procjenama direktno u sjeverni dio Tihog oceana ispušteno od 0,04 do 1 PBq ^{90}Sr [23,24], koncentracija aktivnosti na pojedinim mjestima dosegla i $85 \pm 3 \text{ Bq/m}^3$ [24]. U reaktorima i spremnicima otpada, ^{90}Sr je jedan od većih radioaktivnih zagađivača, gdje zbog curenja sadržaja iz spremnika, ^{90}Sr postupno ulazi u ocean i nekoliko godina nakon nesreće [21].

U novijoj literaturi opisane su razvijene metode bazirane na ekstrakciji na čvrstoj fazi, korištenjem Sr smole i DGA smole [9,82,94,104,105], međutim potrebno je prethodno ukloniti dio smetajućih kationa za što se većinom koristi taloženja fosfata [9,82], karbonata [2,104,105] ili oksalata [106]. Najčešće se koristi taloženje karbonata zbog visokih prinosa Sr, međutim nedostatak metode je visoki udio istaloženog Mg, zajedno sa Sr i Ca. Suprotno, taloženjem Sr oksalata, Mg se neće istaložiti, ali su i prinosi Sr niži [106]. Primjerice, autori Maxwell i suradnici [9] razvili su metodu određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ taloženjem kalcijevog fosfata i željeznog hidroksida, radi istovremene izolacije Sr i Y te odjeljivanje na Sr smoli i DGA smoli u seriji. Navedenom metodom moguće je odrediti $^{89,90}\text{Sr}$ iz 6 L morske vode, uz granice detekcije od 1- 10 mBq/L, ovisno o vremenu brojenja uzoraka. Autori Tayeb i suradnici [104], razvili su ubrzanu metodu za određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ u morskoj vodi gdje su odjelili Sr i Y iz uzorka

taloženjem karbonata (pH 10) nakon čega slijedi odjeljivanje na tandemu Sr koloni (V kolone = 2 mL) te DGA (V kolone = 2 mL) u seriji. Vezani $^{89,90}\text{Sr}$ eluirani su sa Sr smole pomoću 8 mL deionizirane vode, dok je ^{90}Y skinut s DGA pomoću 9 mL 0,05 mol/L HCl. Uzorci su odmah brojeni pomoću Čerenkovljevog zračenja, gdje se iz frakcije sa Sr smole odredi aktivnost ^{89}Sr , a iz frakcije s DGA kolone ^{90}Y . Kemijsko iskorištenje korištenjem navedene procedure za Sr je $85,4 \pm 3,3 \%$ te $86,0 \pm 9,7 \%$ za Y. Metoda je testirana korištenjem 100 mL uzorka morske vode. Obzirom da morska voda sadrži visoku koncentraciju stabilnog Sr što smanjuje iskorištenje odjeljivanja Sr na Sr smoli [107], Tazoe i suradnici [106] su razvili metodu određivanja ^{90}Sr preko priraslog ^{90}Y . Iz 20 L morske vode Sr je izoliran taloženjem oksalata koji je nakon spaljivanja otopljen u 12 mol/L HCl. Nakon postizanja radiokemijske ravnoteže ^{90}Sr - ^{90}Y (2 tjedna), prirasli ^{90}Y izoliran je koprecipitacijom sa željeznim hidroksidom te je dobiveni talog otopljen u 8 mol/L HNO_3 i nanesen na DGA smolu. Izolirani ^{90}Y eluiran je pomoću 0,1 mol/L HCl i brojen na beta brojaču [94]. Metoda predložena od autora Uesugi i suradnici [81] sastoji se od taloženja magnezijeva amonijeva fosfata te hidroksiapatita radi koncentriranja Sr iz 1 L morske vode. Dobiveni talog se otopi s 4 mol/L HNO_3 te filtrira preko tandema Sr Rad diska (koji sadrže SL). Sr se potom eluira pomoću 0,5 mol/L otopine diamonijevog hidrogen citrata i pomiješa sa scintilatorom koji sadrži 20 %-u otopinu HDEHP radi određivanja tekućinskim scintilacijskim brojenjem. Na navedeni način, Sr Rad disk je spreman za novu uporabu. Iskorištenje navedene metode određeno je dodatkom ^{85}Sr i iznosi 80-90 %. Stoga je zaključeno kako se korištenjem navedene metode može uzeti srednja vrijednost $85 (\pm 5) \%$, bez dodatnog određivanja iskorištenja u budućim uzorcima. Granica detekcije metode je 35 mBq/L za 1 L morske vode uz brojenje uzorka 1 sat i učinkovitost detekcije 75 %.

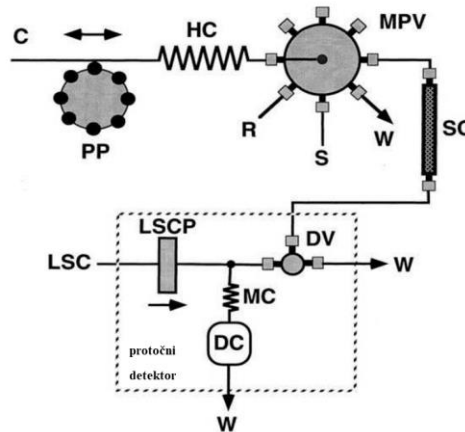
U cilju razvoja nove metode brzog određivanja Sr u morskoj vodi u literaturi je istražena primjena drugih materijala. Materijali koji pokazuju potencijal vezanja Sr iz vode visokog saliniteta su zeoliti [108–110]. Zeoliti su hidratizirani mikroporozni alumosilikati s otvorenom trodimenzionalnom kristalnom strukturom. Mrežastu strukturu čine atomi silicija, aluminijski i kisika, a u porama mogu se pronaći alkalijski i zemnoalkalijski kationi te molekule vode. Upravo visoka poroznost materijala osigurava veliku površinu na kojoj se odvija kemijska reakcija i izmjena kationa. Zbog visoke sposobnosti sorpcije i ionske izmjene te velike radiolitičke stabilnosti, često se koriste u obradi tekućeg radioaktivnog otpada [111,112], dekontaminacije i remedijacije tla, primjerice u slučaju nesreća u Černobilu i Fukušimi. Najpoznatiji i najčešće korišteni prirodni zeolit je klinoptilolit [113–116], dok je visoki

kapacitet sintetičkog zeolita prema ionima Sr^{2+} utvrđen za zeolit Z4A [112,117–119], primarno proizveden kao ekološki prihvatljiv materijal u zamjenu za fosfatne detergente s ciljem ekstrakcije kalcijevih i magnezijevih iona. Iako se mnogo zna o navedenim materijalima, u dostupnoj literaturi nema istraživanja usmjerena na primjenu navedenih materijala u analitičke svrhe.

2.3. AUTOMATIZACIJA (KROMATOGRAFSKOG SUSTAVA)

Moderan razvoj visokoselektivnih materijala baziranih na ekstrakciji na čvrstoj fazi te instrumentacije, omogućio je razvoj potpuno ili djelomično automatiziranih procesa. Korist uvođenja automatizacije u radiokemijske laboratorije je nepobitna [120] jer je izolacija radionuklida iz uzoraka često dugotrajna i komplicirana. Automatizacijom procesa, moguće je minijaturizirati opremu, smanjiti vrijeme potrebno analitičaru za provođenje same metode, istovremenu obradu više uzoraka, smanjiti vjerojatnost pogreške proizašle rukovanjem uzorcima, imati bolju kontrolu volumena uzorka i reagenasa te protoka kroz kolonu što vodi poboljšanju obnovljivosti, smanjenju potencijalnog rizika kontaminacije okoline, ali i u slučaju visokoradioaktivnih uzoraka, smanjenju izloženosti analitičara ionizirajućem zračenju [120–122]. Najčešći pristup automatizirane separacije (odjeljivanja) radionuklida je injektiranjem u protok (FIA – eng. *flow injection analysis*) ili sekvencijska injekcijska analiza (SIA – eng. *sequential injection analysis*). Analiza injektiranjem u protok je automatska analiza tekućih uzoraka koja se zasniva na disperziji zone uzorka nastale injektiranjem uzorka u tok otopine nosača. Daljnjim razvojem ove metode nastala je sekvencijska injekcijska analiza, metoda čija je glavna karakteristika dvosmjerni neprekinuti tok uzorka te uvođenje selekcijskog umjesto injekcijskog ventila. Treća generacija automatiziranog pristupa, kojeg je kao i prva dva izumio Ružička, je korištenje tzv. *Lab-on-valve* pristupa, gdje se automatski sekvencijalno ubrizgava tekućina, plin ili kromatografsko sredstvo programiranim načinom zaustavljanja, ubrzavanja ili obrtanja protoka na način koji je od interesa za pripremu uzorka [123]. Iako je razvoj i primjena automatiziranih metoda veliki napredak u radiološkoj kontroli, svega je nekoliko potpuno automatiziranih sustava. Glavna prepreka pri potpunoj automatizaciji radiometrijskih metoda za analizu uzoraka iz okoliša je što su koncentracije aktivnosti radionuklida od interesa često vrlo niske. Nakon njihovog koncentriranja i odjeljivanja iz uzoraka, potrebno ih je detektirati na postojećim detektorskim sustavima, gdje je često potrebno dugo vrijeme brojenja, radi postizanja što niže granica detekcije. Zbog navedenog, mnoge su metode djelomično automatizirane, gdje se detekcija provodi *off line* [121,122,124].

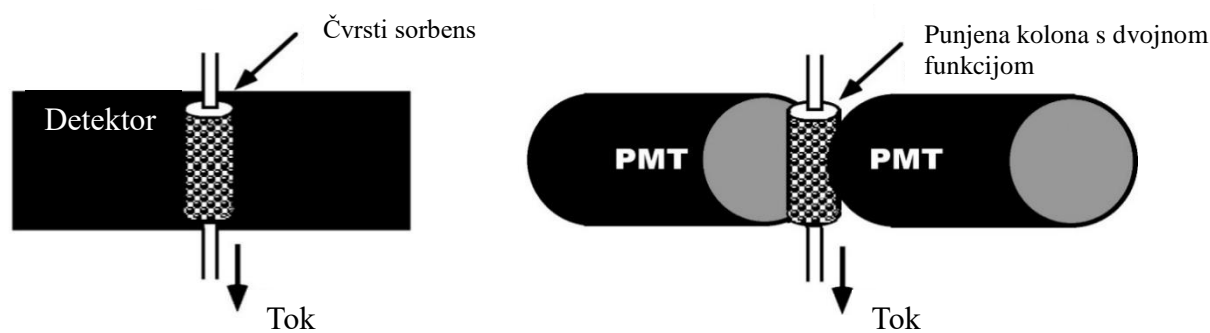
Grupa autora iz Pacifičkog nacionalnog laboratorija (*Pacific Northwest National Laboratory*, PNNL, Egorov, Grate i suradnici, Washington state, USA), među prvima su uspješno automatizirali postupak odjeljivanja stroncija i tehnečija iz visokoradioaktivnog otpada i detekciju radionuklida, čistih beta emitera [13,15,125,126]. Prvi automatizirani sustav, korištenjem sekvencijske injekcijske analize, za određivanje koncentracije aktivnosti stroncija u odstajalom nuklearnom otpadu u Hanfordu prikazan je shematski na **Slici 13**.



Slika 13. Shematski prikaz sekvencijskog injekcijskog analizatora [125]. C - pogon tekućine, PP - peristaltička pumpa; HC - reaktor, R - otopina za ispiranje kolone, S - uzorak, W - otpad, MPV - višepozicioni ventil, SC - kolona sa Sr smolom, DV - preklopni ventil, LSC - koktel za tekućinsko brojenje, LSCP – pumpa za dovod LSC, MC – reaktor, DC – protočna ćelija s detektorom.

Minikolona je automatski punjena Sr smolom, veličine čestica 50-100 μm , na koju je nanesen uzorak iz 8 mol/L HNO_3 , te dodatno ispran kako bi se uklonile moguće interference. Stroncij se zatim eluira vodom. U tok eluata injektira se otopina scintilacijskog koktela prije ulaska u protočnu ćeliju, koja je dio protočnog tekućinskog scintilacijskog brojača. Brzina protoka je 0,5 mL/min, a postignuta granica detekcije je 2,6 Bq [125]. Sličan sustav napravljen je i za određivanje ^{99}Tc , gdje je kolona umjesto Sr smolom, punjena TEVA smolom, istog proizvođača, ali drugačije selektivnosti. S ciljem povećanja preciznosti i sniženja granice detekcije, optimirana je metoda zaustavljanja protoka (eng. *stopped-flow-based signal*), čime je postignut veći odziv detektora, u odnosu kada je u ćeliji kontinuirani protok [127]. Obzirom da ekstrakcijski materijali s vremenom gube kromatografsku učinkovitost, sljedeći napredak napravljen je uvođenjem u sustav mogućnost automatske zamjene kromatografskog materijala u koloni [128]. Navedeni sustav omogućuje i određivanje više nuklida odjednom. Sljedeći napredak napravljen je uvođenjem i automatizirane ekstrakcije potpomognute mikrovalovima, kao korak predpripreme uzoraka za analizu ^{99}Tc u različitim maticama. Razvijena je

kombinacija potpuno automatizirane pripreme uzoraka u sprezi s automatiziranim kemijskim odjeljivanjem tehnečija i protočnim scintilacijskim detektorom, gdje je za kalibraciju instrumenta i određivanje koncentracije aktivnosti ^{99}Tc korištena metoda dodatka standarda [129,130]. Osim navedenog, automatizacijom procesa, razvijene su i metode gdje je kolona umetnuta između dviju fotomultiplikacijskih cijevi te se detekcija odvija direktno na koloni, pri čemu sama kolona služi za koncentriranje željenog analita, ali i kao senzor za detekciju radionuklida [15,131]. Detekcija se provodi tako da je smola pomiješana s plastičnim scintilacijskim zrcima. Smole korištene za određivanje stroncija su Sr smola, SL, polimerna smola impregnirana DtBuCH18C6 u 1- oktanolu ili HDEHP (di-(2-etilheksil)fosforna kiselina) [126].



Slika 14. Shema detektora u analizi s kolonom kao separatorom i senzorom [15,126]. Lijevo je prikazan minikolonski senzor za predkoncentraciju radionuklida, a desno minikolonski senzor baziran na materijalima s dvostrukom funkcijom za predkoncentriranje radionuklida.

Kako je ranije spomenuto, moguća su dva pristupa detekcije: koncentriranje željenog analita do volumena prodora ili do zasićenja kolone, pri čemu je koncentracija radionuklida na ulazu u kolonu jednaka onoj na izlazu. Obzirom da se radi o koncentracijama koje su u linearnom dijelu adsorpcijske izoterme, autori naglašavaju da je kolona uravnotežena, te je količina vezanog analita na smoli proporcionalna količini u otopini [15]. Na taj način, odziv detektora ovisi o koncentraciji analita i njegovoj interakciji s čvrstom fazom, pri čemu signal raste ili pada [126]. Upravo ovaj princip su autori iskoristili i za praćenje koncentracije aktivnosti ^{90}Sr u uzorcima. Navedena metoda je obećavajuća za kontinuirano praćenje koncentracije aktivnosti u uzorcima gdje su koncentracije radionuklida veće, međutim u slučaju okolišnih uzoraka gdje su koncentracije željenog radionuklida niske, a s druge strane, koncentracija drugih elemenata visoka, što utječe i na smanjenje kapaciteta smole, navedenu

metodu treba dalje razvijati. Za okolišne uzorke, autori su razvili metodu gdje su promjenom sorbensa u koloni, Sr smola je zamjenjena sa SL, omogućili vezanje stroncija na kolonu iz 0,1 mol/L HNO₃, nakon čega je novonastali ⁹⁰Y (nakon otprilike 50 % postignute ravnoteže ⁹⁰Sr-⁹⁰Y), skinut s amonijevim citratom te je ⁹⁰Y detektiran u protočnoj ćeliji okružen fotomultiplikacijskim cijevima [13].

Naime, Grate i suradnici su pošli od pretpostavke da se aktivnost može procijeniti iz faktora kapaciteta (vidi stranu 39.) te su ga korelirali s retencijskim volumenom kromatografske kolone V_r , koji je točka infleksije krivulje prodora u frontalnoj kromatografiji.

$$M_{eq} = C \cdot V_r \quad (54)$$

gdje je M_e količina zadržana na koloni (ravnoteža), a C koncentracija u otopini. Da bi modelirali senzor, povezali su količinu vezanog analita s proteklom volumenom otopine

$$M_{s,c_1}(V) = C_1 V - C_1 \int_0^V f(V) dV \quad (55)$$

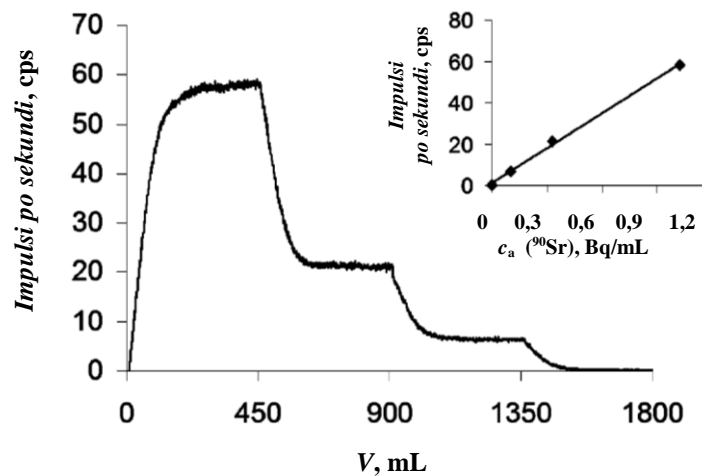
gdje $f(V)$ predstavlja krivulju prodora analita, a C_1 koncentraciju analita. Svoj su model kao što je spomenuto temeljili na linearnoj kromatografiji te su odziv senzora modelirali rješenjima za frontalnu analizu za slučaj ravnotežne linearne kromatografije

$$f(V) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left((\tau - 1) \sqrt{\frac{N}{2}} \right) \quad (56)$$

$$f(V) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{N}{2\tau}} (1 - \tau) \right) + \frac{1}{2} \exp(2N) \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{N}{2\tau}} (1 + \tau) \right) \quad (57)$$

gdje su $\operatorname{erf}(x)$ i $\operatorname{erfc}(x)$ funkcije greške, N broj teorijskih tavana, a $\tau = V/V_r$. Prva relacija vrijedi za veći broj teorijskih tavana dok je druga valjana za mali broj tavana (uglavnom se koristi za $N < 3$). Naime, kromatografske kolone obično su karakterizirane velikom učinkovitošću, međutim u slučaju radiometrijskih analiza to nije slučaj. Naprotiv, s obzirom na ograničenja koja proizlaze iz tehničkih zahtjeva, kolone moraju sadržavati minimalnu količinu navedenih smola što za posljedicu ima veliko smanjenje učinkovitosti, a time i promjenu koncentracijskog profila. Stoga su autori istraživali utjecaj različitih funkcija na odziv senzora kako bi odabrali najbolju moguću u svom modelu, jer funkcija direktno utječe na odziv senzora.

$$R_{c/s,c_0,c_1} = E_d [A_0 V_r + V(A_1 - A_0) - (A_1 - A_0)F(V)] \quad (58)$$



Slika 15. Odziv senzora ovisno o aktivnosti ^{90}Sr u proteklom volumenu kroz ćeliju [15,126].

Na taj način su dobili mogućnost kontinuiranog mjerenja ^{90}Sr na koloni što se može vidjeti iz **Slike 15**. Senzor su pripremili u sloja visine 29 mm x 4 mm i.d. (volumen sloja, 0,364 ml) pomoću stroncij - selektivne krute faze SL za koncentriranje i scintilatora u omjeru 1:1. Na **Slici 15** je prikazan profil koji odgovara sekvencijalnoj dobavi zakiseljenih uzoraka podzemnih voda koji sadrže različite razine aktivnosti ^{90}Sr . Senzor je pokazao izvrsno zadržavanje stroncija ($V_r = 92 (\pm 2)$ mL) i dobru učinkovitost detekcije $63 (\pm 3)$ % uz primjenu modela opisanog jednadžbom (57) uz $N = 3,4 \pm 0,8$.

Primjenjeni model dobro je poznat. Naime E. Glueckauf [132] je razvio model za ionsko izmjenjivačku kromatografiju u kojem je pretpostavio da je kolona diskontinuirani medij podijeljen u jedinice nazvane „efektivni teorijski tavan“. Efektivni teorijski tavan predstavlja jedinicu duljine unutar koje su koncentracije otopljenih tvari u nepokretnoj fazi i fazi otopine jednake, a njegova visina ne može biti manja od promjera zrna izmjenjivača. Ovaj model je strogo primjenjiv samo za vrlo male protoke jer se tada ravnoteža postiže tijekom vremena prolaska kroz ograničenu zonu. Međutim, uz određene modifikacije moguća je i primjena na neravnotežna stanja.¹⁰⁸ Jednadžba bilance mase, ukoliko se radi o kontinuiranom protoku (što je Glueckauf pretpostavio) ima oblik:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v + \left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_x - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial^2 x}\right)_v = 0 \quad (59)$$

gdje je: c - koncentracija (mg/mL); x - volumen kolone duljine l ;

q - količina otopljene tvari u 1 mL volumena kolone (uključuje i adsorbiranu fazu i fazu otopine); v - volumen eluensa; Δx - volumen teorijskog tavana

Za $q=ac$ (stanje lokalne ravnoteže) te supstitucijom $x/\Delta x=N$ - broj teorijskih tavana i $v/a \Delta x=M$ - parametar zadržavanja, dobiva se jednačba:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial N}\right)_M + \left(\frac{\partial q}{\partial M}\right)_N - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial N^2}\right)_M = 0 \quad (60)$$

Ako se jednačba (60) primijeni na slučaj da se analit veže u uskom sloju uz rubne uvjete:

$$M = 0, 0 < N < N_0, c = c_0;$$

$$M = 0, N > N_0, c = 0;$$

$M > 0, N = 0, c = 0$; dobije se rješenje:

$$\frac{c}{c_0} = A_\varepsilon \left(\frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) - A_\varepsilon \left(\frac{N-N_0-M}{\sqrt{M}} \right) \quad (61)$$

Ukoliko je $N_0 \ll N$ odnosno ako je samo mala frakcija kolone ispunjena otopljenom tvari primjenom Taylor-ovog teorema te zamjenom parametara N i M parametrima koji su prikladniji za interpretaciju eksperimentalnih podataka dobiva se sljedeće rješenje:

$$c = \sqrt{\frac{N'}{2\pi}} \frac{m}{\sqrt{aX'v}} \exp\left(-\frac{N'}{2}(aX'-v)^2/aX'v\right) \quad (62)$$

N' - reducirani broj teorijskih tavana (elucija)

m - ukupna količina iona u stupcu

X' - reducirani slobodni volumen kolone (elucija), (mL).

Posljednja jednačba identična je jednačbi za koju je napisano da približno opisuje elucionu krivulju. Naime, Gausova krivulja kao rješenje proizlazi ako se kao početni uvjet uzme Diracova $\delta(x)$ funkcija koja predstavlja trenutačno ubrizgavanje analita na sredini beskonačno duge kolone, a kao što je dobro poznato to u realnim uvjetima nikad nije slučaj jer se analit unosi u kratkom vremenskom intervalu konačnog trajanja na početak kolone. Međutim, pokazano je da se za uske intervale ove krivulje gotovo poklapaju pa se gausova krivulja uzima kao izvrsna aproksimacija [133].

Ako promatramo sorpciju na kolonu uz stalan ulaz analita koncentracije c_0 rubni uvjeti su:

za $v = 0$ i $x > 0$, $c = 0$; za $x = 0$ i $v > 0$, $c = c_0$ i $q = ac$ tj

$M = 0, N > 0, c = 0$ i $N = 0, M > 0, c = c_0$, a rješenje za ovaj problem glasi:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} - A_\varepsilon \left(\frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) + \exp(2N) \left[\frac{1}{2} - A_\varepsilon \left(\frac{N+M}{\sqrt{M}} \right) \right] \quad (63)$$

gdje je: c_0 - početna koncentracija (mg/mL), $A_e(x)$ - površina normalne krivulje, a ostali parametri definirani su prethodno.

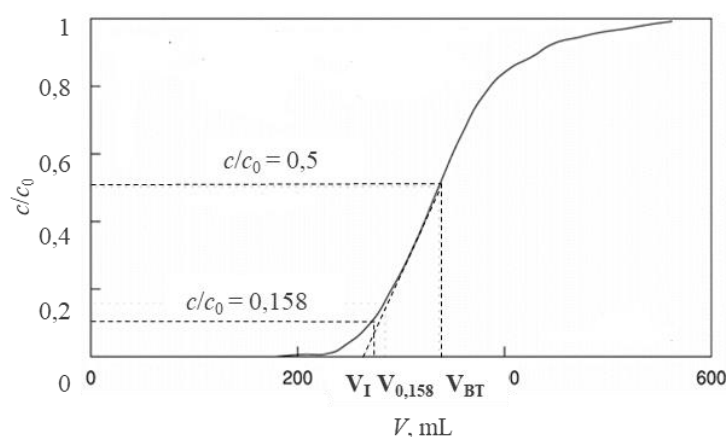
To je tzv. krivulja prodora za slučaj idealne ravnotežne linearne kromatografije. Usporedbom jednadžbi može se vidjeti da su Grate i suradnici upotrijebili upravo ovo rješenje za modeliranje senzora. Međutim, nisu koristili izraz za proračun broja teorijskih tavana koji je dao Glueckauf nego su koristili Wenzel-ov [134]. Naime, Za $N > 3$ drugi član jednadžbe je zanemariv pa proizlazi da je:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} - A_e \left(\frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) \quad (64)$$

Ako se pretpostavi da je $c/c_0 = 1/2 - A(1) = 0,1587$ moguće je izračunati broj teorijskih tavana prema:

$$N = \frac{\bar{v}v'}{(\bar{v} - v')^2} \text{ odnosno } N = \frac{\bar{v}v_{0,158}}{(\bar{v} - v_{0,158})^2} \quad (65-66)$$

Koristeći eksperimentalno dobivenu krivulju (**Slika 16.**) odredi se \bar{v} i v' te faktor kapaciteta, a , iz relacije $a = \bar{v}/V_k$, gdje je V_k - volumen kolone. Wenzel je razmatrao utjecaj pogreške određivanja volumena $V_{0,158}$ za kolone niske efikasnosti na broj teorijskih tavana te je predložio relaciju $N = \frac{\pi}{2} \frac{\bar{v}^2}{(\bar{v} - v_i)^2}$ kao alternativu tj. umjesto $V_{0,158}$ uzeo je volumen koji se dobije kao odsječak tangente povučene kroz točku $V_{BT=v}$ s tim da je nagib tangente prva derivacija od (64).



Slika 16. Određivanje broja teorijskih tavana iz krivulje prodora prema Wenzel-u [134].

Potrebno je naglasiti da model linearne kromatografije koji su upotrijebili djeluje u slučaju kada uzorak sadrži niske koncentracije kao što je slučaj sa stroncijem u vodi. Isto tako, metoda je

primjenjiva za određivanje koncentracije aktivnosti u uzorcima gdje su aktivnosti radionuklida više, ali u slučaju uzoraka gdje su koncentracije aktivnosti željenog radionuklida niske, a s druge strane, koncentracija stroncija viša, pretpostavke o linernosti izoterme postaju upitne, a samim time i primjenjivost ovakvog načina određivanja. Da bi zaobišli taj problem autori su razvili metodu gdje su stroncij vezali na SL kolonu iz 0,1 mol/L HNO₃, nakon čega su novonastali ⁹⁰Y (nakon otprilike 50 % postignute ravnoteže ⁹⁰Sr-⁹⁰Y), eluirali s amonijevim citratom te ⁹⁰Y odredili Čerenkovljevim brojenjem u protočnoj ćeliji okružen fotomultiplikacijskim cijevima [13].

Problem određivanja niskih aktivnosti radioaktivnog stroncija na prethodno opisan način proizlazi iz činjenice da je potrebno procesuirati veliku količinu uzorka kako bi se dosegnuo prag detekcije koji je u ovakvim sustavima relativno visok u odnosu na detekciju klasičnim načinom sa instrumentima vrlo niskog osnovnog zračenja. Procesuiranje veće količine uzorka može rezultirati povećanom koncentracijom stabilnog stroncija, a s obzirom na ograničen kapacitet kolone to neminovno dovodi do situacije kada linearni model primijenjen na odziv senzora neće biti adekvatan. Naime, postavlja se pitanje u kojoj mjeri povećanje koncentracije stabilnog stroncija utječe na odziv sustava odnosno je li uopće moguće upotrijebiti neki drugi model kako bismo dobili zadovoljavajući odziv u slučaju visoke opterećenosti kolone. Kao što je spomenuto, jednadžba bilance mase uz određene rubne uvjete opisuje određeni kromatografski proces što u ovom slučaju znači da bi se trebala primijeniti barem nelinearna izoterma.

Prethodne relacije izvedene su na temelju pretpostavke da se radi o idealnoj linearnoj kromatografiji što podrazumijeva trenutno uspostavljanje ravnoteže između analita u nepokretnoj i pokretnoj fazi i proporcionalan odnos koncentracija u dvije faze. Međutim, brzina uspostavljanja ravnoteže ovisna je o procesima prijenosa tvari koji se odvijaju u kromatografskom sustavu dok je ravnotežni odnos koncentracija ovisan o termodinamičkim parametrima i najčešće je nelinearna funkcija. Stoga se za egzaktan opis kromatografskog sustava uz osnovnu jednadžbu bilance tvari koriste relacije koje definiraju prijenos mase (kinetičke) i/ili ravnotežne relacije (termodinamičke). Na ovaj način dobiva se opći matematički model kromatografije koji se sastoji od sustava jednadžbi koje je u praksi vrlo teško primjenjivati zbog nemogućnosti dobivanja egzaktnog rješenja. Stoga se opis procesa nastoji pojednostavniti do te mjere da se bitno ne naruši realnost fizikalno kemijskog stanja te da se omogući pronalaženje analitičkog rješenja problema. Obzirom na složenost problema te način rješavanja, u literaturi je dan cijeli niz modela i rješenja [56,133]. Modeli se općenito

moгу podijeliti na idealne i neidealne. Idealni model pretpostavlja da kolona ima beskonačnu učinkovitost odnosno da je prijenos mase beskonačno brz. Profil krivulja eluiranja i prodora koji se dobiva rješenjem odgovarajuće jednadžbe ovisi isključivo o termodinamičkoj ravnoteži. Za razliku od idealnih, neidealni modeli koriste razne pristupe za opis konačne učinkovitosti kolone. Tako ravnotežno-disperzijski model pretpostavlja da je prijenos mase duž kolone trenutačan i praćen aksijalnom disperzijom odnosno da je brzina prijenosa mase konačna i doprinosi aksijalnoj disperziji. Većina poznatih analitičkih rješenja za profile krivulja prodora i eluiranja (kojih nema puno) u biti su rješenja jednadžbe ravnotežno-disperzijskog modela za slučajeve linearnih i nelinearnih izoterma u slučajevima ravnoteže ili neravnoteže. Međutim, i ta rješenja mogu biti teško primjenjiva jer se zahtijeva računanje eliptičkih integrala što iziskuje gotovo jednako računarsko vrijeme kao i rješenje problema čisto numeričkim putem [56,133]. Jedno od jednostavnijih rješenja za nelinearnu izotermu paraboličnog tipa dao je Houghton [135] za predviđanje krivulje eluiranja, ali ne i za krivulju prodora:

Jednadžba bilance mase glasi

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial z} = E \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (67)$$

izoterma je paraboličnog tipa

$$n = f(c) = K_0 + K_1 c + K_2 c^2 \quad (68)$$

Nakon deriviranja uz definiranje

$$U = \frac{u}{1 + K_1/\varepsilon}; E_c = \frac{E}{1 + K_1/\varepsilon}; \lambda = \frac{2K_2}{\varepsilon(1 + K_1/\varepsilon)};$$

dolazi se do jednadžbe

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{U}{1 + \lambda c} \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{E_c}{1 + \lambda c} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (69)$$

a zamjenom varijabli

$$\xi = z - Ut; dc(t, \xi) = \frac{\partial c}{\partial t} dt + \frac{\partial c}{\partial \xi} d\xi; \frac{dc}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial \xi} \frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial c}{\partial t} - U \frac{\partial c}{\partial \xi};$$

dolazi se do

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\lambda U c}{1 + \lambda c} \frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{E_c}{1 + \lambda c} \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \quad (70)$$

koja se može pojednostavniti uz $\lambda c \ll 1$ na dobro poznatu Burgers-ovu jednadžbu

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \lambda U c \frac{\partial c}{\partial \xi} = E_c \frac{\partial^2 c}{\partial \xi^2} \quad (71)$$

Koja se pak može linearizirati Cole-Hopf transformacijom

$$c = \frac{2E_c}{\lambda U} \frac{1}{\phi} \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \quad (72)$$

$$\psi = \frac{2E_c}{\lambda U} \log \phi \quad (73)$$

Dajući dobro znanu jednadžbu difuzije

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = E_c \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \quad (74)$$

čije rješenje za slučaj eluiranja glasi

$$\frac{c}{c_0} = \frac{\exp(g) [\operatorname{erf}(p+h) - \operatorname{erf}(q+h)]}{1 - \operatorname{erf}(p) + \exp(g) [\operatorname{erf}(p+h) - \operatorname{erf}(q+h)] + \exp(m) [1 + \operatorname{erf}(q)]} \quad (75)$$

gdje je

$$p = (\xi + 1/2L_0) / 2\sqrt{E_c t}$$

$$q = (\xi - 1/2L_0) / 2\sqrt{E_c t}$$

$$g = \lambda C_0 U (2t\xi + \lambda C_0 U t^2 + L_0 t) / 4E_c t \quad (76-80)$$

$$h = \lambda C_0 U t / 2\sqrt{E_c t}$$

$$m = \lambda c_0 U L_0 / 2E_c$$

Ovaj model primijenjen je za simulaciju izolacije stroncija na kolonama punjenim Sr smolom ili SL u različitim režimima rada. Međutim, za primjenu u prethodno navedenom kontekstu potrebno je rješenje za slučaj frontalne kromatografije kojeg nema u dostupnoj literaturi, a može se dobiti primjenom Laplasove transformacije na jednadžbu (74) te Cole-Hopf transformaciju kao što je opisano u Prilogu A. Rješenje glasi [136]:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{e^{\alpha\xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}})}{e^{\alpha\xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}}) - \operatorname{erfc}(\frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}}) + 2} \quad (81)$$

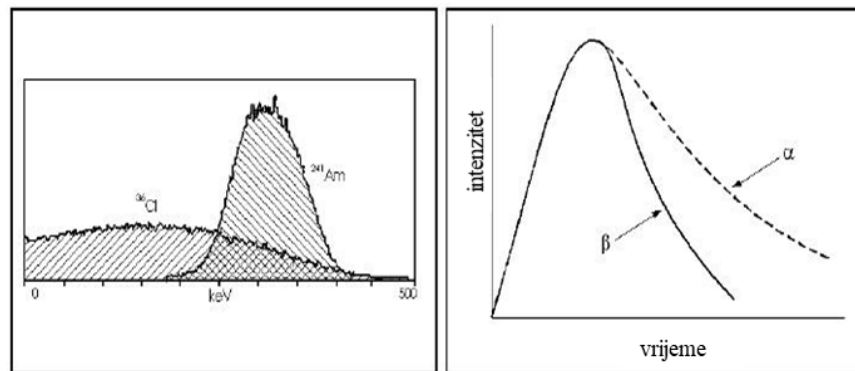
Gdje su E_c i ξ definirani prethodno, a α je $\alpha = \frac{\lambda U c_0}{2E_c}$.

2.4. METODE DETEKCIJE RADIOAKTIVNOG STRONCIJA IZ UZORKA

Beta emiteri se najčešće određuju radiometrijskim tehnikama brojenjem na proporcionalnim ili scintilacijskim brojačima ili korištenjem masene spektrometrije. Masena spektrometrija sve je rašireniji način detekcije, jer je moguće detektirati u jednom koraku više izotopa, međutim ne preporučuje se za detekciju izotopa s kraćim vremenima poluraspada, $t_{1/2} < 10$ godina [137]. Navedeni detektori su pogodni ukoliko se određuju i drugi elementi prisutni u tragovima ili za geološka istraživanja. Nedostatak ove metode je postojanje izobarnih ili poliatomskih smetnji, a granice detekcije su uglavnom više nego u slučaju radiometrijskih tehnika za određivanje beta emitera [5]. Proporcionalne brojače karakterizira nisko osnovno zračenje, što je bitno kod određivanja niskih koncentracija aktivnosti. Koriste se većinom samo za beta emitere viših energija jer dolazi do apsorpcije niskoenergetskih elektrona na tankom prozoru koji odjeljuje uzorak o ionizacijskog plina [4]. Analiziranje beta emitera niskih energija moguće je brojenjem tekućinskim scintilacijskim brojačem (LSC) zbog odsutnosti atenuacije jer je uzorak pomiješan sa scintilacijskim koktelom. U scintilacijskom procesu kinetička energija emitiranih beta čestica prenosi se na molekule otapala. Pobuđene molekule otapala tada svoju energiju prenose na molekule scintilatora koje se zatim iz pobuđenog vraćaju u stabilno energijsko stanje emitiranjem fotona određene frekvencije, pri čemu je intenzitet svjetlosti proporcionalan energiji emitiranih beta čestica. Ovi fotoni detektiraju se na fotomultiplikatorskim cijevima (PMT) instrumenta u tzv. koincidentnim događajima (impuls se registrira samo ako je istog intenziteta i trajanja na obje cijevi, u suprotnom se odbacuje), a rezultat svega je električni impuls koji je ekvivalentan raspadu, a po intenzitetu proporcionalan emitiranoj energiji. Scintilacijska otopina koja je u direktnom kontaktu s uzorkom sastoji se od primarnog scintilatora (u kojem se energija pobude pretvara u fotone), sekundarnog scintilatora (pomiče valnu duljinu emitiranih fotona u područje odgovora fotomultiplikacijske cijevi), otapala i površinski aktivne tvari (koja formira stabilnu homogenu emulziju stvarajući micide s vodenim uzorkom i organskim otapalima).

Navedeni scintilacijski proces omogućuje korištenje tekućinskog scintilacijskog brojenja za određivanje niskoenergetskih i visokoenergetskih beta emitera, gdje učinkovitost detekcije može biti i do 100 % [138]. Kako je energija emitiranih elektrona u beta raspadu kontinuirano raspodijeljena, dolazi do preklapanja spektara tijekom detekcije više radionuklida odjednom. Zbog toga je potrebno kemijsko odjeljivanje ciljanih radionuklida od tvari koji mogu smetati prilikom detekcije, kako je opisano u prethodnim poglavljima.

Tekućinsko scintilacijsko brojenje može se koristiti kod svih vrsta nuklearnih raspada (alfa i beta čestice, uhvat elektrona i gama zrake), a omogućava istovremeno određivanje alfa i beta emitera. Ovisno o vrsti emitiranog zračenja, puls koji nastane na anodi fotomultiplikacijske cijevi (PMT) je različitog izgleda i dužine trajanja, i na taj način se registrirani signali razlikuju (**Slika 17.**). Naboj i masa alfa čestice su veći nego beta čestica, zbog čega je njen doseg manji te je učinkovitost prijenosa pobuđene energije otapalu i scintilatoru manja nego kod beta čestice. Tako je energija prenesena scintilatoru monoenergetske alfa čestice zapravo jedna desetina njezine originalne energije raspada. Posljedično, energetski spektri alfa i beta čestice će se preklapati i u slučaju kada je energija alfa čestice u uzorku puno veća od energije beta čestice [139]. Obzirom na slabo energijsko razlučivanje na LSC-u, ali i drugih razloga, multiizotopna analiza se vrlo ograničeno može raditi ovom tehnikom, te se navedeno više koristi za određivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u uzorku.



Prikaz alfa/beta spektra (LSC) ^{241}Am i ^{36}Cl korištenjem multikanalnog analizatora

Karakterističan oblik pulsa svjetlosti ovisno o alfa ili beta pulsu dobiven LSC

Slika 17. Alfa beta diskriminacija na tekućinskom scintilacijskom brojaču Tri-Carb [140].

Uzorak se za brojenje na tekućinskom scintilacijskom brojaču pripremi na način da se u optimalnom odnosu pomiješaju uzorak i prikladna scintilacijska otopina u staklenoj ili plastičnoj scintilacijskoj bočici. Učinkovitost detekcije može se smanjiti zbog tzv. „gašenja“ signala (eng. *quenching*) do kojeg dolazi zbog gubitka energije u tekućoj scintilacijskoj otopini, a događa se zbog gubitka fotona (eng. *photon quenching*) ukoliko se radi o nepotpunom prijenosu energije beta čestice na otapalo, zbog gubitka energije nastale pri prijenosu s otapala na molekule scintilatora (eng. *chemical impurity quenching*) te zbog boje (eng. *color quenching*) koje se očituje kao slabljenje dobivenih fotona.

Uvođenjem multikanalnih analizatora u tekućinske scintilacijske brojače omogućen je uvid u distribuciju spektra na čiji izgled utječu koincidentni prag, učinkovitost fotomultiplikatora, krug zbrajanja i optika detektorske komore. Rezultat gašenja signala je

pomicanje spektra prema nižim energijama. Identifikacija beta spektra temelji se na jednoj od sljedećih karakteristika raspodjele pulseva po visini: maksimalnoj energiji beta čestice (E_{max}), visini pulsa na maksimalnoj energiji (E_p), položaju točke infleksije u gornjem dijelu spektra (konceptija H broja) i prosječnoj visini pulsa ili spektralnom indeksu (E_{sr} , SIS). Maksimalna energija beta čestice (E_{max}) određena je kao krajnja točka raspodjele pulseva po visini. Prosječna energija (E_{sr}) je prvi moment beta spektra, a još se zove i centar gravitacije. Računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$E_{sr} = \frac{\int_0^{E_{max}} E \cdot N(E) dE}{\int_0^{E_{max}} N(E) dE} \quad (82)$$

gdje je: E_{sr} - prosječna kinetička energija

$N(E)$ - broj čestica energije E ; E - energija čestice

Spektralni indeks (SIS) predstavlja prosječnu kinetičku energiju svih mjerenih beta čestica, a računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$SIS = K \frac{\sum_{x=0}^u x \cdot n(x)}{\sum_{x=0}^u n(x)} \quad (83)$$

gdje je: SIS - spektralni indeks uzorka;

K - faktor normalizacije,

$n(x)$ - broj događaja u kanalu x ,

x – broj kanala.

u - završna točka raspodjele pulseva po visini.

Parametar SIS odražava krajnju točku odnosno maksimalnu energiju spektra kao i veličinu i oblik spektra. Što je SIS manji, to je gašenje u uzorku veće te pri istoj razini gašenja u uzorku, beta čestice više energije rezultirat će većim parametrom SIS .

Uz ovaj parametar također se koristi vanjskim standardom transformirani spektralni indeks ($tSIE$) kojeg karakterizira prisustvo vanjskog standarda (TriCarb instrumenti imaju ugrađen γ emiter ^{133}Ba) čiji se spektar Comptonovog raspršenja kao posljedice interakcije gama zraka s elektronima u uzorku registrira na instrumentu, pri čemu se transformira i maksimalna energija pomoću RST funkcije kao i u prethodnom slučaju (tehnikom spektralne transformacije, eng. *Reverse Spectral Transform*). Karakterizacija amplitudnog spektra vanjskog standarda radi

se kako bi se odredila različita svojstva amplitudne distribucije i moguće promjene navedenih svojstva, nastale kao posljedica gašenja (*quench*) u uzorku.

Upotrebom dvije točke na spektru i njihovom ekstrapolacijom na os energije može se odrediti $tSIE$:

$$tSIE = \hat{E} - (\hat{E}_2 - \hat{E}_1) \frac{\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}} N(\hat{E}) d\hat{E}}{\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_2} N(\hat{E}) d\hat{E} - \int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_1} N(\hat{E}) d\hat{E}} \quad (84)$$

gdje je \hat{E} transformirana energija, \hat{E}_1 i \hat{E}_2 su transformirane energije u točkama 1 i 2 na spektru, \hat{E}_{max} je transformirana energija krajnje točke spektra. Parametar $tSIE$ je kao i SIS direktna mjera učinkovitosti detekcije.

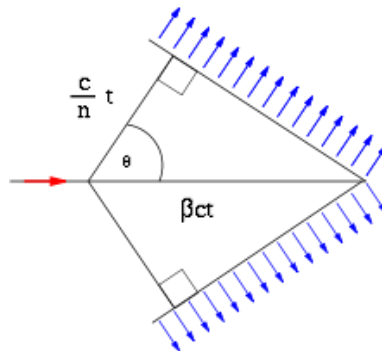
U pokušaju razvoja senzora za praćenje koncentracija aktivnosti ciljanih radionuklida u vodenom mediju (podzemne vode, efluenti, tekući nuklearni otpad) visokoselektivni materijali za ekstrakciju analita pomiješani su sa scintilacijskim zrnima u protočnoj ćeliji, kako je opisano u prethodnom poglavlju 2.3. (Automatizacija). Scintilacijska zrnca moraju biti stabilna, a veličina zrnca manja od dosega emitirane beta čestice. Kod određivanja ^{90}Sr , pokazala su se vrlo dobra neporozna scintilacijska zrnca izrađena od polivinil toluena, zbog visoke kemijske stabilnosti u uzorku i tijekom regeneracije. Senzor je punjen SuperLig (SL) smolom i scintilacijskim zrcima u masenom omjeru 1:1, gdje je postignuta učinkovitost detekcije od 63 % [126]. Razvijeni senzor davao je zadovoljavajuće rezultate za dane uvjete, čak i na koloni s malim brojem tavana, $N = 3,4$. Ipak, navedeni senzori imaju nekoliko nedostataka, poput stabilnosti tijekom višestruke i dugotrajne uporabe. Naneseni ekstraktanti mogu iscuriti, a u nekim uvjetima uočen je kemiluminiscentni signal iz scintilacijskog fluorida, koji može smetati tijekom detekcije. Također, korištenjem kiseline ili reagenasa za regeneraciju senzora, scintilacijski fluor može se oštetiti ili izazvati gašenje u uzorku, čime se smanjuju njihova scintilacijska svojstva [126]. U slučaju detekcije tekućinskim scintilacijskim brojačem, dodatni nedostatak je što se za detekciju pripremljeni uzorak miješa s organskim zagađivačem. U slučaju beta čestica dovoljno visokih energija, detekcija se može provesti i u tekućinama koje nemaju svojstvo luminescencije. Ako se čestica giba u dielektričnom mediju indeksa loma $n > 1$ i brzinom većom od brzine svjetlosti u tom mediju, ona emitira svjetlost koja se naziva Čerenkovljevo zračenje i može se detektirati na LSC-u, čime se izbjegava korištenje organskog koktela, a dodatne prednosti i princip detekcije bit će objašnjeni u narednom poglavlju.

2.4.1. Detekcija Čerenkovljevog zračenja

Čerenkovljevo zračenje je efekt koji nastaje kao rezultat interakcije nabijene čestice, primjerice brzog elektrona i elektrona u molekuli sredstva u kojem se elektron giba. Pri prolasku elektrona, kroz dielektrično, prozirno sredstvo brzinom većom od brzine svjetlosti u sredstvu emitirani fotoni i elektron zatvaraju kut ovisan o brzini (energiji) elektrona (**Slika 18.**).

$$\cos \Theta = \frac{1}{\beta \cdot n} \quad (85)$$

gdje je β relativna fazna brzina nabijene čestice, $\beta=v/c$. Navedeno razmatranje vrijedi ako je $\beta n > 1$, odnosno produkt relativne fazne brzine čestice i indeksa refrakcije mora biti veći od jedan. Iz ovoga slijedi kako je Čerenkovljevo zračenje anizotropno, odnosno fotoni nisu emitirani u svim smjerovima već je zračenje konusno, te zatvara određeni kut Θ .



Slika 18. Geometrija Čerenkovljevog zračenja u idealnom slučaju bez raspršenja [141].

Pojavu je otkrio Pavel A. Čerenkov, a teorijski su je objasnili Igor Y. Tamm i Ilya M. Frank koristeći principe klasične elektrodinamike (za što su 1958. godine dobili Nobelovu nagradu za fiziku) dok je Ginzburg za objašnjenje koristio kvantno mehanički pristup koji počiva na zakonima održanja energije i količine gibanja [142]. Promatra se gibanje slobodnog elektrona dovoljne energije da izazove efekt. Upotrebom relacija za održanje energije i impulsa dolazi se do izraza iz kojih se vidi da je spontana emisija moguća jedino pri kočenju elektrona na drugim česticama kao što je opisano u literaturi [143]. U tom pristupu gibanje slobodnog elektrona može se predočiti ravnim valom:

$$u = e^{-ikr} \quad (86)$$

Gdje je u valna funkcija elektrona karakterizirana valnim vektorom k i položajem r .

Formalno na bazi matičnih elemenata prijelaz iz stanja k u stanje k' opisuje se integralom

$$\int e^{-iqr} u_k^\dagger u_{k'} d\tau \quad (87)$$

gdje je $d\tau$ prostorni inkrement, a q valni vektor fotona što je ekvivalentno sljedećoj jednadžbi:

$$\int e^{i(-k+q+k')r} d\tau \quad (88)$$

iz koje slijedi da elektron emitira fotone očuvanjem ukupnog valnog vektora ili momenta $k = q + k'$. Očuvanje momenta nameće da matični element mora biti različit od nule te da će elektron emitirati foton u mirovanju. Međutim, to nije moguće u matičnom elementu stoga se Diracova funkcija $\delta(E_0 - E_1)$ za vjerojatnost prijelaza mora uračunati kako bi se sačuvalo zakon održanja energije. Funkcija $\delta(E - E' - \hbar\omega)$ je različita samo u slučaju kada je zakon o očuvanju energije sačuvan (E_0 je početna energija elektrona, a E_1 ($E_1 = E' + \hbar\omega$) je suma energija elektrona E' i fotona $\hbar\omega$). Energija E relativističkog elektrona je:

$$E = c\sqrt{m^2c^2 + p^2} \quad (89)$$

a njena promjena dE/dp

$$\Delta E = \frac{cp\Delta p}{\sqrt{m^2c^2 + p^2}} \quad (90)$$

Energija fotona ε je produkt brzine svjetlosti i momenta Π

$$\varepsilon = c\Pi \quad (91)$$

Moment fotona mora biti jednak promjeni momenta elektrona

$$\varepsilon = c\Delta p \quad (92)$$

Dijeljenjem jednažbi (90) i (92) proizlazi

$$\frac{\Delta E}{\varepsilon} = \frac{p}{\sqrt{m^2c^2 + p^2}} < 1 \quad (93)$$

Što znači da $\Delta E = \varepsilon$ ne može biti zadovoljen bez dodavanja energije elektronu, ako foton odnosi dio momenta. Suprotno, ako elektron gubi energiju za energiju fotona, tada je dio momenta raspršen. Zakon održanja za oba može se napisati:

$$\Delta p = \frac{\sqrt{p^2 + m^2c^2}}{cp} \Delta E \quad (94)$$

$$\Pi = \frac{\Delta E}{c} \quad (95)$$

$$\frac{\Delta p}{\Pi} = \frac{\sqrt{p^2 + m^2c^2}}{p} > 1 \quad (96)$$

Stoga se spontana emisija fotona može dogoditi u slučaju kočenja elektrona na drugim česticama odnosno u slučaju kada je $v > c/n$ tj. kada je brzina elektrona veća od brzine svjetlosti u sredstvu. To je Čerenkovljevo zračenje. Ginzburg [142] je razvio teoriju gdje je upotrijebio sljedeći izraz za izražavanje energije čestica:

$$E_{0,1} = c \cdot \sqrt{m^2c^2 + p_{0,1}^2} \quad (97)$$

s količinom gibanja:

$$p_{0,1} = \frac{mv_{0,1}}{\sqrt{1 - \frac{v_{0,1}^2}{c^2}}} \quad (98)$$

gdje $E_{0,1}$ i $p_{0,1}$ su energija i količina gibanja nabijene čestice mase mirovanja m prije (0) i nakon (1) emisije fotona energije $\hbar\omega$ i impulsa $\hbar k = (\hbar\omega/c)$ (k/k). Jednadžbe 97 i 98 nemaju rješenje za valne duljine veće od 0, $\omega > 0$, pri $v < c$; što znači da je zračenje nemoguće. Pretpostavimo da se nabijena čestica mase mirovanja m_0 i impulsa p_0 giba kroz sredstvo indeksa refrakcije n . Kočenjem elektrona na drugim česticama emitira se foton impulsa p_1 . Nastali foton se emitira pod kutom θ_0 u smjeru širenja koji je reguliran zakonom o očuvanju količine gibanja

$$p^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0p_1\cos\theta_0 \quad (99)$$

Uz relaciju o očuvanju energije i rješavanjem za $\cos\theta_0$ dobije se:

$$\cos\theta_0 = \frac{c}{n(\omega)v_0} \left[1 + \frac{\hbar\omega(n^2-1)}{2mc^2} \sqrt{1 - \frac{v_0^2}{c^2}} \right] \quad (100)$$

U slučaju kada je

$$\frac{\hbar\omega}{mc^2} \ll 1 \quad (101)$$

Jednadžba (100) može se napisati kao

$$\cos\theta = 1/\beta n(\omega) \quad (102)$$

što je prag uvjeta za proizvodnju Čerenkovljevih fotona u prozirnrom mediju indeksa loma n , gdje je n funkcija valne duljine ω .

Minimalna energija elektrona E_{min} za Čerenkovljevo zračenja definirana je izrazom:

$$E_{min} = m_e \cdot c^2 \left[(1 - \beta_{min}^2)^{-1/2} - 1 \right] \quad (103)$$

gdje je: m_e - masa elektrona,

β_{min} - minimalan odnos v/c za postizanje efekta.

Čestice s energijom većom od energetskog praga, E_{min} , mogu proizvesti Čerenkovljevo zračenje stoga je energetski prag za proizvodnju efekta u vodi 263 keV.

Objašnjenje Čerenkovljevog mehanizma zračenja u kontekstu zakona o očuvanju energije i impulsa nije trivijalno i ponekad izaziva kontroverze, što se može vidjeti iz nedavnih radova Kobzev-a [144,145] i iz rasprava o Ginzburg-u i Skobel'tsyn-u [146]. Kobzev navodi da „Vavilov-Čerenkovljev mikroskopski mehanizam ne proturječi osnovnim zakonima. Zračenje proizlazi iz interakcije pokretnog naboja s vezanim nabojem koji su razmaknuti prilično daleko od njegove putanje. Čerenkovljev mehanizam zračenja ima usporavajući karakter, ali se u

osnovi razlikuje od zakočenog zračenja (eng. *bremsstrahlung*), prvenstveno zbog toga što je Vavilov-Čerenkovljev početak zračenja rezultat dvostupanjskog procesa. Prvo, pokretna čestica polarizira medij, a tada već polarizirani atomi koherentno zrače, pod uvjetom da brzina čestica prelazi faznu brzinu svjetlosti u mediju. Ako je brzina čestice manja od brzine faze svjetlosti u mediju, polarizirani atomi vraćaju energiju u izlaznu česticu. U ovom slučaju, zračenje se ne poštuje” [145]. Čak i danas susrećemo zabludu da je Čerenkovljevo zračenje na neki način povezano s ionizacijom. U smislu gubitka energije, proces ionizacije dominira nad Čerenkovljevom zračenjem, ali se vrlo mali dio ionizacijske energije pojavljuje kao svjetlost, tako da je dominantno Čerenkovljevo zračenje u optičkom dijelu spektra. Neke tvari, kao što su scintilatori, proizvest će svjetlo iz procesa ionizacije. Međutim, to se ne može promatrati kao Čerenkovljevo zračenje. Naime, svjetlo koje se emitira zajedno s procesom ionizacije pojaviti će se u vrijeme, nakon izvornog ionizirajućeg događaja, određenog specifičnim životnim vijekom atomskih energetske stanja odgovornih za emisiju. Za ovo svjetlo ne postoji koherencija između valova iz različitih dijelova staze, karakterističnog konusa i praga brzine. Kao posljedica, takva svjetlost emitira se izotropno. To je u suprotnosti s Čerenkovljevom zračenjem koje karakteriziraju prag, koherencija i anizotropna svojstva. S druge strane, razmatranje razmjene energije između čestice i jednog pojedinačnog atoma uključenog u Čerenkovljev proces pokazuje vrlo mali prijenos energije. Jelley [147] je izračunao da je razmjena energije samo 8×10^{-13} eV za plavo svjetlo što je daleko ispod energije potrebne za pobudu i ionizaciju.

Tamm i Frank su na osnovu teorije klasične elektrodinamike pokazali da se ukupna energija emitirana na kratkom putu čestice dl , na kojem se β može smatrati konstantom može izraziti:

$$E = \frac{e^2 l}{c^2} \int_{\beta n > 1} \omega d\omega \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) \quad (104)$$

gdje je: ω - frekvencija emitiranog zračenja, e - elementarni naboj,

l - duljina puta zrake, c - brzina svjetlosti.

Iz tog izraza proizlazi da je broj emitiranih fotona dN s valnim duljinama λ_1 i λ_2 jednak:

$$dN = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\beta n^2} \right) dl \quad (105)$$

gdje je $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} \approx \frac{1}{137}$ konstanta fine strukture.

Pretpostavlja se da je indeks loma neovisan o valnoj duljini u danom intervalu valnih duljina. Ukupni broj fotona emitiran na putu čestice jednak je:

$$N_E = \frac{2\pi\alpha}{\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)} \int_{\beta=\beta_{\max}}^{1/n} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) d\beta \quad (106)$$

Da bi se izračunao ovaj integral potrebno je poznavati funkcije raspodjele energije beta čestice u mediju. Uz pretpostavku da je β konstantan na kratkim udaljenostima gibanja elektrona gdje fazna brzina elektrona ostaje konstantna za izračun broja fotona, N , emitiranih u intervalu valnih duljina λ_1 i λ_2 može se koristiti sljedeća relacija:

$$N = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) l \quad (107)$$

Ovu relaciju koristio je Jelley [147] za izračun prijenosa energije kod Čerenkovljevog zračenja. Pretpostavio je da se elektron kreće kroz sloj valjkastog dielektrika debljine x , pri čemu se kao rezultat polarizacije, atomi „razmaknu“ za valnu duljinu emitiranog zračenja λ . Volumen u kojem se to događa jednak je $\lambda^2 \pi x$, a broj atoma koji je uključen u proces jednak je $\lambda^2 \pi x \rho$ gdje ρ predstavlja broj atoma u jedinici volumena. Ako elektron proizvede na putu x , N fotona, to odgovara energiji $W = Nxhv$, gdje je hv energija jednog fotona. Izmjena energije između brzog elektrona i pojedinog atoma je stoga $\Delta W = (Nxhv / \lambda^2 \pi x \rho) = (Nhv / \lambda^2 \pi \rho)$. Za plavo svjetlo $\lambda=400$ nm, $hv = 2$ eV. Broj fotona u tom području izračuna se iz (107) i iznosi približno 200 fotona/cm (za elektron $E = 2$ MeV u vodi). Ako se uzme da ima 10^{23} atoma/cm³ proizlazi da je izmjena energije svega 1×10^{-12} eV što je nešto više nego što je izračunao Jelley, ali to nimalo ne mijenja prethodnu konstataciju koja kaže da je to daleko ispod energije potrebne za pobudu i ionizaciju.

2.4.2. Tekućinski scintilacijski brojači

Moderni tekući scintilacijski brojači dizajnirani su na način da je maksimalno snižen utjecaj osnovnog zračenja zbog detekcije na dvije fotomultiplikacijske cijevi (PMT) smještene jedna nasuprot druge, gdje se signal registriran u koincidenciji uzima kao pravi signal, dok u antikoincidenciji odbacuje. Sam princip bazira se na činjenici da je emitirana svjetlost nastala zbog radioaktivnog raspada izotropna odnosno podjednako emitirana u svim smjerovima, a trajanje nastalog signala na PMT je svega 2 – 10 ns. Ukoliko obje PMT registriraju signal unutar 1 ns, događaj se uzima kao pravi i registrira kao raspad. S druge strane, ukoliko samo jedna PMT registrira signal u danom vremenskom intervalu, događaj će biti odbačen, odnosno prepoznat kao osnovno zračenje. Uz to moderni tzv. *low level* instrumenti koriste više načina

za smanjenje osnovnog zračenja i to pomoć tzv. pasivne i aktivne zaštite. Pasivna zaštita uključuje: povećanje količine pasivnog štita (najčešće olovni štitovi koji mogu biti obloženi kadmijem ili bakrom koji služe za eliminaciju sekundarnih X zraka koje proizvodi olovo), smanjenje napona na fotomultiplikatoru, smanjenje debljine bočice ili upotreba alternativnih materijala niskog osnovnog zračenja za izradu bočica (uglavnom kvarc i teflon). Aktivnu zaštitu čine razni elektronički sklopovi. Prvi u nizu tih sklopova je antikoincidentni krug tj. aktivni štit koji se sastoji od scintilatora (tekućih, plastičnih scintilatora ili kristala NaI, Bizmut germanat BGO = $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, itd) i dvije PMT koje ga okružuju. Detektirani impulsi se odbijaju, ili samo od zaštitnog detektora, ili simultano od zaštitnog detektora i fotomultiplikatora. U aktivni štit se ubraja i brojenje s vremenskim razlučivanjem (eng. *Time-Resolved Liquid Scintillation Counting*, TR-LSC). TR-LSC je patentirana elektronička tehnika koja se upotrebljava za smanjenje osnovnog zračenja tako da se van izluči negaseća komponenta osnovnog zračenja od čistih impulsa β -emitera dok se gaseće osnovno zračenje snižava na osnovi broja naknadnih impulsa. Negaseće osnovno zračenje nastaje kao rezultat Čerenkovljevih događaja koji se sastoje od brze komponente koju slijedi odgođena komponenta sastavljena od brzih naknadnih impulsa. Obično veći broj naknadnih impulsa nastaje iz negasećeg osnovnog zračenja nego iz stvarnog scintilacijskog događaja. Valenta [148] je opisao shemu električnog uređaja koji odvaja impulse negasećeg osnovnog zračenja od pravih β impulsa na temelju naknadnih impulsa koji slijede nakon brzog impulsa. Takav način smanjenja osnovnog zračenja prisutan je kod scintilacijskih spektrometara s niskim osnovnim zračenjem. Svaki koincidentni događaj inicira brojenje na taj način da spektrometar broji naknadne impulse koji se javljaju tijekom perioda od oko 5 μs nakon događaja. Ukupni broj naknadnih impulsa označava se kao impulsni indeks. To se koristi za određivanje trodimenzionalnog spektra koji sadrži aktivnost, energiju i informacije o vremenu raspada za svaki detektirani događaj. Prihvaćanjem nešto ili ništa naknadnih impulsa može se odrediti spektar sniženog osnovnog zračenja.

BGO efikasno zaustavlja kozmičke zrake pa se kao zaštitni detektor upotrebljava za razdvajanje gama zraka od kozmičkih zraka osnovnog zračenja. Zračenje koje interagira s BGO stvara impulse koji traju mnogo dulje nego impulsi α i β emitera u smjesi. Ako postoji međudjelovanje zračenja s detektorom, TR-LSC se upotrebljava da razdvoji dulje impulse kozmičkog osnovnog zračenja od α ili β impulsa. BGO kod modificiranih detektora kompletno okružuje bočicu s uzorkom. Rezultati ispitivanja pokazali su da postoji 50 %-tno povećanje osjetljivosti detektora za TR-LSC instrument opremljen s BGO zaštitnim detektorom. Uspoređujući BGO zaštitni držač bočica i držač s plastičnom zaštitom uz BGO se dobiva se

100 %- tno povećanje osjetljivosti detektora. Tri-Carb 3180 ima ugrađen takav detektor pa se mogu brojati na dva načina, u tzv. *Normal mode-u* (NCM) te u tzv. *Low level counting mode-u* (LLCM). U drugom slučaju, prilikom brojenja, uključena je opcija *time resolved liquid scintillation counting* (TR-LSC), inicijalno proizvedena za povećanje osjetljivosti detekcije prilikom scintilacijskog brojenja što u kombinaciji s BGO daje vrlo niski osnovni šum u PerkinElmer-ovim Tri-Carb instrumentima koji su komercijalno dostupni i u širokoj upotrebi [149]. Drugi komercijalno dostupni instrument Quantulus 1220 (prvobitno Wallac, a sad PerkinElmer) za smanjenje osnovnog zračenja koristi tekući scintilator umjesto BGO, s tim da je princip analize (uklanjanja) osnovnog zračenja drugačiji u odnosu na Tri-Carb jer ne koristi TR-LSC tehniku, nego analizu oblika pulsa u kombinaciji sa multikanalnim analizatorima. Taj koncept rezultirao je time da je Quantulus 1220 imao najmanju razinu osnovnog zračenja u usporedbi s ostalim komercijalno dostupnim instrumentima (Tri-Carb i Aloka-Japan). U najnovije vrijeme, dizajniran je instrument koji ujedinjuje koncept Quantulus-a 1220 i Tri-Carb-a 3180 nazvan Quantulus GCT 6220 i koji ih je zamijenio na tržištu.

Uz standardne instrumente s dvije PMT dostupni su instrumenti koji sadrže tri PMT (Hidex 300 SL i 600 SL, Finska), koje su postavljene jedna nasuprot druge pod kutem od 120 stupnjeva te omogućuje određivanje čistih β - i čistih EC emitera bez vanjskog standarda, korištenjem tzv. *triple to double* tehnike (TDCR) [150]. TDCR metoda je metoda mjerenja apsolutne aktivnosti kod koje se učinkovitost detekcije izračunava iz fizičkog i statističkog modela raspodjele fotona emitiranog od strane scintilacijskog izvora. Dokazano je da u sustavu s 2 PMT nema dovoljno informacija za određivanje učinkovitosti eksperimentalne detekcije bez dodatnog referentnog izvora. Zbog toga TDCR metoda koristi tri PMT koji omogućuju promatranje tri vrste dvostrukih koincidencija te trostruke koincidencije. Ova metoda utemeljena je na tri temeljne pretpostavke koje se odnose na statistiku emitiranog svjetla, prag detekcije brojača i opis nelinearnosti scintilatora. Prva pretpostavlja da se za monoenergetski elektron koji interagira sa scintilatorom, broj fotona emitira prema Poissonovom zakonu tj. ako energija elektrona E , koji se oslobađa u scintilatoru, proizvede srednji broj m fotona, statistika broja fotona koju emitira bočica slijedi Poissonov zakon, a vjerojatnost emisije x fotona za srednju vrijednost m je:

$$P(x|m)=m^x e^{-m}/x! \quad (108)$$

Druga pretpostavlja da vjerojatnost detekcije jednog fotona nije nula. Učinkovitost detekcije je vjerojatnost detekcije koja je komplementarna vjerojatnosti nedetektiranja (neotkrivanja). Ova

druga hipoteza dopušta da se uzme u obzir da je vjerojatnost neotkrivanja vjerojatnost da se promatra 0 fotona za srednju vrijednost m , a izraženo Poissonovom formulom glasi:

$$\text{Učinkovitost detekcije: } \varepsilon = 1 - P(0|m) = 1 - e^{-m} \quad (109)$$

Ta statistika vrijedi i za opažljivu distribuciju fotoelektrona. To je rezultat kaskade od tri nasumična procesa: 1. Poissonove distribucije za emisiju svjetla, 2. multinomijske raspodjele za ponašanje fotona unutar optičke komore i 3. binomne raspodjele za fotoelektrični proces u fotokatodama. Može se pokazati da se ovi procesi mogu nastaviti u cijelom Poissonovu procesu. Za 3-PMT brojč (1/3 simetrije) s kvantnom učinkovitošću dobivamo:

- Učinkovitost detekcije za 1-PMT: $R_1 = 1 - e^{-vm/3}$
- Učinkovitost detekcije za 2-PMT u koincidenciji: $R_2 = (1 - e^{-vm/3})^2$ (110-113)
- Učinkovitost detekcije za 3-PMT u koincidenciji: $R_T = (1 - e^{-vm/3})^3$
- Učinkovitost detekcije za zbroj dvostrukih događaja u koincidenciji:
 $R_D = 3(1 - e^{-vm/3})^2 - 2(1 - e^{-vm/3})^3$

Treća pretpostavlja da je broj emitiranih fotona nelinearna funkcija energije jer proces emisije LS svjetlosti nije linearan odnosno da je srednji broj emitiranih fotona neproporcionalan energiji koja se u scintilatoru oslobađa ionizirajućim zračenjem. Prinos svjetlosne emisije ovisi o linearnom prijenosu energije a može se opisati polu-empirijskom relacijom koju je dao Birks a koja daje srednji broj fotona emitiranih kao funkcija energije koja se oslobađa u scintilatoru E , i linearnom prijenosu energije dE/dx :

$$m(E) = \int_0^E \frac{AdE}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad (114)$$

gdje je $m(E)$ srednji broj fotona proizvedenih energijom E , A je slobodni parametar koji karakterizira učinkovitost koktela za tekućinsko scintilacijsko brojenje, kB je polu-empirijski parametar, a dE/dx je linearni prijenos energije izračunat korištenjem Betheovog zakona. Uzimajući u obzir prethodne tri pretpostavke i pretpostavljajući da je energetski spektar koji

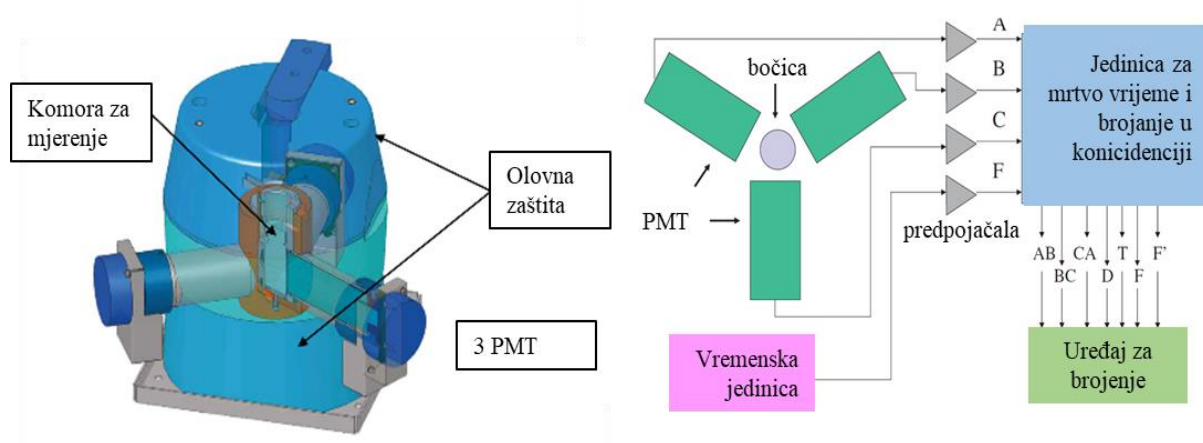
emitira radionuklid opisan normaliziranom funkcijom gustoće $S(E)$, omjer vjerojatnosti trostruke podudarnosti podijeljen s vjerojatnošću dvostruke koincidencije, TDCR, je:

$$TDCR = \frac{\int_{srektor} S(E)(1-e^{-\eta})^3}{\int_{srektor} S(E)(3(1-e^{-\eta})^2 - 2(1-e^{-\eta})^3)} \quad (115)$$

Uz $\eta = \frac{\nu}{3} \int_0^E \frac{AdE}{1+kB \frac{dE}{dx}}$. Kako brojač bilježi frekvencije trostrukih i dvostrukih događaja u koincidenciji, za veliki broj događaja, omjer frekvencije konvergira prema omjeru vjerojatnosti. Stoga za izračunavanje učinkovitosti detekcije imamo

$$\varepsilon(TDCR) = \frac{TCR}{DCR} \quad (116)$$

gdje DCR označava ukupne impulse registrirane istovremeno na po dvije, a TCR su ukupni impulsi registrirani simultano na sve tri PMT. Za čiste beta emitere samo je jedno rješenje, stoga je učinkovitost detekcije monotona funkcija eksperimentalnog TDCR.



Slika 19. Prikaz TDCR sustava u LSC instrumentu Hidex 300SL i shematski dijagram TDCR jedinice s 3 PMT [138].

Visoke granice detekcije, zbog relativno visokog osnovnog zračenja razlog su što se navedni instrument rijetko koristi za praćenje sadržaja radionuklida u okolišu [138] već najveću primjenu nalazi u metrologiji odnosno standardizaciji radionuklida [151,152], zbog čega je i inicijalno proizveden.

2.4.3. Detekcija $^{89,90}\text{Sr}$ pomoću Čerenkovljevog efekta

Elektron koji putuje brzinom većom od brzine svjetlosti izmjenjuje svoju energiju s molekulama sredstva u kojem se nalazi. Posljedično proizvedeni Čerenkovljevi fotoni zrače kontinuirani spektar valnih duljina u ultraljubičastom i dijelu vidljivog spektra, a registriraju se fotomultiplikacijskim cijevima na tekućinskim scintilacijskim brojačima. Proizvedena svjetlost niskog intenziteta, registrira se u niskoenergetskim kanalima s visinom pulsa ekvivalentnom onom proizvedenom beta česticama od 0-50 keV [139]. Detekcija izotopa $^{89,90}\text{Sr}$ pomoću Čerenkovljevog efekta temelji se na njihovoj različitoj energiji beta raspada te različitim vremenima poluraspada. Srednja energija ^{90}Sr iznosi svega 196 keV (**Tablica 2.**) zbog čega zanemariv broj elektrona ima dovoljnu energiju da prijeđe energijski prag potreban za proizvodnju Čerenkovljevog zračenja, dok je srednja energija potomka ^{90}Y 927 keV.

Tablica 2. Podaci o poluraspadu izotopa stroncija i itrija [18].

| Radionuklid | Vrijeme poluraspada | E_{Sr} , MeV | E_{max} , MeV |
|------------------|---------------------|-----------------------|------------------------|
| ^{89}Sr | 50,57 dana | 0,585 | 1,495 |
| ^{90}Sr | 28,8 godina | 0,196 | 0,546 |
| ^{90}Y | 64,04 sata | 0,927 | 2,279 |

Stoga, samo će elektroni ^{89}Sr ($E_{\text{Sr}} = 585$ keV) i ^{90}Y moći proizvesti fotone koji će biti registrirani kao impulsi preko kojih će se izračunati aktivnosti $^{89,90}\text{Sr}$. Upravo zbog njihovih različitih vremena poluraspada moći će se odrediti koji impulsi pripadaju kojem izotopu. Naime, sukcesivnim brojenjem unutar jednog vremena poluraspada ^{90}Y ($t_{1/2} = 64,04$ sata) samo će se mali dio ^{89}Sr raspasti (zbog čega se u izračunu uvodi korekcijski faktor), tako da se bilo koji prirast impulsa može pripisati izotopu ^{90}Y , koji će nastati od ^{90}Sr . Način računanja opisan je u dostupnoj literaturi [153], a bit će prikazan i u narednim poglavljima. Prednost Čerenkovljevog u odnosu na tekućinsko scintilacijsko brojenje je što se ne dodaju organska otapala, stoga uzorak nakon analize ostaje nepromijenjen i može se koristiti za daljnje analize te se ne proizvodi dodatna količina organskog otpada. Također, pri Čerenkovljevom brojenju ne pojavljuje se efekt kemijskog gašenja signala u uzorku, već je osjetljiv samo na gašenje zbog boje, što se u mnogim situacijama može kontrolirati.

Korištenjem Čerenkovljevog brojenja razvijene su metode bržeg određivanja $^{89,90}\text{Sr}$. Uzastopnim brojenjem izoliranog $^{89,90}\text{Sr}$ u nekoliko vremenskih intervala moguće je pouzdano odrediti oba izotopa. Navedena metoda pouzdana je u samo određenom omjeru aktivnosti,

najčešće ukoliko taj omjer nije veći od 10 [153–156]. U slučaju većeg omjera aktivnosti, određivanje izotopa prisutnog u manjoj koncentraciji je nepouzđano ili čak i nemoguće.

U novijim radovima [157,158] provedena je uspoređba metoda za određivanje ^{90}Sr u različitim uzorcima, kako bi se identificirale prednosti i nedostaci svake od njih. Metode su se razlikovale u koracima predobrade uzorka, kemijskom odjeljivanju i detekciji, gdje su uspoređivani tekućinsko scintilacijsko brojenje, Čerenkovljevo brojenje i korištenje proporcionalnih brojača. Procijenjena je granica detekcije, minimalna aktivnost koja se može detektirati, točnost/preciznost, trajanje analize i robusnost metode. Uspoređujući svaki korak, pokazala se prednost korištenja Čerenkovljevog brojenja ako se gleda potrebno vrijeme za dobivanje konačnog rezultata. Uspoređba ostalih parametara pokazala je da ne postoji značajna razlika između Čerenkovljevog brojenja i drugih metoda detekcije te da prednosti ili nedostaci ovise o izboru metode pripreme uzorka i kemijskog odjeljivanja. Točnost određivanja i granica detekcije ovise o učinkovitosti detekcije i kemijskom iskorištenju, što opet ovisi o vrsti uzorka, predobradi uzorka i postupku kemijskog odjeljivanja. Budući da postoji niz mogućih kombinacija postupaka prethodne obrade uzorka i postupaka kemijskog odjeljivanja, Čerenkovljevo brojenje može biti dio gotovo svake kombinacije.

Stoga se u literaturi opisuju brojne metode u kojima se za kvantitativno određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ koristi Čerenkovljevo brojenje. Učinkovitost Čerenkovljeve detekcije, kao jedan od ključnih parametara za točno i pouzdano određivanje, ovisi o tipu dostupnog instrumenta. **Tablica 3** prikazuje pregled odabranih metoda određivanja s kratkim opisom metode odjeljivanja, način određivanja ^{90}Sr - preko prirasta ili raspada ^{90}Y , vrsti uzorka na koji se metoda odnosi, vrstu instrumenta koji se koristi za Čerenkovljevo brojenje i učinkovitost detekcije za svaki izotop na korištenom instrumentu. Podaci su uzeti iz literaturnih izvora danih u zadnjoj koloni.

Tablica 3. Pregled metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u različitim uzorcima Čerenkovljevim brojenjem.

| Metoda | Određivani izotopi | Model instrumenta | Vrsta uzorka | Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim zračenjem | Literaturni izvor |
|--|--|---------------------|---|--|--|
| Čerenkovljevo brojenje ^{89}Sr , ^{90}Sr and ^{90}Y u vodenoj otopini | ^{89}Sr , ^{90}Y | TriCarb Model 3380 | Vodene otopine | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,65$ $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,50$ | Buchtela, K., Tschurlovits, M. 1975 [159] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli i Čerenkovljevo brojenje u vodenoj frakciji | ^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2560 TR/XL | Tlo, mlijeko, vegetacija | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,35$, $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,28$ | Chu i sur. 1998 [160] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli (5 mol/L HNO_3), Čerenkovljevo brojenje (HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2770 TR/SL | Voda, tlo | $\epsilon(^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})) = 0,54$ (HNO_3) $\epsilon(^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})) = 0,35$ (H_2O) | Grahek i sur. 1999 [2] |
| Ispiranje s kiselinama, uparavanje, taloženje SrCO_3 , otapanje u 8 mol/L HNO_3 , Čerenkovljevo brojenje u prisutnosti smetajućeg izotopa | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 1550 | Voda, tlo, sediment | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,50$ $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,27$ | Rao i sur. 2000 [161] |
| Ekstrakcija Y s 5% HDEHP u toluenu, Čerenkovljevo brojenje u 2M HNO_3 | ^{90}Y | Quantulus 1220 | IAEA tlo-6, IAEA- 375 | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,60$ | Laissaoui i sur. 2002 [162] |
| Odjeljivanje Sr i Y različitim metodama, Čerenkovljevo brojenje | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$, ^{90}Y | LKB Wallac Guardian | Biološki uzorci, voda, tlo, itd. | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,55$ | Popov i sur. 2006 [163] |
| Direktno određivanje Čerenkovljevim brojenjem | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Quantulus 1220 | Voda, mlijeko | $\epsilon(^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})) = 0,489$ (H_2O) | Stamoulis i sur. 2007 [164] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje (0,05 mol/L HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Quantulus 1220 | mlijeko | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,65$ | Tovedal i sur. 2008 [156] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, odjeljivanje Y na Ln smoli (HDEHP na inertnom nosaču), Čerenkovljevo brojenje (HNO_3) | ^{89}Sr , ^{90}Y | Quantulus 1220 | BWR voda za hlađenje | nepoznato | Tovedal i sur. 2009, 2009a, Holmgren i sur. 2014 [154,155,165] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje (0,05 mol/L HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb | Uzorci iz okoliša (voda, tlo, morska trava) | nepoznato | Harrison i sur. 2011[166] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, odjeljivanje Y na DGA smoli i Čerenkovljevo brojenje (HCl) | ^{89}Sr , ^{90}Y | Quantulus 1220 | mlijeko | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,645$ $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,40$ | Groska i sur. 2012, IAEA 201 3[11,167]. |
| Ekstrakcija Sr na čvrstoj fazi pomoću AnaLig®Sr01, eluiranje Sr otopinom Na_4EDTA , Čerenkovljevo brojenje $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ u otopini Na_4EDTA | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2900 TR | IAEA 375, radioaktivni otpad | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,50-0,60$ | Dulánská i sur. 2011, Dulánská i sur. 2012 [168,169] |
| Ekstrakcija Sr na čvrstoj fazi pomoću AnaLig®Sr01, Sr RAD disc, 3M Empore disk, eluiranje s Na_4EDTA , odjeljivanje Sr na Sr smoli (HNO_3), Čerenkovljevo brojenje $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ u otopini Na_4EDTA | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2900 TR | Podzemna voda | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,50-0,60$ | Ometaková i sur. 2011 [87] |

Tablica 3. (nastavak I) Pregled metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u različitim uzorcima Čerenkovljevim brojenjem.

| Metoda | Određivani izotopi | Model instrumenta | Vrsta uzorka | Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim zračenjem | Literaturni izvor |
|---|--|--------------------|--|---|--|
| Ekstrakcija Sr na čvrstoj fazi pomoću AnaLig®Sr01, Sr RAD disc, eluiranje s Na_4EDTA , odjeljivanje Sr na Sr smoli (HNO_3), Čerenkovljevo brojenje | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2900 TR | Tekući uzorci, interkomparacijski uzorci, urin | nepoznato | Drábová i sur. 2012, Dulánská i sur. 2013 [170,171] |
| Direktno brojenje $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Čerenkovljevim brojenjem | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Quantulus 1220 | Urin, mlijeko | $\varepsilon(^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})) = 0,677$ (H_2O) | Tsroja i sur. 2013, Tsroja i sur. 2013a [172,173] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), Čerenkovljevo brojenje (HCl) | ^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 3180 TR/SL | Tekući radioaktivni otpad | $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,415$ $\varepsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,289$ | Grahek i sur. 2013 [66] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje | ^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Hidex 300 SL | Voda, brisevi | not reported | Dai, Kramer-Tremblay 2014 [1] |
| Odjeljivanje Y na DGA smoli, Čerenkovljevo brojenje (HNO_3) | ^{90}Y | Hidex 300 SL | Morska voda | $\varepsilon = 0,9(\text{TDCR})^{0,75}$, $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,72$ | Tayeb i sur. 2014, 2015 [105,174] |
| Odjeljivanje Y na DGA-N smoli, Čerenkovljevo brojenje (0,05 HCl) | ^{90}Y | Hidex 300 SL | voda | $\varepsilon = 0,9(\text{TDCR})^{0,75}$ | Olfert i sur. 2014 [175] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje (0,05 mol/L HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | TriCarb 2700 | Lišće, kora drveta | nepoznato | Kubota i sur. 2015 [176] |
| Koncentriranje Sr na kationskom izmjenjivaču, odjeljivanje Sr na Sr smoli (8 mol/L HNO_3), Čerenkovljevo brojenje (0,05 mol/L HNO_3) | ^{89}Sr , $^{90}\text{Y}(^{90}\text{Sr})$ | Quantulus 1220 | mlijeko | $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,635$ $\varepsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,415$ | Chung i sur. 2015 [177] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje (0,5 mol/L HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Quantulus 1220 | Morska voda | nepoznato | Kim i sur. 2015 [8] |
| Vežanje Sr na SuperLig kolonu, Čerenkovljevo brojenje na koloni okruženoj 5 mol/L HNO_3 u 20 ml plastičnoj bočici | ^{89}Sr , $^{90}\text{Y}(^{90}\text{Sr})$ | TriCarb 3180 TR/SL | Voda, tekući otpad | $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,619$ (kiselina okolo) $\varepsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,340$ (kiselina okolo) $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,268$ (zrak okolo) $\varepsilon(^{89}\text{Y}) = 0,354$ (zrak okolo) | Milanović, Grahek 2015 [178] |
| Odjeljivanje Y na DGA smoli, Čerenkovljevo brojenje (1 mol/L HNO_3) | ^{90}Y | Hidex 300 SL/SLL | Hjestive namirnice | $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,57$ | Amano i sur. 2016 [179] |
| Odjeljivanje Sr na Sr smoli, Čerenkovljevo brojenje (HNO_3) | $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ | Quantulus 1220 | mlijeko | $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 0,65$ | Holmgren i sur. 2016, Holmgren Rondhal i sur. 2017 [180,181] |

Tablica 3. (nastavak II) Pregled metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u različitim uzorcima Čerenkovljevim brojenjem.

| Metoda | Određivani izotopi | Model instrumenta | Vrsta uzorka | Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim zračenjem | Literaturni izvor |
|--|---|-------------------|---|---|--|
| Odjeljivanje Y na DGA smoli i TRU smoli, Čerenkovljevo brojenje (1 HNO_3) | ^{90}Y | Quantulus 1220 | Hrana (meso, sir, ladoled, lazanje, itd.) | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,47-0,54$ | Pan i sur. 2017 [182] |
| Taloženje SrCO_3 , Odjeljivanje Sr na Sr smoli (8 mol/L HNO_3), Čerenkovljevo brojenje (0,1 HNO_3) | ^{90}Sr (^{90}Y) | Quantulus 1220 | tekućina | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,66$ | Kim i sur. 2017 [183] |
| Ekstrakcija Sr na čvrstoj fazi pomoću AnaLig®Sr01, eluiranje s Na_4EDTA , Čerenkovljevo brojenje ^{90}Sr (^{90}Y) u otopini Na_4EDTA | ^{90}Sr (^{90}Y) | TriCarb3100 TR | Kosti (pepeo) | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,56$ | Dulanská i sur. 2017 [184] |
| Koprecipitacija Y s titanijevim hidroksidom i irijevim fluoidom, Čerenkovljevo brojenje ^{90}Y | ^{90}Y | Hidex 300 SL | Čvrsti radioaktivni otpad | $\epsilon = 0,9(\text{TDCR})^{0,75}$ $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,72$ | Yang i sur. 2017 [185] |
| Odjeljivanje Sr,Y kombinacijom različitih metoda (Sr smola, anionski izmjenjivač i mješavina otapala, kombinacija navedenih metoda, Čerenkovljevo brojenje (3-5 mol/L HNO_3)) | ^{89}Sr , ^{90}Sr (^{90}Y) | TriCarb3180 TR/SL | Tekući otpad, morska voda, vegetacija, tlo, kosti (pepeo) | $\epsilon^{90}\text{Sr}$ (^{90}Y) = 0,555 $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,345$ | Grahek i sur. 2012, Grahek i sur. 2018 [158,186] |
| odjeljivanje Sr na Sr smoli iz 8 mol/L HNO_3 , odjeljivanje ^{90}Y od $^{89,90}\text{Sr}$ na Sr smoli Čerenkovljevim brojenjem (HNO_3) | ^{89}Sr , ^{90}Y | Quantulus 1220 | Tekući modelni uzorci | $\epsilon(^{90}\text{Y}) = 0,586$, $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,389$ $\epsilon(^{90}\text{Sr}) = 4,34 \times 10^{-4}$ | Holmgren Rondhal, Ramebäck 2018 [187] |

3. METODOLOGIJA I EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

Kako bi se postigli ciljevi definirani u Uvodu, odnosno kreirali postupci automatiziranog sustava upravljanja odjeljivanja Sr i detekcije na koloni najprije je konstruiran sustav koji se sastoji od peristaltičke pumpe i sekvencijskih ventila te je razvijen program za računalno upravljanje. Radi kreiranja postupaka određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ određivani su uvjeti vezanja Sr na različitim sorbensima te odjeljivanja od smetajućih elemenata. Određivani su koeficijenti raspodjele (K_D) na Sr smoli, AnaLig Sr-01 (AL) i SuperLig 620 (SL), prirodnom i sintetičkom zeolitu te za ^{90}Y na DGA smoli, u ovisnosti o različitim vrstama i koncentraciji kiselina te pH (zeoliti). Snimane su krivulje prodora te su pomoću eksperimentalno određenih parametara i primjenom modela kromatografije simulirane krivulje prodora u svrhu ispitivanja ponašanja materijala pri različitim (dinamičkim) uvjetima te radi dimenzioniranja kolone. Krivulje eluiranja su snimane u svrhu odjeljivanja Sr or Pb i Ba i regeneriranja kolone. Za detekciju i kvantitativno određivanje elemenata korištene su atomska apsorpcijska i emisijska spektrometrija, AAS i AES. Za određivanje radioaktivnih izotopa $^{89,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{36}Cl , ^{32}P , ^{210}Bi korištena je tehnika Čerenkovljevog brojenja, a za određivanje gama emitera ^{133}Ba , ^{85}Sr , ^{210}Pb korišteni su uz upotrebu standardne i matematičke kalibracije. Također, za karakterizaciju materijala korišteni su elektronski pretražni mikroskop uz simultanu analizu kemijskih elemenata (SEM - EDS) te rentgenski difraktometar za analizu zeolita. Radi optimiranja uvjeta detekcije $^{89,90}\text{Sr}$ Čerenkovljevim brojenjem u scintilacijskoj bočici i na koloni, ispitan je utjecaj raznih parametara; otapalo, vrsta i jakost kiseline, utjecaj soli, materijal bočice i kolone te karakteristike korištenih instrumenata, Triatler, Tri-Carb 3180 TR/SL i Hidex 300 SL.

Na temelju provedenih istraživanja kreirani su novi djelomično automatizirani postupci određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u kompleksnim uzorcima iz okoliša, u tekućim (pitka, riječna i morska voda, mlijeko) i krutim uzorcima (vegetacija, sedimenti). Posebna pažnja posvećena je odjeljivanju $^{89,90}\text{Sr}$ na kromatografskim kolonama te optimiranju uvjeta detekcije direktno na koloni, čije su dimenzije prikladne za postojeće instrumente. Kompletne procedure testirane su određivanjem u interkomparacijskim i realnim uzorcima.

3.1. KEMIKALIJE, RADIOAKTIVNI STANDARDI I OSTALI MATERIJALI

- ◆ ekstrakcijsko kromatografske smole Sr smola (20-50 μm , 50-100 μm i 100-150 μm) i DGA smola (50-100 μm), EiChroM Industries, Inc., Darien, Illinois, SAD
- ◆ AnaLig®Sr-01 gel (100-150 μm), kapaciteta 19 mmol Sr/g (u nastavku AL) i SuperLig®620 (35-75 μm) kapaciteta 13 mmol Sr/g (Lot 1) i 23 mmol/g (Lot 2), proizvođača IBC Advanced Technologies, Inc., SAD (u nastavku SL)
- ◆ Prirodni zeolit iz regije Zalau, Rumunjska (u nastavku ZZ)
- ◆ Sintetički zeolit Z4A, tvornica za preradu aluminija, Alumina d.o.o., Zvornik, Bosna i Hercegovina (u nastavku Z4A)
- ◆ kationski izmjenjivač Amberlite IR-120 (50 – 100 mesh) u H^+ obliku, Fluka
- ◆ koncentrirana HCl, $w = 36,5 \%$, p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ koncentrirana HNO_3 , $w = 65 \%$, p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ koncentrirana HClO_4 , $w = 60 \%$, Kemika, Zagreb
- ◆ koncentrirana otopina NH_3 , $w=25 \%$, Kemika, Zagreb
- ◆ NaOH, p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ metanol 96 %, p.a., Fluka, Švicarska
- ◆ etanol min 95 % p.a., Kemika
- ◆ 2-propanol p.a., Kemika, Zagreb
- ◆ aceton p.a., Kemika, Zagreb
- ◆ glicerol p.a., Kemika, Zagreb
- ◆ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, p.a. Merck, Zagreb
- ◆ CaCO_3 , p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ FeCl_3 , p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ FeSO_4 , p.a. Kemika, Zagreb
- ◆ SrCO_3 , p.a. Sigma Aldrich, Švicarska
- ◆ Etilendiamintetraoctena kiselina dinatrijeva sol - dihidrat (EDTA-Na_2), p.a., Kemika, Zagreb
- ◆ Standardne otopine Sr^{2+} , Bi^{2+} , Merck, Darmstadt, Njemačka
- ◆ Sintetska morska voda – crveno more, Coral Pro Salt, Düsseldorf, Njemačka
- ◆ Certificirani referentni materijali (CRM), korišteni za pripremu modelnih otopina
 - ◆ standardne otopine izotopa ^{89}Sr , ^{90}Sr , Eckert&Ziegler,Analytics Inc, Atlanta, SAD
 - ◆ standardne otopine izotopa ^{89}Sr , ^{90}Sr , LEA-CERCA, Francuska
 - ◆ standardna otopina izotopa ^{90}Sr , NIST, SAD

- ◆ standardne otopine izotopa CRM ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{210}Pb proizvođač Češki Metrološki Institut, Češka
- ◆ Tekući CrossCheck interkomparacijski uzorci $^{89,90}\text{Sr}$ Eckert&Ziegler, Analytics Inc, Atlanta, SAD
- ◆ Inerkomparacijski uzorci (tekući, kruti koji sadrže ^{90}Sr) ERA Colorado, SAD
- ◆ Interkomparacijski uzorci QuiK Response PT Scheme – RAD ($^{89,90}\text{Sr}$), ERA, SAD
- ◆ ALMERA – Proficiency test tekući interkomparacijski uzorci, IAEA, Austrija
- ◆ magnetske mješalica
- ◆ Millipore sustav za filtriranje
- ◆ Mikronska sita za prosijavanje
- ◆ staklene kolone raznih dimenzija
- ◆ Plastične kolone raznih dimenzija
- ◆ Polipropilenske kolone za ekstrakciju volumena 1 mL, Supelco
- ◆ Scintilacijske staklene bočice (borosilikatno staklo, sa smanjenim udjelom kalija), dimenzije bočica su 27,6 mm x 59 mm, dijametar otvora 16 mm, PerkinElmer, SAD
- ◆ Scintilacijske polietilenske bočice (polietilen visoke gustoće sa ili bez teflonskog premaza) volumena 20 mL, dimenzije bočica su 27 mm x 60,8 mm, debljina stijenke je 1 mm, PerkinElmer, SAD



Slika 20. Staklene i plastične bočice volumena 20 mL [188].

- ◆ Stakleno laboratorijsko posuđe (menzure, čaše, tikvice)
- ◆ Mikropipete od 0,1 mL, 1 mL, 10 mL, Rainin, SAD

3.2. INSTRUMENTI

- ◆ Za detekciju radioaktivnih izotopa korišteni su tekućinski scintilacijski brojači (eng. *liquid scintillation counters*)
 - Hidex Thriatler (1 PMT), Hidex Company, Finska
 - Tri-Carb 3180 TR/SL i 2770 TR/LS, PerkinElmer

- Quantulus (2 PMT), PerkinElmer
- Hidex 300 SL (3 PMT), Hidex Company, Finska
- ◆ Brojač s niskim osnovnim zračenjem *i-Matic* s PIPS detektorom, Mirion (Canberra), SAD
- ◆ Gama germanijski spektrometar visoke razlučljivosti (HPGe) i GENIE 2000® software, Canberra SAD uz korištenje matematičke kalibracije LabSOCS®
 - HPGe Broad detektor (rezolucija: 1,95 keV na 1332 keV, relativna efikasnost: 48 %) s originalnom olovnom zaštitom
- ◆ Za detekciju i kvantitativno određivanje kationa korišten je atomski apsorpcijski spektrometar Aanalyst 400, PerkinElmer s odgovarajućim lampama za Mg, Sr i Pb te kombiniranom lampom Cu-Fe-Mn-Zn.
- ◆ pH metar Mettler Toledo Portable LabTM MX 300
- ◆ Analitička vaga, Sartorius
- ◆ Sustav za automatizirano odjeljivanje koji se sastoji od jednokanalne peristaltičke pumpe, Tecan, SAD; dva teflonska ventila (4 ulaza i jedan izlaz) i cjevčica promjera 2 mm te upravljački, interno razvijen softverski program PeriDist za sekvencijsko upravljanje i odabir smjera protoka
- ◆ Visoko rezolucijski pretražni mikroskop (FE-SEM), model JEOL JSM-7000F, uz simultanu analizu kemijskih elemenata (EDS)
- ◆ CHN analizator PE 2400 Series II, PerkinElmer
- ◆ Rentgenski difraktometar za praškaste uzorke (XRD), Philips MPD 1880. Za analizu su korišteni strukturni modeli dobiveni iz baze podataka: Inorganic Crystal Structure Database FIZ Karlsruhe (ICSD database).

3.3. POSTUPAK RADA

3.3.1. Postupak istraživanja s modelnim sustavima

Na temelju poznatih literaturnih podataka i vlastitih spoznaja razrađen je postupak za istraživanje vezanja Sr na kolonama punjenim ekstrakcijsko-kromatografskim smolama i detekcije $^{89,90}\text{Sr}$ direktno na koloni. Mogućnosti vezanja i odjeljivanja elemenata provedena su statičkom (*batch*) metodom te nakon toga dinamičkom metodom odnosno odjeljivanjem na kolonama punjenim navedenim ekstrakcijsko-kromatografskim smolama. Pritom je razrađen i automatizirani postupak izdvajanja $^{89,90}\text{Sr}$ i ^{90}Y na ekstrakcijsko-kromatografskim smolama ovisno o vrsti modelnog sustava.

3.3.1.1. Određivanje koeficijenta raspodjele, sorpcije, krivulja prodora i eluiranja

Koeficijenti raspodjele određivani su *batch* metodom. Masa od 0,02 g ili 0,2 g pojedine smole bila je u kontaktu s 1 mL odnosno 10 mL otopine ispitivanog kationa do uspostavljanja ravnoteže uz različite koncentracije kationa u otopini. Koeficijenti raspodjele računati su kao omjer količine iona u smoli i količine iona koja je preostala u otopini nakon uspostavljanja ravnoteže prema sljedećoj jednadžbi:

$$K_D = \frac{c_0 - c}{c} \cdot \frac{V}{m} \quad (117)$$

gdje je: c_0 - početna koncentracija iona u otopini (mg/L),

c - koncentracija iona u otopini nakon uspostavljanja ravnoteže (mg/L),

V - volumen otopine (L),

m - masa smole (g).

Ukoliko je korišten izotop tada je masa od 0,02 g smole pojedine smole bila u kontaktu s 1 mL otopine izotopa te se umjesto koncentracije uzima aktivnost izotopa A (Bq).

Za određivanje koeficijenta raspodjele ^{90}Y na DGA smoli, izotop je generiran tako da je poznata aktivnost standarda $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u 0,5 mol/L HNO_3 propuštena kroz kolonu punjenu s 0,2 g Sr smole, gdje je ^{90}Sr vezan na kolonu, a ^{90}Y eluiran. Vrijeme odjeljivanja se zabilježi, radi korekcije raspada ^{90}Y za vrijeme provođenja eksperimenta. Koncentracija aktivnosti te otopine je određena na LSC-u Čerenkovljevim brojenjem te uzeta kao polazna koncentracija aktivnosti ^{90}Y .

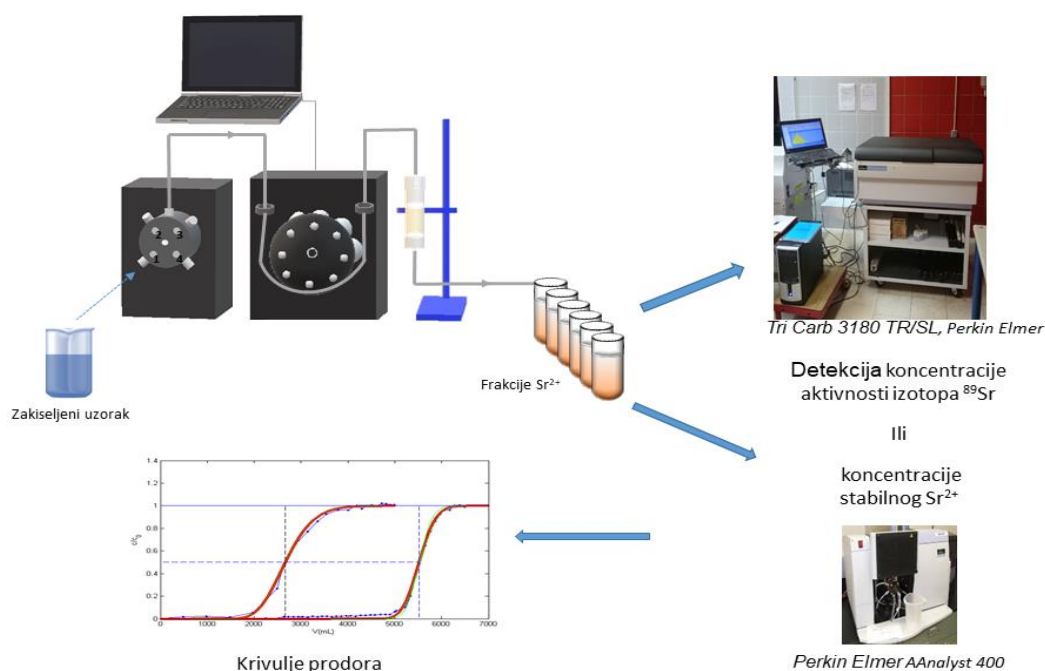
Koncentracija kationa u otopini odnosno aktivnost izotopa nakon uspostavljanja ravnoteže određivana je pomoću AAS/AES, Čerenkovljevim brojenjem na LSC-u (^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) ili gama-spektrometrijski (^{133}Ba , ^{85}Sr , ^{88}Y). Slični eksperimenti rađeni su za određivanje adsorpcijske izoterme uz variranje koncentracije stroncija u otopini, a masa vezanog kationa izračunata je prema formuli:

$$q = \frac{c_0 - c}{m} \cdot V \quad (118)$$

Za određivanje krivulja prodora i eluiranja korišten je konstruirani računalno upravljani sustav za kromatografsku izolaciju, koji se sastoji od pumpe, sekvencijskih ventila, kolone i programa koji upravlja njihovim radom. Detalji će biti dani u poglavlju Rezultati i rasprava.

Krivulje prodora određivane su na način da je kroz prethodno pripremljenu kolonu propuštena odnosno propumpana određena koncentracija/aktivnost ciljanog kationa/izotopa u

odgovarajućoj otopini dok koncentracija u skupljanim izlaznim frakcijama s kolone ne postane jednaka početnoj koncentraciji (**Slika 21.**). U određeni volumen modelne otopine stroncija ili vodovodne vode, dodaje se poznata aktivnost izotopa ^{89}Sr te poznata koncentracija stabilnog stroncija, koja se poslije određuje pomoću Čerenkovljevog brojenja na LSC-u (^{89}Sr , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) ili atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. Protok na koloni je variran između 1 i 10 ml/min. Dobiveni eksperimentalni podaci poslužili su za kreiranje procesa izolacije i koncentriranja radioaktivnog Sr na koloni. Korišteni su matematički modeli, opisani u literaturnom pregledu radi određivanja parametara nužnih za optimiranje uvjeta izolacije Sr. Način proračuna opisan je u Prilogu A. Za računanje su korišteni programski paketi MATLAB R2011b i Excel.



Slika 21. Shema određivanja krivulja prodora.

U svrhu razvijanja metode za odvajanje Sr, Pb i Ba, određivane su krivulje eluiranja pomoću izotopa (^{133}Ba , ^{85}Sr , ^{210}Pb). Za određivanje učinkovitosti eluiranja i regeneriranja kolone, korištena je otopina EDTA. Za optimiranje uvjeta eluiranja Sr i Ba s kolone u ovisnosti o pH otopine 0,05 mol/L EDTA, na smolu su navezani ^{85}Sr i ^{133}Ba , te mijenjanjem pH otopine EDTA praćena je koncentracija Sr odnosno Ba u konačnoj otopini, a otopina je od smole odijeljena centrifugiranjem ili filtriranjem. Optimiranje uvjeta eluiranja Sr određivano je na kolonama punjenima s 0,1 g ili 0,2 g SL, a korišteni eluens je otopina 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6.

3.3.2. Određivanje učinkovitosti detekcije $^{89,90}\text{Sr}$ i drugih čistih beta emitera Čerenkovljevim brojenjem na scintilacijskim brojačima

Kako bi se optimirali uvjeti detekcije, ispitan je utjecaj različitih čimbenika na učinkovitost detekcije na instrumentima različitih karakteristika (opisanih u literaturnom pregledu), Tri-Carb 3180 TR/SL, Hidex 300 SL i Triatler. Otopine za brojenje su pripravljene vaganjem poznatih aktivnosti certificiranih standardnih otopina ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ili drugih izotopa te variranjem različitih uvjeta. Ispitivanja su provedena određivanjem:

A) učinkovitosti detekcije u otopini

- određivanje utjecaja vrste i volumena otapala te materijala standardnih staklenih i polietilenskih bočica volumena 20 mL. Korištena otapala su: deionizirana voda (DI voda), anorganska kiselina (5 mol/L HNO_3) te alkohol (metanol). Utjecaj volumena određivan je dodavanjem po 2 mL otapala u bočicu prije svakog mjerenja
- određivanje utjecaja vrste bočice: polietilenske i staklene scintilacijske bočice. Uzorci su pripremljeni u plastičnim bočicama kao što je opisano za staklene bočice
- određivanje utjecaja koncentracije i vrste kiselina (fosforna, dušična, perklorna, sumporna, octena)
- određivanje utjecaja dodatka soli
- Određivanje utjecaja parametara na instrumentu (vrijeme koincidencije, vrijeme registriranja pulsa (DBB – eng. *delay before burst*), brojenje u Normal mode-u (NCM), brojenje niskih aktivnosti – Low level count mode (LLCM)).

Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem računata je kao omjer registriranih impulsa po minuti i poznate, dodane aktivnosti, prema relaciji:

$$\varepsilon = \frac{N - N_b}{60 \cdot A_{teor}} \quad (119)$$

gdje je: N - broj impulsa po minuti (cpm),

N_b - broj impulsa osnovnog zračenja po minuti (cpm),

A_{teor} – poznata, dodana aktivnost izotopa (Bq).

TDCR učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem računata je prema relaciji (116) navedenoj u literaturnom pregledu.

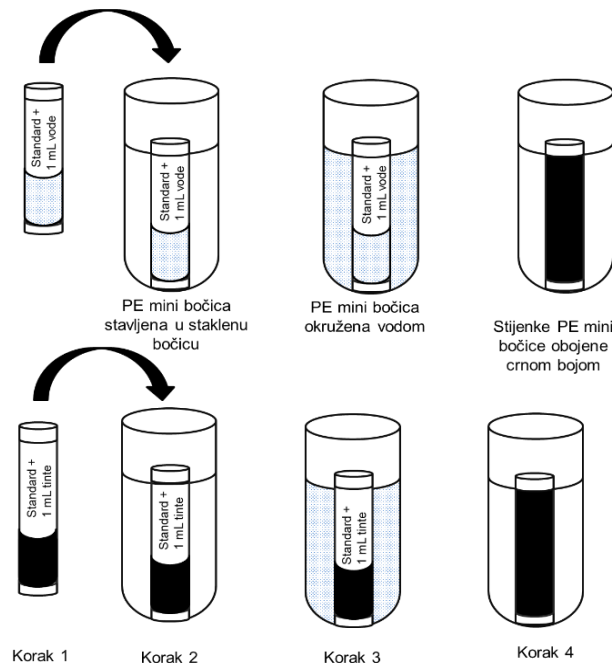
Osjetljivost instrumenta izražava se pomoću relacije: $FOM = \frac{\varepsilon^2(\%)}{oz}$ (120)

Gdje je oz – impulsi osnovnog zračenja u vremenu brojenja t .

Granice detekcije se računaju prema Currie relaciji [189]: $LLD = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{oz}}{\varepsilon t}$ (121)

B) učinkovitost detekcije na koloni

- ♦ određivanje u ovisnosti o energiji beta raspada čistih beta emitera. Standard poznate koncentracije aktivnosti izvagan je u polietilensku (PE) scintilacijsku mini bočicu volumena 5 mL te razrijeđen s 1 mL vode. Korišteni izotopi su: ^{36}Cl , ^{89}Sr , ^{32}P , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Tako pripremljene otopine standarada stavljene su u staklene scintilacijske bočice koje pritom služe kako nosači kolona, pogodne geometrije za korištene instrumente. Dodatno su PE bočice okružene vodom ili su stijenke PE bočice obojene crnom bojom, a u određenim slučajevima u otopine je dodana crna tinta. Način izrade eksperimenta dodatno je opisan na Slici 22.



Slika 22. Shema eksperimentalnog postava [190].

- određivanje utjecaja medija koji okružuje kolonu i u koloni: zrak, voda, 5 mol/L HNO_3 , alkohol – metanol, etanol, 2-propanol, glicerol.
- određivanje utjecaja vrsta materijala kolone i veličina kolone – polipropilen, pleksiglas, polietilen. Otopina poznate koncentracije aktivnosti izotopa ^{89}Sr i/ili $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, na način

da je CRM izvagan i nadopunjen vodom ili dušičnom kiselinom, pripremljena je u kolonama različite veličine, različitog materijala i debljine stijenke, a mjerenja su provedena na Tri-Carb 3180 TR/SL pomoću Čerenkovljevog brojenja.

- određivanje na kolonama punjenim sa Sr smolom, AL, SL i DGA smolom.

Učinkovitost detekcije računata je prema izrazima (119) i (116 - TDCR).

Na temelju dobivenih rezultata istraživanja osmišljeni su postupci izolacije i kvantitativnog određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni u različitim vrstama uzoraka koji su detaljno opisani u Prilogu C, a shematski prikazi dani su u Prilogu E. Za izolaciju je konstruiran sustav temeljen na pumpi i sekvencijskim ventilima, računalno upravljani, a detekcija je provedena na Tri-Carb 3180 TR/SL.

Kolona na kojoj su detektirani ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ punjena je s SL, različite mase, Sr smolom te DGA smolom radi izolacije ^{90}Y . Za određivanje ^{90}Sr u uzorcima niskih aktivnosti, paralelno je određivana aktivnost $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na SL i DGA kolonama spojenima u seriju te na koloni gdje su SL i DGA pomiješane zajedno, a postupak je opisan u Prilogu C.

3.3.2. Priprema realnih i interkomparacijskih uzorka

Pojedini tipovi uzoraka zahtijevaju poseban način obrade kako bi se preveli u topljivi oblik pogodan za izolaciju ciljanih elemenata pomoću ekstrakcijsko kromatografskih smola. U radu korišteni tekući uzorci (vodovodna (voda za piće) i morska voda) pripremani su dodavanjem dušične kiseline, a kruti uzorci su razarani ili spaljivani, kako je opisano u Prilogu C.

3.3.3. Karakterizacija zeolita (materijala) za koncentriranje stroncija u svrhu razvoja metode za određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ u morskoj vodi

U svrhu razvoja metode za koncentriranje Sr iz morske vode karakterizirana su dva materijala, prirodni zeolit iz Zalau regije, Rumunjska te sintetički zeolit Z4A, dobiven iz tvornice „Alumina d.o.o.“, Zvornik, Bosna i Hercegovina. Materijali su karakterizirani korištenjem XRD-a i SEM - EDS analize. Krivulje sorpcije odnosno kinetika vezanja stroncija na ispitivani materijal rađena je pomoću stabilnog Sr i izotopa ^{89}Sr . U tu svrhu, u čašu od 50 mL, odvagano je 20 mg materijala za ekstrakciju stroncija te je dodana odgovarajuća modelna otopina u kojoj početna masena koncentracija stroncija iznosi 10 ppm ili 8 ppm u slučaju sintetske morske vode. Za određivanje kinetike vezanja Sr na zeolit, mjerena je vremenska

promjena koncentracije stroncija u otopini na atomskom apsorpcijskom spektrometru i/ili LSC-u Čerenkovljevim brojenjem (^{89}Sr).

Za određivanje adsorpcijske izoterme odvagano je 0,1 g zeolita u kivetu i ostavljeno u kontaktu s 20 mL otopine Sr do uspostavljanja ravnoteže uz variranje početne koncentracije Sr u otopini od 5 mg/L do 3 500 mg/L. Masa vezanog Sr određena je kako je opisano u potpoglavlju 3.3.1.1.

Eksperimentalno dobiveni podaci su analizirani uporabom dviju sorpcijskih izotermi: Languimir-ove i Feundlich-ove. Parametri izotermi procijenjeni su linearnom regresijom.

Langmuir-ov model:

$$\gamma_e/q_e = 1/(q_m \cdot K_L) + \gamma_e/q_m \quad (122)$$

gdje je: γ_e (mg/L) – ravnotežna koncentracija Sr u otopini,

q_e (mg/g) – adsorpcijski kapacitet (ravnotežna koncentracija adsorbiranih iona na adsorbensu),

q_m (mg/g) – maksimalni adsorpcijski kapacitet adsorbensa,

K_L (L/mg) – Languimir-ova adsorpcijska ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju adsorpcije.

Freundlich-ov model:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln \gamma_e \quad (123)$$

gdje je: q_e (mg/g) – adsorpcijski kapacitet (ravnotežna koncentracija adsorbiranih iona na adsorbensu),

γ_e (mg/L) - ravnotežna koncentracija Sr u otopini,

n – funkcija jačine adsorpcije (veći n – jača adsorpcija),

K_F (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ – Freundlichova adsorpcijska ravnotežna konstanta, koja se odnosi na energiju adsorpcije.

Kinetika vezanja Sr na zeolite određena je praćenjem promjene koncentracije/aktivnosti Sr/ ^{89}Sr u otopini gdje je 200 mL otopine pomiješano sa 1 g zeolita. Učinkovitost sorpcije Sr određivana je variranjem pH otopine, odnosa $m_{\text{zeolita}}/V_{\text{otopine}}$, u prisustvu smetajućih kationa Na, K, Mg, Ca te u morskoj vodi.

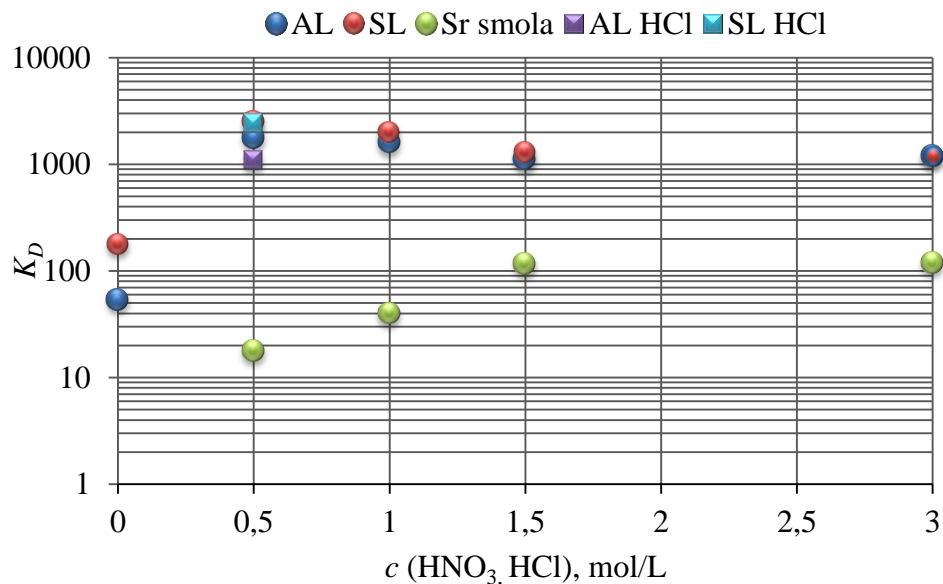
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. IZOLACIJA I ODJELJIVANJE STRONCIJA EKSTRAKCIJOM NA ČVRSTOJ FAZI

Automatizacija metode za određivanje izotopa $^{89,90}\text{Sr}$, podrazumijeva razvoj računalno upravljivog sustava koji omogućava kvantitativnu izolaciju uz istovremeno odjeljivanje svih smetajućih elemenata i radioaktivnih izotopa, a sastoji se od kromatografske kolone povezane sa sekvencijskim ventilima i pumpom te detektorom. U takvom sustavu kolona ima ključnu ulogu kako za izolaciju tako i za detekciju izotopa, a pred kolonu postavlja se nekoliko zahtjeva koje mora ispuniti pri čemu je najvažniji onaj koji se odnosi na brzinu i jednostavnost izolacije. Drugim riječima, kolona mora biti dizajnirana tako da omogućuje potpuno kvantitativno vezanje malih količina čistog stroncija iz vrlo kompleksnih uzoraka uz istovremeno odjeljivanje od niza smetajućih elemenata u najrazličitijim koncentracijskim omjerima, a posebno od svih drugih prisutnih radioaktivnih izotopa. Dodatan zahtjev jest da kolona mora imati dovoljnu transparentnost kako bi se radioaktivni stroncij mogao učinkovito detektirati na koloni tj. kolona mora biti dizajnirana tako da propušta što je moguće više fotona nastalih u srazu elektrona s okolnim medijem (pokretnom i nepokretnom fazom). Kako je već spomenuto, sustav korišten u radu sastoji se od pumpe, kolone punjene specifičnim materijalima s izrazitim afinitetom za Sr te sekvencijskih ventila povezanih s kolonom preko kojih se vrši unos uzoraka, odjeljivanje smetajućih elementa i izotopa, eluiranja i *off line* kolonske detekcije. Stoga su radi ispitivanja uvjeta učinkovitog izoliranja Sr i detekcije na kromatografskoj koloni testirane performance visokoselektivnih materijala, Sr smola, AL i SL, kao potencijalnih materijala za izolaciju i kolonsku detekciju Sr. Najprije su određivani koeficijenti raspodjele, K_D , koji ukazuju na jakost vezanja Sr na dane materijale.

Dobiveni rezultati prikazani su na **Slici 23**, a iz njih proizlazi da je jakost vezanja Sr na AL i SL znatno veća u usporedbi sa Sr smolom [10,66]. Za razliku od Sr smole na koju se Sr ne veže iz vode, AL i SL čvrsto vežu Sr iz vode. Porastom koncentracije kiseline K_D raste do određene granice te ostaje konstantan za oba spomenuta materijala, dok kod Sr smole raste s porastom koncentracije kiseline. Iz navedenog se može zaključiti da su oba materijala robusni u odnosu na promjenu koncentracije kiseline, što uvelike pomaže prilikom dizajniranja uvjeta izolacije vođenih vrstom uzorka. Kao što je poznato, uzorci iz okoliša su vrlo različitog sastava te je potrebna različita predpriprema prije izolacije. Primjerice, u slučaju krutih uzoraka, uzorak se mora prevesti u topljiv oblik što često zahtjeva korištenje koncentriranih kiselina [6,158] dok

se iz uzoraka vode Sr direktno veže na te materijale. Prema navedenom se korištenjem AL ili SL za izolaciju Sr ne treba strogo paziti na kontrolu koncentracije kiseline dok je kod Sr smole to nužno. U odnosu na Sr smolu, to omogućuje rad s bitno nižim koncentracijama kiseline (5-10 puta).



Slika 23. K_D Sr na AnaLig Sr-01 (AL), SuperLig 620 (SL) i Sr smola u različitim koncentracijama HNO_3 te u 0,5 mol/L HCl na AnaLig Sr-01 i SuperLig 620.

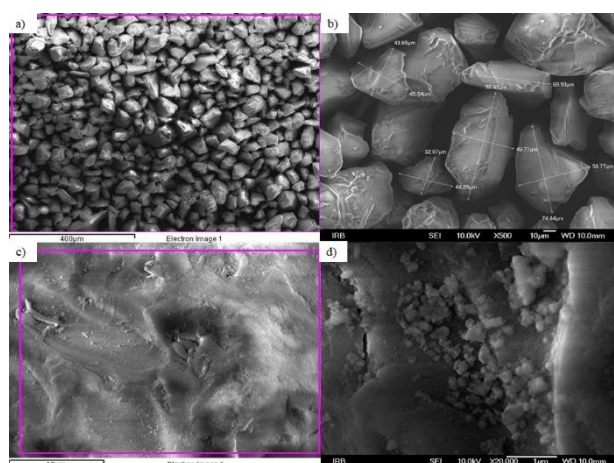
Pri vezanju Sr na Sr smolu važnu ulogu igra nitratni protuion, odnosno Sr se veže na Sr smolu isključivo iz dušične kiseline [66] dok kod AL i SL se Sr veže i iz klorovodične kiseline [90] (K_D za AL je 1100 te za SL 2400 u 0,5 mol/L HCl) što je potvrđeno i od drugih autora [90]. Za razumijevanje navedenog, trebalo bi bolje shvatiti sve mehanizme međudjelovanja koji utječu na vezanje Sr, što još nije u potpunosti razjašnjeno. U slučaju Sr smole, krunasti eter DtBuCH18C6 je otopljen u n-oktanolu, kombinacija za koju je pokazano da najbolje ekstrahira stroncij u danim uvjetima [191]. Vezanje Sr na Sr smolu ovisi o veličini iona, prstena krunastog etera i afinitetu atoma kisika u prstenu prema vodikovim ionima, što implicira da s porastom kiselosti otopine raste unos Sr na smolu. Međutim, stabilnost kompleksa ovisi o vrsti aniona, odnosno Sr smola će vezati Sr iz otopine dušične kiseline, ali u prisutnosti kloridnih iona, smanjuje se sposobnost vezanja Sr [66]. Vjerojatno je razlog što su kloridni ioni jače solvatirani te je teže ukloniti molekule vode nego kod nitrata. Bitna razlika između Sr smole te AL i SL je u tome što je krunasti eter poznatog sastava na Sr smoli adsorbiran na inertni polimerni nosač dok je kod AL odnosno SL kovalentno vezan preko ugljikovodičnog lanca i SiO- veze na siliku, s tim da nije poznato o kojem krunastom eteru se radi, radi patentne zaštite. Stoga se može

pretpostaviti da je i mehanizam vezanja drugačiji u odnosu Sr smolu. S druge strane, pretpostavka je da se radi o krunastom eteru sličnog sastava pa je napravljena CHN analiza AL i SL. Dobiveni rezultati prikazani u **Tablici 4** pokazuju kako je u oba materijala prisutan dušik što znači da je različit u odnosu na krunasti eter u Sr smoli. Međutim, nije bilo moguće utvrditi dostupnim metodama analize (primjerice korištenje nuklearne magnetske rezonancije) nalazi li se dušik u prstenu, na bočnom lancu ili na spoju liganda sa silika gelom. Jedna od mogućnosti je da se dušik nalazi u prstenu ta da se radi o krunastim aza eterima, što možda utječe na bolju sposobnost vezanja AL i SL u odnosu na Sr smolu.

Tablica 4. Rezultati CHN analize na AnaLig Sr-01 (AL) i SuperLig 620 (SL).

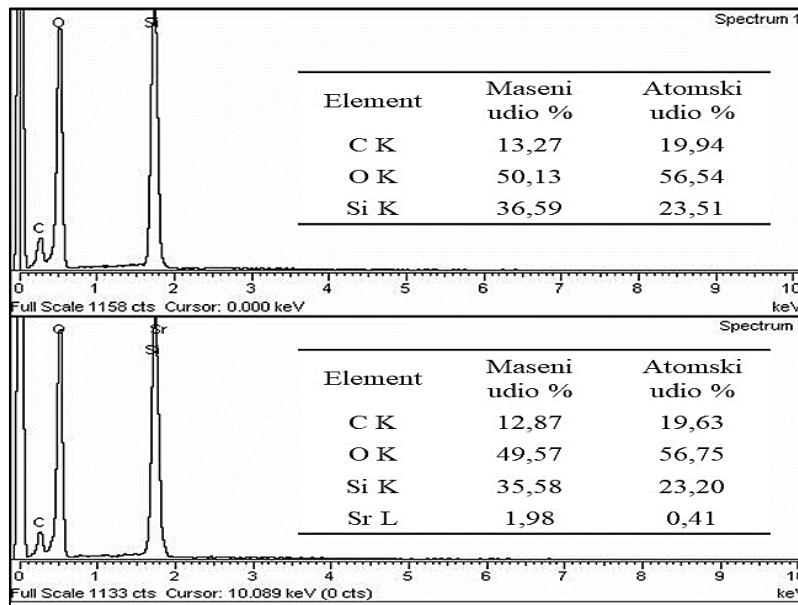
| udio elementa (%) | AL | SL |
|-------------------|------|------|
| ugljik | 7,32 | 9,89 |
| vodik | 1,51 | 1,57 |
| dušik | 0,1 | 0,15 |

Dodatno je provedena analiza SL korištenjem SEM - EDS analize. Rezultati SEM analize prikazani na **Slici 24** potvrdili su da je materijal građen od silikatnog kostura, što je potvrđeno EDS - analizom. Zrna su nepravilnog oblika i veličine između 35 i 75 μm , što je u skladu s deklaracijom proizvođača. Zbog nedovoljne osjetljivosti dušik nije detektiran ovom metodom.



Slika 24. SEM analiza SuperLig 620: a) uvećanje 100 x, b) uvećanje 500 x, c) uvećanje 2000 x d) uvećanje 20 000 x.

Vezanje Sr na SL nije utjecalo na morfologiju materijala, ali je Sr detektiran EDS - analizom, a rezultati su prikazani na **Slici 25**. Udio vezanog Sr je na granici detekcije same metode.



Slika 25. EDS analiza SuperLig 620 prije a) prije i b) poslije kontakta s otopinom 100 ppm Sr u 0,5 mol/L HNO₃ ($m_{\text{smole}}: V_{\text{otopine}} = 0,1 \text{ g} : 20 \text{ mL}$).

4.1.1. Određivanje krivulja prodora

Kako je cilj razviti metodu kolonske detekcije, potrebno je optimirati uvjete separacije i detekcije direktno na koloni. Moguća su dva slučaja:

- Uzorci u kojima je prisutna visoka koncentracija aktivnosti, stoga volumen/masa uzorka potrebnog za analizu ne treba biti velik. Posljedično su i manje koncentracije smetajućih iona te će opterećenje na koloni biti manje, a trajanje analize kraće.
- Uzorci u kojima je prisutna niska koncentracija aktivnosti, stoga volumen/masa moraju biti veći kako bi se postigle niske granice detekcije, što za posljedicu ima veće opterećenje kolone zbog količine različitih iona, dulje trajanje analize i veći utjecaj osnovnog zračenja prilikom detekcije.

Kolonska detekcija u ovom radu se razvija radi pojednostavljenja same metode određivanja radioaktivnog stroncija, skraćivanje trajanja analize uz automatizaciju samog procesa odjeljivanja. Dimenzije kolone su ograničene karakteristikama detektorskog sustava, stoga je veliki izazov razviti visokoselektivnu metodu, korištenjem male količine separacijskog materijala. Dosad prikazani rezultati upućuju na visoki potencijal AL i SL smola pri dobivanju zadanog cilja, ali ne treba ni isključiti korištenje Sr smole, čije su karakteristike već dobro istražene u dosadašnjoj literaturi, navedenoj u Literaturnom pregledu. Kako bi se postiglo optimalno dimenzioniranje kolona, ali i količine potrebnog uzorka, snimane su krivulje prodora u različitim uvjetima te su opisane matematičkim modelima s konačnim ciljem da se ovisno o

uzorku propusti kroz kolonu što veći volumen uzorka, kvantitativno zadrži sav Sr i detektira, a da maksimalno propušteni volumen bude do volumena prodora na koloni (V_b), odnosno da se postigne maksimalno iskorištenje.

Snimljeno je i modelirano nekoliko krivulja prodora pomoću linearnog modela kromatografije u različitim uvjetima korištenjem Sr smole, a eksperimentalni uvjeti i rezultati sumirani su u **Tablici 5** te su oblici krivulja prikazani na **Slikama 26-35**. Broj teorijskih tavana N i faktor zadržavanja a , računaju se kako je opisno u Prilogu A.

Kao što je spomenuto u uvodnom dijelu osnovna ideja rada je da se Sr veže na kolonu punjenu sa što manjom količinom visokoselektivnog sorbensa koji omogućuje njegovo što jednostavnije i brže odjeljivanje od niza elemenata te detekciju na koloni i kvantitativno određivanje $^{89,90}\text{Sr}$. Da bi se radioaktivni izotopi Sr mogli kvantitativno određivati potrebno je prijeći prag detekcije tj. osigurati dovoljno visoku aktivnost koju je moguće kvantificirati na raspoloživom instrumentu. Navedeno u praksi znači da je na kolonu potrebno vezati dovoljnu količinu odnosno aktivnost izotopa bez ikakvih gubitaka odnosno pretpostavlja se kvantitativno vezanje Sr izbjegavajući prodor na koloni. Međutim, povećanje aktivnosti može se postići jedino propuštanjem većeg volumena uzorka odnosno povećanjem količine uzorka. U tom slučaju može doći do prodora na koloni, ali može se i zasititi kolona. Potonji princip iskoristili su Grate i suradnici (što je opisano u Literaturnom pregledu) te konstatirali da je ovakav pristup u potpunosti suprotan od pristupa gdje se izbjegava prodor na koloni, jer se nastoji namjerno postići uvjete potpunog probijanja, gdje je koncentracija analita koja izlazi iz stupca ista kao koncentracija analita koja ulazi u kolonu [15]. U radu je pretpostavljeno da se u tom slučaju koncentracija na koloni izjednači s koncentracijom analita u otopini, a količina vezanog Sr je proporcionalna koncentraciji vezanog Sr u uvjetima ravnoteže. U njihovom radu je korišteni teorijski pristup tipičan za linearnu ravnotežnu kromatografiju, a za modeliranje odziva kolona - detektora primijenjena su teorijska rješenja za frontalnu analizu (kolona s malim brojem teorijskih tavana). Ovaj pristup je razumljiv jer se pri malim koncentracijama i upotrebom mini - kolona očekuje linearna izoterma sorpcije i mali broj teorijskih tavana. U pravilu, koncentracija stabilnog Sr u prirodnim uzorcima je vrlo niska, ali u uvjetima kada je potrebno predkoncentriranje može se dogoditi da koncentracija Sr bude takva da uvjeti za linearnost izoterme nisu ispunjeni pa se linearni model ne može primijeniti. Isto tako, postavlja se pitanje kvantitativnosti odnosno učinkovitosti izolacije Sr, a kako je namjera u razvoju metoda (automatizirana ili ručna) minimiziranje troškova i vremena analize to implicira da bi dimenzije kolona trebale biti dizajnirane tako da daju maksimalnu iskoristivost u minimalnom vremenu,

pri čemu se može očekivati preopterećenje kolone. To je još jedan razlog zašto je ponašanje Sr na koloni u nelinearnim uvjetima zanimljivo. Kao što je prethodno spomenuto, dovoljno specifični sorbensi koji se mogu primijeniti za izolaciju Sr su Sr smola te AL i SL. Kako je za kvantitativno određivanje bitno da se Sr u potpunosti veže na kolonu (100 % iskorištenje) potrebno je odrediti dimenzije kolone (količinu sorbensa u određenoj geometriji) koje to omogućuju. Stoga je u radu proučavan utjecaj različitih parametra koji utječu na sorpciju Sr. U tu svrhu eksperimentalno su snimane krivulje prodora Sr na kolonama punjenima Sr smolom, AL i SL. Varirani su koncentracija Sr, koncentracija otopine, dimenzije kolone i količine sorbensa (promjer kolone, masa sorbensa i visina stupca) te brzina protoka. Krivulje su snimane propuštanjem (propumpavanjem) otopine kroz kolone na način opisan u eksperimentalnom dijelu. Iz eksperimentalno snimljenih krivulja prodora izračunat je broj teorijskih tavana, N , faktor kapaciteta, a , te volumen prodora, V_b , korištenjem relacija za linearni model kromatografije (63-66). Broj teorijskih tavana izračunat je, također, iz Wenzelove relacije iz razloga navedenog u uvodnom dijelu s obzirom da se očekivao mali broj teorijskih tavana. Isto tako *CF tool* programa MATLAB korišten je za izračun navedenih parametara koji su upotrijebljeni za proračun krivulja prodora prema modelima za linearnu i nelinearnu kromatografiju (64,81), a izračunati profili krivulja uspoređeni su s eksperimentalno određenima za Sr smolu i SL. Za računanje su korišteni MATLAB i Excel, a način proračuna detaljno je opisan u Prilogu A dok su svi parametri (eksperimentalno određeni i računati) za sve krivulje prikazani u **Tablici 5**. U biti, osnovna namjera ovog skupa ispitivanja je utvrditi koji od pristupa (do prodora ili do zasićenja kolone) je primjereniji za korištenje u određivanju radioaktivnog Sr u realnim uzorcima uz procjenu pogodnosti modela za optimalno dimenzioniranje kolone za ciljanu vrstu uzoraka korištenjem minimalnog broja eksperimentalnih podataka.

Tablica 5. Podaci o eksperimentalnim uvjetima i dimenzijama kolone punjene Sr smolom različitih dimenzija čestica (100-150 μm , 50-100, 20-50 μm) i SuperLig 620 (35-74 μm , dvije šarže s različitim kapacitetom), parametri kolone, broj teorijskih tavana, N te faktor zadržavanja, a , dobiveni iz eksperimentalnih podataka te izračunatih iz modela, dobivenih pomoću *Curve fitting tool* (CF tool) opcije. Eksperimentalno i teorijski određene mase stroncija vezanog na kolonu i volumeni prodora.

| OZNAKA/ brzina protoka | sustav čvrsto/tekuće | m (smole), g | h , cm | r , cm | $c_0 \text{Sr}^{2+}$, mg/L | V_k , ml | N_{exp} | | $N_{cf \text{ tool}}$ | a_{exp} | $a_{cf \text{ tool}}$ | R^2 | m Sr^{2+}_{exp} , mg | m Sr^{2+}_{teor} , mg | $V_{b \text{ exp}}$, mL | $V_{b \text{ rač}}$, mL |
|------------------------------|---|----------------------|-------------|----------|--------------------------------|---------------|-----------|-------|---------------------------|-----------|---------------------------|--------|---------------------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|
| | | | | | | | N_G | N_w | | | | | | | | |
| Sr smola | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SR1 2 | 100-150 μm / 1,5 mol/L HNO_3 | 1 | 4,4 | 0,45 | 10 | 2,8 | 19 | 10 | $\frac{17,41}{16,0-18,8}$ | 25,01 | $\frac{25,13}{25,0-25,3}$ | 0,9996 | 0,67 | 0,67 | 45 | 38,8 |
| SR4 1 | 100-150 μm / 1,5 mol/L HNO_3 | 0,28 | 4 | 0,2 | 10 | 0,5 | 4,4 | 5,7 | $\frac{5,6}{4,4-6,9}$ | 40,5 | $\frac{39,3}{38,0-40,7}$ | 0,9965 | 0,19 | 0,23 | 5 | 11,2 |
| SR5 1 | 50-100 μm / 1,5 mol/L HNO_3 | 1 | 4,4 | 0,2 | 10 | 2,8 | 25 | 24 | $\frac{20,4}{17,7-23,2}$ | 24,8 | $\frac{24,9}{24,6-25,1}$ | 0,999 | 0,67 | 0,66 | 46 | 39,7 |
| SR9 1 | 20-50 μm / 1,5 mol/L HNO_3 | 1 | 4,4 | 0,45 | 10 | 2,8 | 31 | 31 | $\frac{24,7}{21,4-27,9}$ | 24,3 | $\frac{24,4}{24,2-24,6}$ | 0,9992 | 0,65 | 0,64 | 49 | 40,7 |
| SuperLig 620 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ŠARŽA 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SL1a 1 | 35-74 μm / 1,5 mol/L HNO_3 | 0,1 | 1,25 | 0,2 | 10,1 | 0,16 | 21,6 | 17,9 | $\frac{19,9}{16,9-22,9}$ | 705 | $\frac{709}{700-718}$ | 0,9946 | 1,12 | 1,14 | 80 | 62,8 |
| SL1b 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 2 | 0,15 | 15 | 0,14 | 40 | 34 | $\frac{31,9}{18,7-45,1}$ | 1042 | $\frac{1064}{1033-1094}$ | 0,9823 | 2,34 | 2,2 | 105 | 94,8 |
| SL3b 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 2 | 0,15 | 1 | 0,14 | 61 | 43,5 | $\frac{59,6}{53,7-65,4}$ | 9534 | $\frac{9509}{9467-9551}$ | 0,9952 | 1,34 | 1,36 | 1090 | 934 |
| SL4b 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 2 | 0,15 | 10 | 0,14 | 24,3 | 19,8 | $\frac{21,4}{19,27-23,6}$ | 1259 | $\frac{1268}{1258-1278}$ | 0,9984 | 1,78 | 1,82 | 120 | 105,1 |

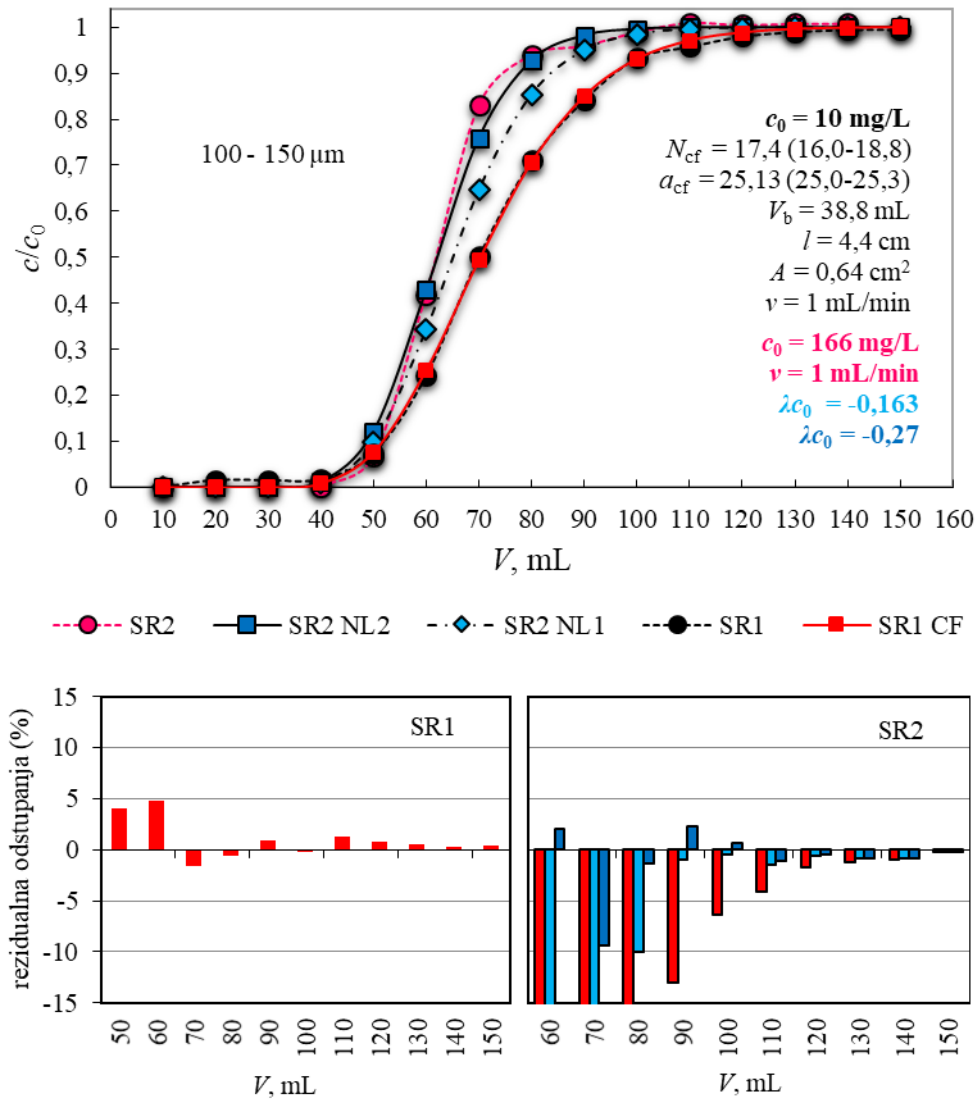
v (ml/min) = brzina protoka, h (cm) = visina kolone, r (cm) = polumjer kolone, X (ml) = volumen kolone, N = visina teorijskog tavana, a = faktor zadržavanja, $m \text{Sr}^{2+}_{exp}$ (mg) = masa vezanog Sr dobivena zbrajanjem količine vezanog stroncija u svakoj frakciji, $m \text{Sr}^{2+}_{teor}$ (mg) = masa vezanog Sr dobivena računanjem površine, kako je prikazano u Prilogu na **Slici 88**, $V_{b \text{ exp}}$ je određen eksperimentalno kada je $c/c_0 = 0,05$, $V_{b \text{ rač}}$ izračunat pomoću relacije $V_b = A \cdot l \cdot k \cdot \left[1 + (4/N) \cdot (1 - \sqrt{N/2}) \right]$ [42].

Tablica 5. (nastavak I) Podaci o eksperimentalnim uvjetima i dimenzijama kolone punjene Sr smolom različitih dimenzija čestica (100-150 μm , 50-100, 20-50 μm) i SuperLig 620 (35-74 μm , dvije šarže s različitim kapacitetom), parametri kolone, broj teorijskih tavana, N te faktor zadržavanja, a , dobiveni iz eksperimentalnih podataka te izračunatih iz modela, dobivenih pomoću *Curve fitting tool* (CF tool) opcije. Eksperimentalno i teorijski određene mase stroncija vezanog na kolonu i volumeni prodora.

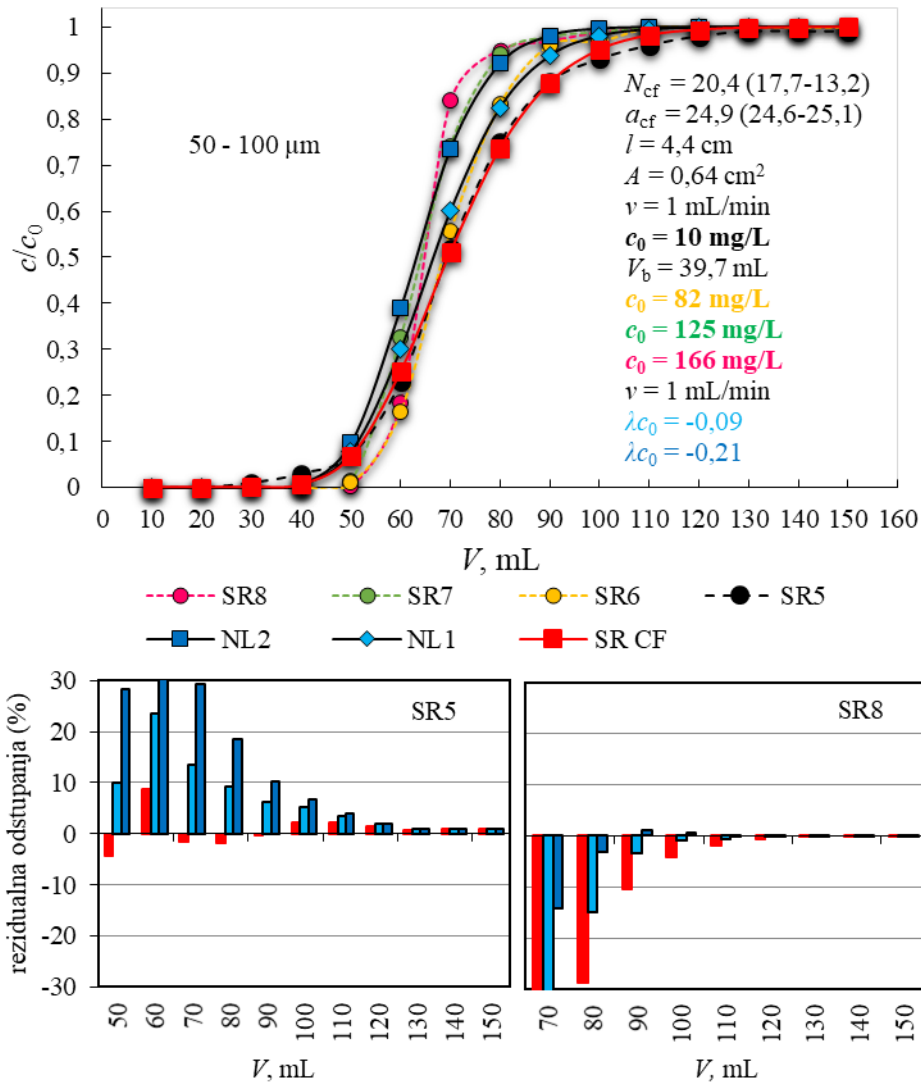
| OZNAKA/ brzina protoka | sustav čvrsto/tekuće | m (smole), g | h , cm | r , cm | $c_0 \text{ Sr}^{2+}$, mg/L | V_k , ml | N_{exp} | | $N_{cf\ tool}$ | a_{exp} | $a_{cf\ tool}$ | R^2 | m Sr^{2+}_{exp} , mg | m Sr^{2+}_{teor} , mg | $V_{b\ exp}$, mL | $V_{b\ rač}$, mL |
|------------------------------|---|----------------------|-------------|----------|---------------------------------|---------------|-----------|-------|--------------------|-----------|-------------------|--------|------------------------------------|--|----------------------|----------------------|
| | | | | | | | N_G | N_w | | | | | | | | |
| SL+K 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 2 | 0,15 | 12 | 0,14 | 19,0 | 16 | 20,13 17,6-22,7 | 750 | 745 737-753 | 0,9988 | 1,17 | 1,26 | 74 | 59,5 |
| SL5b 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 2 | 0,15 | 10 | 0,14 | 13,9 | 15,6 | 13,4 10,7-16,1 | 1268 | 1262 1237-1287 | 0,9957 | 1,82 | 1,82 | 127 | 95,5 |
| V1V 10 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,5 | 1,7 | 0,45 | 0,5 | 0,36 | 377 | 250 | 364 312-416 | 5105 | 5119 5105-5133 | 0,9960 | 2,71 | 2,76 | 5090 | 4769 |
| V2V 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,5 | 1,7 | 0,45 | 0,5 | 0,36 | 30,4 | 24,1 | 29,6 23,9-35,3 | 2472 | 2508 2479-2537 | 0,9973 | 1,29 | 1,35 | 1985 | 1660 |
| ŠARŽA 2 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| SL1s 5 | 35-74 μm / 0,5 M HNO_3 | 0,2 | 0,6 | 0,45 | 56 | 0,38 | 6,8 | 7,2 | 6,5 5,8-7,2 | 956 | 974 963-985 | 0,9912 | 3,77 | 4,00 | 224 | 182,4 |
| SL2s 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 0,6 | 0,45 | 56 | 0,38 | 18,3 | 12,1 | 17,2 15,3-19,3 | 238 | 241 238-243 | 0,9989 | 4,19 | 4,34 | 63 | 51,7 |
| SLjfv 2,5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,2 | 0,6 | 0,45 | 43 | 0,38 | 15,4 | 11,0 | 14,3 11,9-16,7 | 232 | 236 233-238 | 0,9948 | 4,00 | 4,04 | 58 | 49,0 |
| SL4s 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,1 | 0,3 | 0,45 | 57 | 0,19 | 2,2 | 2,7 | 2,12 2-2,3 | 242 | 242 238-246 | 0,9996 | 2,63 | 3,22 | 45 | 42,0 |
| SL5s 5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,1 | 0,3 | 0,45 | 57 | 0,19 | 3,5 | 4,4 | 3,3 2,6-4 | 243 | 243 234-253 | 0,992 | 2,82 | 3,08 | 19,3 | 28,4 |
| SL6s 2,5 | 35-74 μm / 0,5 mol/L HNO_3 | 0,1 | 0,3 | 0,45 | 57 | 0,19 | 3,8 | 4,1 | 3,2 2,7-3,6 | 183 | 186 182-190 | 0,9946 | 2,25 | 2,58 | 15,5 | 20,8 |

v (ml/min) = brzina protoka, h (cm) = visina kolone, r (cm) = polumjer kolone, X (ml) = volumen kolone, N = visina teorijskog tavana, a = faktor zadržavanja, $m \text{ Sr}^{2+}_{exp}$ (mg) = masa vezanog Sr dobivena zbrajanjem količine vezanog stroncija u svakoj frakciji, $m \text{ Sr}^{2+}_{teor}$ (mg) = masa vezanog Sr dobivena računanjem površine, kako je prikazano u Prilogu na **Slici 88**, $V_{b\ exp}$ je određen eksperimentalno kada je $c/c_0 = 0,05$, $V_{b\ rač}$ izračunat pomoću relacije $V_b = A \cdot l \cdot k \cdot \left[1 + (4/N) \cdot (1 - \sqrt{N/2}) \right]$ [42].

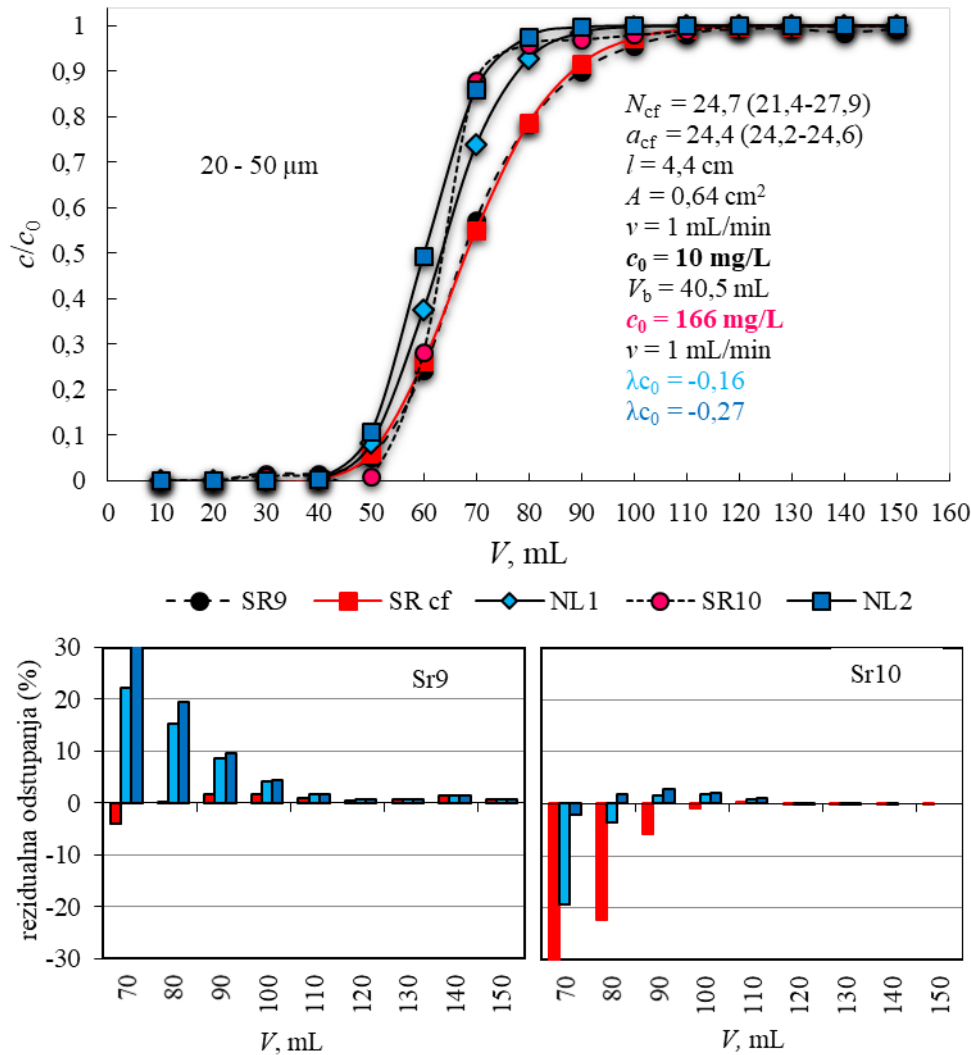
Najprije su provedena istraživanja na kolonama punjenim Sr smolom jer se Sr smola najčešće koristi za izolaciju Sr. Na **Slikama 26-28** prikazane su eksperimentalno određene i računate krivulje prodora s odstupanjima između računatih i eksperimentalno određenih vrijednosti omjera koncentracija. Varirane su koncentracije Sr u otopini i veličina čestica smole. Promjer kolone, protok i masa smole držani su konstantnim.



Slika 26. Eksperimentalno određene i izračunate krivulje prodora Sr na koloni punjenoj Sr smolom (100-150 μm). Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje SR1 i SR2, teorijske krivulje SR1 CF (131) za $\lambda c_0 = 0$, SR2 NL i SR2 NL2 za $\lambda c_0 = -0,163$ odnosno $\lambda c_0 = -0,27$. Rezidualna odstupanja teorijske od eksperimentalne krivulje SR1 (lijevo) za $\lambda c_0 = 0$, te SR2 (desno) za $\lambda c_0 = -0,163$ i $\lambda c_0 = -0,27$, za područje odstupanja manje od 15 %.



Slika 27. Eksperimentalno određene i izračunate krivulje prodora Sr na koloni punjenoj Sr smolom (50-100 μm). Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje SR5 - SR8, teorijske krivulje SR CF (131), za $\lambda_{c_0} = 0$, NL1 i NL2 za $\lambda_{c_0} = -0,09$ odnosno $\lambda_{c_0} = -0,21$. Rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za $\lambda_{c_0} = 0$, $\lambda_{c_0} = -0,09$ i $\lambda_{c_0} = -0,21$ za SR5 (lijevo) te SR8 (desno), za područje odstupanja manje od 30 %.

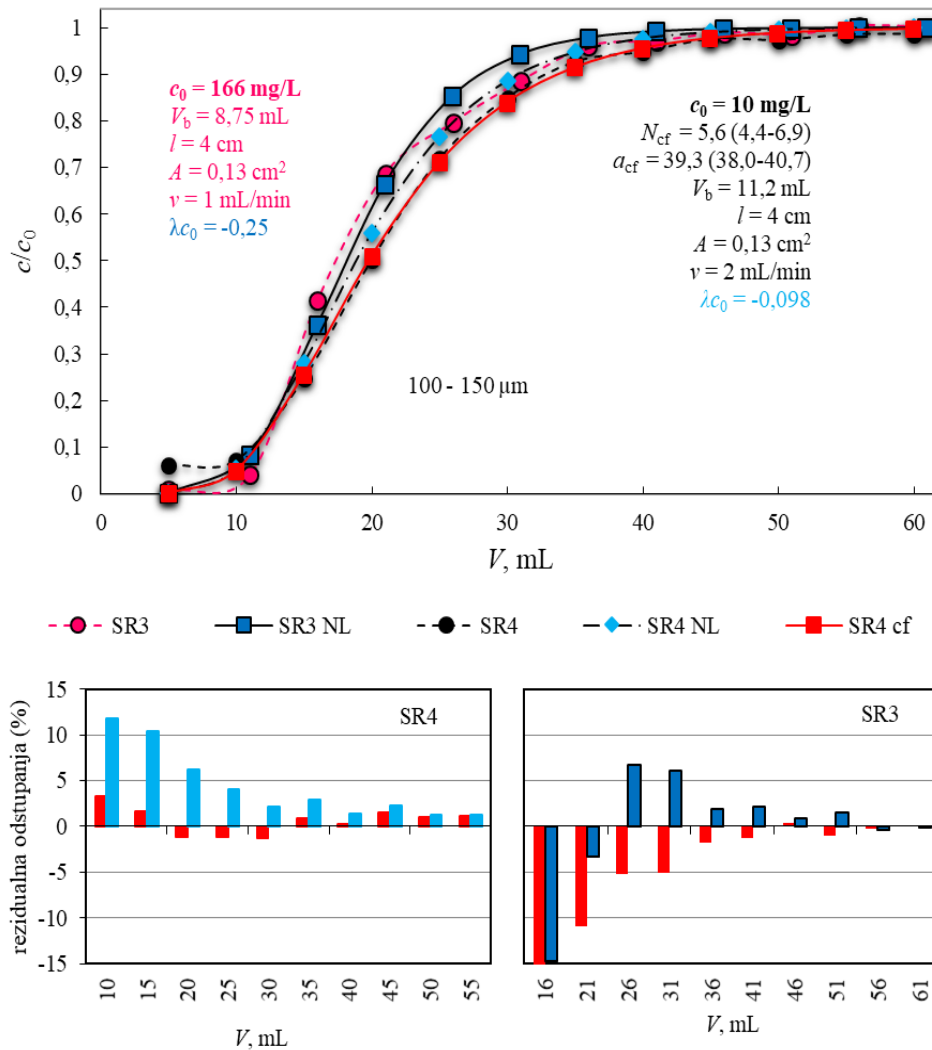


Slika 28. Eksperimentalno određene i izračunate krivulje prodora Sr na koloni punjenoj Sr smolom (20-50 μm). Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje SR9 i SR10, teorijske krivulje SR CF (131) za $\lambda_{c_0} = 0$, NL1 i NL2 za $\lambda_{c_0} = -0,09$ odnosno $\lambda_{c_0} = -0,21$. Rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja SR9 (lijevo) te SR10 (desno) za $\lambda_{c_0} = 0$, $\lambda_{c_0} = -0,16$ i $\lambda_{c_0} = -0,27$, za područje odstupanja manje od 30 %.

Najprije je snimljena krivulja prodora s najnižom koncentracijom stroncija za koju se pretpostavilo da zadovoljava uvjete linearnosti iz koje je određen broj teorijskih tavana i faktor kapaciteta. Pomoću tih parametara izračunate su krivulje prodora za linearnu izotermu. Iz dobivenih rezultata vidi se dobro slaganje eksperimentalnog i računatog profila prodora. Značajnija odstupanja vidljiva su u početnom dijelu krivulja te u blizini zasićenja. Razlog za neslaganje, uglavnom do točke prodora i blizu zasićenja može se pripisati nemogućnosti određivanja vrlo malih promjena koncentracije raspoloživom mjernom tehnikom. S druge strane, postoji i numerička pogreška kod računanja funkcije $erf(x)$ kako x raste ili opada

($x < -2$, $x > 2$). Razlika u gornjem dijelu krivulje kad je $c/c_0 > 0,5$ također bi mogla nastati u slučaju kad nisu zadovoljeni uvjeti linearnosti tj. kada bi u pitanju bilo pozitivno odstupanje od linearnih uvjeta (tzv. anti-Langmuir-ova izoterma). Međutim, pokazano je da izoterma za Sr ima konveksni Langmuirov oblik ($K_2 < 0$) s linearnim dijelom u rasponu 0 – 80 mg/L [42] što znači da to nije uzrok odstupanja. Prema tome, nelinearni učinak može se očekivati iznad navedene koncentracije. To su pokazali i rezultati određivanja s višim koncentracijama Sr. Treba napomenuti da se izoterma (odnosno konstante K_1 i K_2) određena statičkom metodom ne može direktno upotrijebiti za simulaciju krivulje prodora, ali ipak daje uvid u vrstu izoterme. Da bi se eksperimentalno određeni parametri mogli upotrijebiti bilo bi potrebno odrediti izotermu na koloni što je dosta komplicirano. Stoga je za simulaciju profila prodora korišten faktor zadržavanja kao linearni izraz izoterme, dok se nelinearni član pretpostavio kao postotno odstupanje. Općenito govoreći, eksperimentalni rezultati za linearne uvjete slijede dobro poznate činjenice, tj. broj teoretskih tavana se povećava sa smanjenjem veličine čestica smole. Iz dobivenog rezultata također proizlazi da su pripremljene Sr kolone karakterizirane niskom učinkovitošću ($N < 35$) i da razlika između stupnja učinkovitosti nije toliko značajna kao što smo očekivali u odnosu na Horwitz-ove rezultate za različite veličine čestica (19 i 93 za čestice 100-150 i 50-100 μm) [10]. Treba napomenuti da učinkovitost kolone ovisi o postupku pripreme i teško je dobiti dvije kolone s identičnom učinkovitošću koristeći navedene materijale. Struktura kolone odnosno njena poroznost (ε) vrlo je važan faktor koji utječe na faktor kapaciteta kao što proizlazi iz relacije (46) u literaturnom pregledu gdje je $V_s/V_m = (1 - \varepsilon)/\varepsilon$ odnosno $K_D/a = \varepsilon/(1 - \varepsilon)$. Dobiveni rezultati za a pokazali su da se on ne mijenja značajno, što bi značilo da je i poroznost ista za ispitivane kolone. Međutim, povećanje koncentracije Sr uzrokuje pojavu nelinearnih učinaka sorpcije ne samo iznad raspona koncentracija dobivenih u statičkom eksperimentu, jer su rezultati pokazali da je nelinearni efekt prisutan u koncentraciji od 80 mg/L. Usporedba oblika profila prodora na **Slici 27** za koncentracije u rasponu od 10 do 166 mg/L to jasno pokazuje. Kao što je spomenuto za koncentraciju od 10 mg/L izračunati profili za linearni slučaj i eksperimentalno utvrđeni za istu koncentraciju se podudaraju dok drugi eksperimentalni profili pokazuje neslaganje u odnosu na linearni model. S druge strane, izračunati profili za paraboličku izotermu s pretpostavljenim postotnim odstupanjem bolje se slažu s eksperimentalnim. Rezultati pokazuju da negativno odstupanje od linearnosti pomiče izračunati profil prodora prema eksperimentalnom profilu. U pojedinim slučajevima postignuta je zadovoljavajuća podudarnost. Međutim, za pojedine slučajeve postoji značajno odstupanje između eksperimentalnog i izračunatog profila prodora

za nelinearne uvjete. To se može djelomično objasniti ograničenjem modela koje proizlazi iz pojednostavnjenja koje je napravljeno. Naime, pretpostavka da je $\lambda c_0 \ll 1$ kao prvo dovodi u pitanje zakon o očuvanju mase, kako je pokazno u literaturi [56,133]. U slučaju da se model upotrijebi za izrazito nelinearan efekt dobit će se podcijenjena odnosno precijenjena količina vezanog analita što su računali Golshan-Shirazi i Guiochon [192] (za eluiranje) tj. profili prodora odstupat će značajno od realnih. S druge strane rezultira rješenjem iz kojeg proizlazi da je nelinearni efekt izoterme suprotstavljen učinkovitosti kolone i koncentracijski ovisan, $\alpha = \lambda U c_0 / 2 E_c$, tako da je moguće da učinkovitost kolone opada, nelinearni član izoterme raste, a profil prodora ostaje nepromijenjen, što ne odgovara stvarnoj fizikalnoj slici. Potrebno je napomenuti da se parabolična izoterma može primijeniti samo u ograničenom opsegu koncentracija jer matematički omogućava stalno vezanje analita bez obzira na konačan kapacitet sorbensa što naravno nije moguće. Kao što je spomenuto u literaturnom pregledu, ravnotežno disperzijski model pretpostavlja da su pokretna i nepokretna faza stalno u ravnoteži te da je doprinos svih ostalih efekata (nelinearnih i neravnotežnih) spojen u prividan koeficijent aksijalne disperzije koji je koncentracijski ovisan za nelinearne uvjete (za razliku od linearnih) pa nije moguće točno odrediti koliki je doprinos kojeg procesa pojedinom efektu. To se može najbolje vidjeti iz rezultata prikazanih na **Slici 29** gdje su prikazani rezultati eksperimentalno dobivenih i računatih profila prodora za različite koncentracije Sr i promjenu protoka. U odnosu na prethodne eksperimente smanjen je, također, promjer kolone i masa smole. Parametri N i a izračunati su iz krivulje za brzinu protoka 2 mL/min i 10 mg/L koncentracije stroncija te su upotrijebljeni za račun profila prodora za koncentraciju od 166 mg/mL i protok od 1 mL/min.

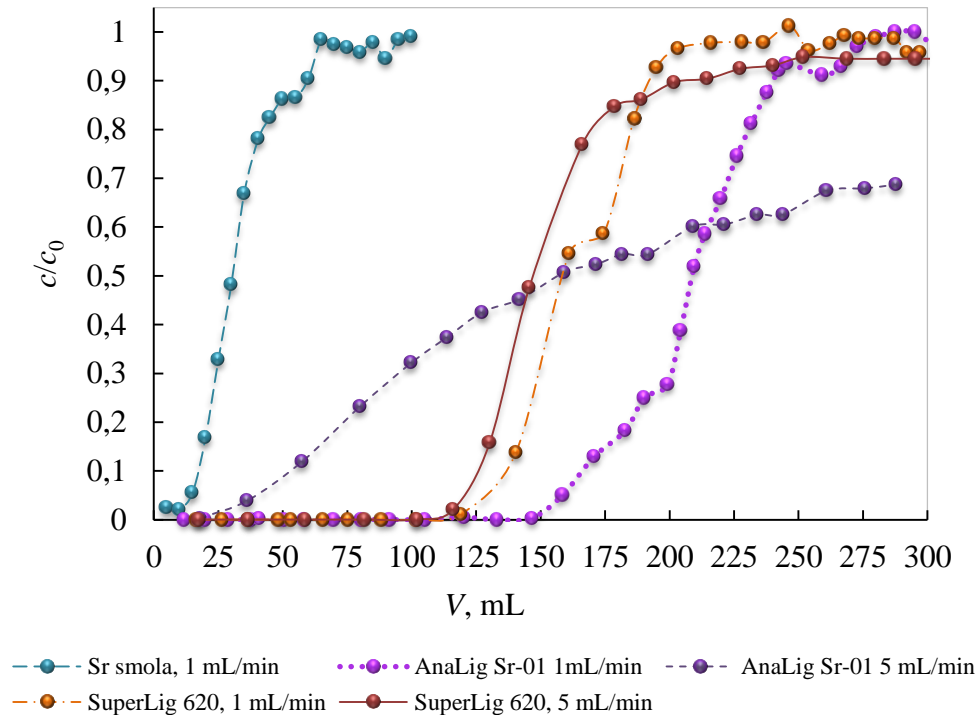


Slika 29. Eksperimentalno određene i izračunate krivulje prodora Sr na koloni punjenoj Sr smolom (100-150 μm). Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje SR3 i SR4, Teorijske krivulje SR CF (131) za $\lambda c_0 = 0$, NL1 i NL2 za $\lambda c_0 = -0,098$ odnosno $\lambda c_0 = -0,25$. Rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja SR3 (lijevo) te SR4 (desno) za $\lambda c_0 = 0$, $\lambda c_0 = -0,098$ i $\lambda = -0,25$, za područje odstupanja manje od 15 %.

Kao što se može primjetiti (**Slika 29.**, **Tablica 5**.) smanjenje mase smole rezultiralo je smanjenjem učinkovitosti kolone sa 17 na 5 tavana za istu veličinu čestica, a najbolja podudarnost dobivena je za najveće odstupanje od linearnosti kao i u prethodnim slučajevima. S obzirom da je λc_0 vrlo sličan u oba slučaja (0,25 i 0,27), a očekivalo bi se da je veći zbog manje količine smole i iste koncentracije tj. nelinearni efekt bi trebao biti izraženiji, vidljivo je da nije moguće procijeniti pojedinačni doprinos. Naime, kako se je smanjila brzina protoka s 2 mL/min na 1 mL/min to bi značilo da se povećala učinkovitost $N=ul/2E$, uz nepromijenjenu duljinu kolone i konstantan disperzijski koeficijent. Također je potrebno primjetiti da se i

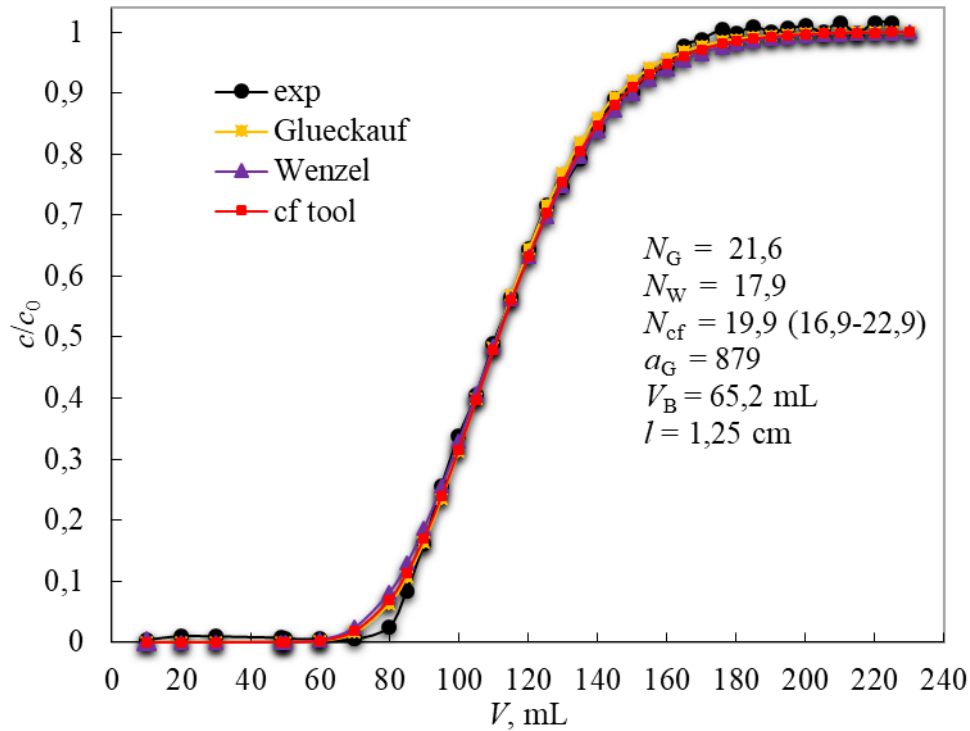
faktori kapaciteta razlikuju na što je prethodno skrenuta pažnja. S druge strane, izračunati volumeni prodora manji su od eksperimentalno određenih što znači da u praksi neće doći do prodora kolone ako se uzme izračunati volumen. Potrebno je napomenuti da odstupanja nisu velika osim za mali broj tavana odnosno malu učinkovitost kolone, što je u skladu s teorijom. Naime, relacija $V_b = A \cdot l \cdot k \cdot \left[1 + (4/N) \cdot \left(1 - \sqrt{N/2}\right)\right]$ vrijedi za $N > 8$ zbog toga što je izvedena iz relacije (63) bez zadnjeg člana o čemu je pisano u Literaturnom pregledu [42]. Kako namjera ovog dijela ispitivanja nije bila utvrditi točan doprinos nelinearnosti izoterme ukupnoj disperziji, niti vrednovati adekvatnost nelinearnog modela za točnu simulacija fizikalnog stanja kolone za dane uvjete, već utvrditi u kojoj mjeri promjena koncentracije može utjecati na učinkovitost izolacije Sr u prethodno spomenutom smislu, načelno se može reći da će rad u uvjetima zasićenja Sr kolone dovesti do pogreške u određivanju, kada se radi o uzorcima s visokim sadržajem stabilnog Sr. Naime, ako se usporede izračunate i eksperimentalno određene mase Sr vezane na kolonu, vidi se podudaranje u linearnim uvjetima, ali i kod nelinearnih uvjeta. Usporede li se mase za linearne i nelinearne uvjete dobiva se razlika veća od 15 % i 18 % (zanemarujući diskrepancu prema Golshan Shirazi i Guiochon-u) u slučaju uvjeta prikazanih na **Slici 26** i **29**. Naime, na tim slikama korištene su čestice iste veličine, ali su dimenzije kolone različite. Za dimenzije kolone na **Slici 26** i masu smole od 1 g dobiva se da je izračunata masa za nelinearnu izotermu 9,51 mg Sr (iz 166 mg/mL otopine Sr), a eksperimentalno je određeno 9,61 mg dok za linearnu izlazi 11,09 mg (vidi **Tablicu 5.**). Za dimenzije na kolone na **Slici 29** izlazi 2,82 mg i 2,86 mg za nelinearni model, a za linearni 3,33 mg. Ako se stave u odnos mase korištene smole (1 g i 0,28 g) i izračunate mase vezanog Sr za nelinearni model (9,51 mg i 2,82 mg) dobiva se gotovo identičan omjer 3,32 (za eksperimentalno određene 3,36). Omjer broja tavana iznosi 3,8. Eksperimenti su također pokazali da je volumen prodora relativno neosjetljiv na promjenu koncentracije stoga se može pretpostaviti da će korištenje pristupa vezanja do prodora izbjeći mogućnost pogreške koja bi se mogla dogoditi prema dobivenim rezultatima u slučaju visokog opterećenja kolone. Ako bi se parametri za krivulju prodora na **Slici 29** koristili za procjenu dimenzija drugih kolona, tada bi se dobilo linearnim prijenosom da bi kolona promjera 0,9 cm (sa **Slike 26.**) s 1 g smole imala 18 tavana, a volumen prodora bio bi na 72 mL prema izračunu iz navedene relacije za V_b , što je gotovo dvostruko više od stvarne vrijednosti, a razlog je gotovo dvostruko veći a dobiven za kolonu manjeg promjera. Kako parametar a ovisi o poroznosti uz pretpostavku konstantnog K_D , vidljivo je da nije moguće jednostavno napraviti prijenos. U kontekstu moguće pogreške u ovom slučaju ona je gotovo jednaka onoj koja bi se dobila da smo računali s linearnom

izotermom u uvjetima visokog opterećenja kolone. Nadalje, rezultati su pokazali da je prodor kolone relativno brz pa proizlazi da Sr smola ne dopušta propuštanje većeg volumena kroz kolonu. Potrebno je napomenuti da su u slučaju detekcije na koloni dimenzije određene konstrukcijom instrumenta za detekciju, bilo da se radi o *on-line* ili *off-line* detekciji (visinom PMT cijevi odnosno dimenzijama scintilacijskih bočica). U ovom slučaju ne mogu biti više od 5 cm i promjera većeg od 1 cm ako se želi učinkovita detekcija, ali o tome će biti riječi kasnije. To znači da masa Sr smole ne može biti značajnije veća od 1 g pa prema tome ni volumen uzorka (jednak volumenu prodora) značajnije veći od ovdje određenog. Stoga je mogućnost njene upotrebe za direktno vezanje iz tekućih uzoraka ograničena, posebice ako se radi o određivanju niskih aktivnosti. Kod visokoaktivnih uzoraka to neće biti ograničenje jer nije potreban veliki volumen uzorka za analizu da bi se osigurala aktivnost dovoljna za kvantitativno određivanje. S obzirom da su rezultati određivanja koeficijenta distribucije pokazali da SL i AL znatno jače vežu Sr iz puno razređenijih kiselih otopina (ovdje anion kiseline ne igra ulogu u jačini vezanja) postavilo se pitanje do koje je mjere moguće povećati volumen uzorka da bi se Sr potpuno vezao na kolonu. Stoga su najprije napravljena preliminarna ispitivanja sa oba sorbensa iz kojih je proizašlo da je AL vrlo osjetljiv na promjene protoka te da povećanjem brzine protoka dolazi do brzog prodora na koloni kao što se može vidjeti iz eksperimentalnih podataka prikazanih na **Slici 30**.



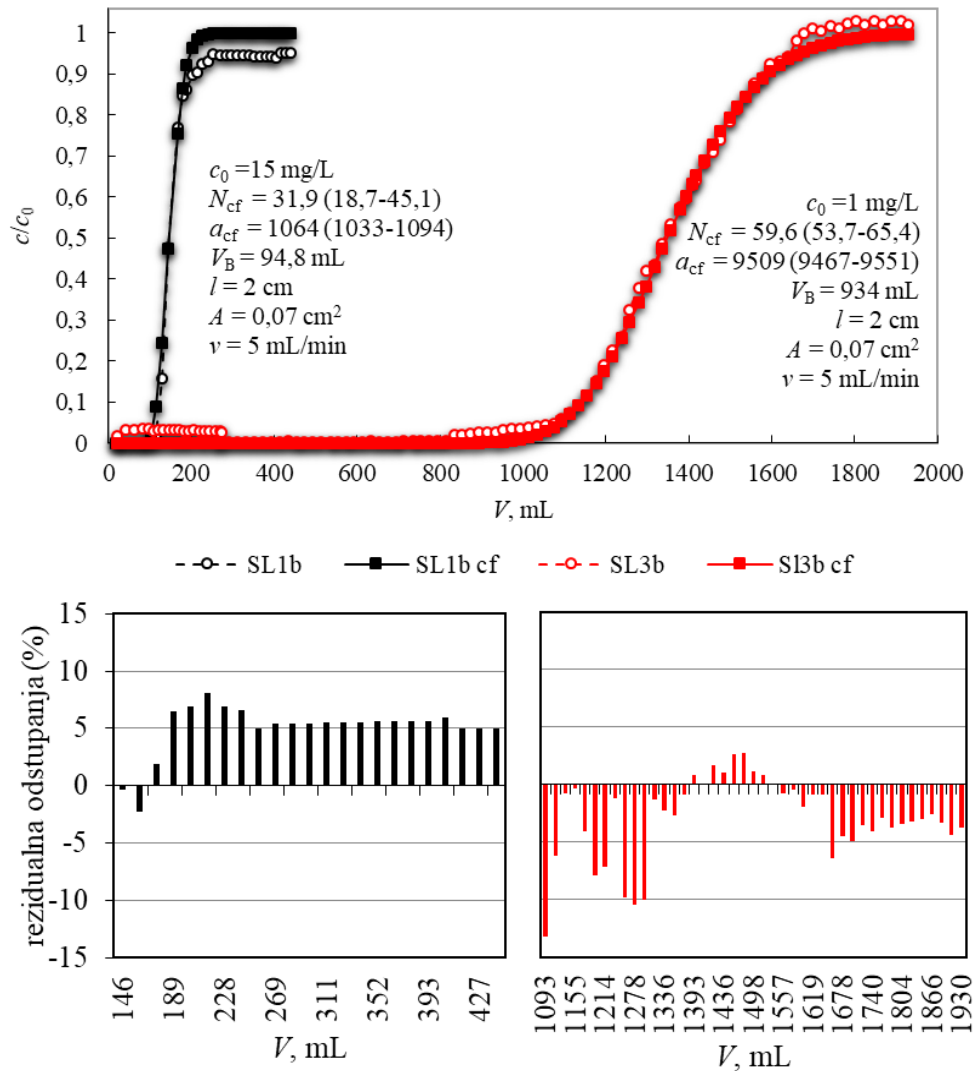
Slika 30. Usporedba krivulja prodora na Sr smoli ($m = 0,28$ g), AnaLig Sr-01 ($m = 0,2$ g) i SuperLig 620 ($m = 0,2$ g). Početna koncentracija Sr u otopini, c_0 (Sr) = 10 mg/L.

Za razliku od AL, SL nije pokazao takvu osjetljivost, a s obzirom da je kod razvoja brzih metoda bitno skratiti vrijeme određivanja, ispitivanja su nastavljena sa SL. Provedena su na isti način kao i za Sr smolu, a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 5** i na **Slikama 31-35**. Ono što je iz rezultata odmah uočljivo je bitno povećanje volumena prodora za puno manju količinu smole te u većini slučajeva dobro slaganje eksperimentalnih i računatih profila prodora, pri čemu su odstupanja u većini slučajeva manja od 5 %, izuzev početnog i konačnog dijela krivulje, kao i kod Sr smole. Razlog za to je prethodno naveden, a kao što se vidi u blizini zasićenja ponašanje je slično ponašanju na Sr smoli. Kao i kod Sr smole, ovaj efekt se ne može pripisati pozitivnom članu u paraboličnoj izoterma s obzirom da je statički određena izoterma konveksna te da je odnos koncentracija u sorbentu i otopini linearan u ispitivanom području kao što se može vidjeti iz **Slike 36**.



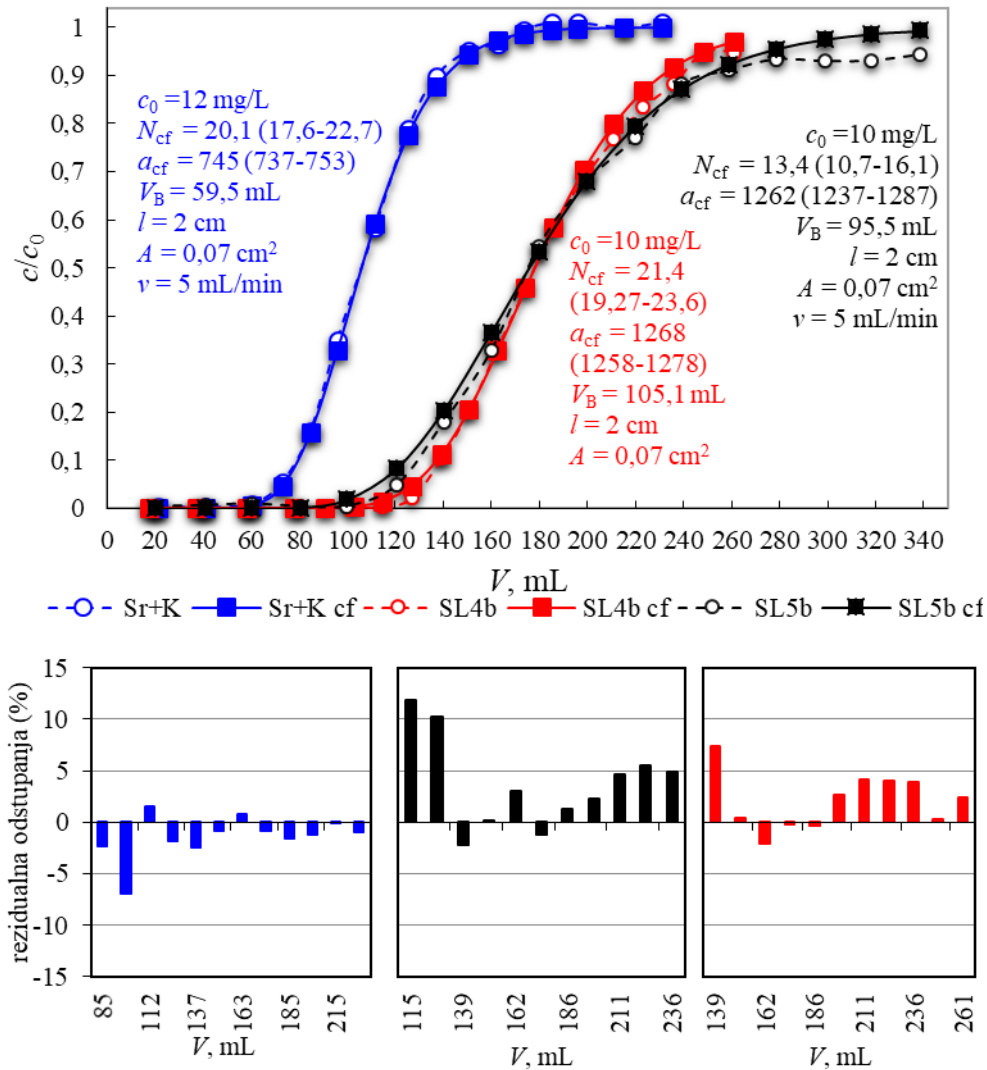
Slika 31. Teorijski i eksperimentalno dobivena krivulja prodora stroncija (SL1a) na koloni iz 1,5 M HNO₃, c_0 (Sr) = 10,1 mg/L. Slika je povezana s podacima u Tablici 5. Teorijske krivulje računane su prema relacijama: Glueckauf (133), Wenzel (134). Krivulja dobivena korištenjem Curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64).

Izračunati broj teorijskih tavana također ukazuje na nisku učinkovitost kolona kao i kod Sr smole, a njihov broj računat je prema relacijama (133) i (134) te također slijedi isti trend. Međutim, za razliku od Sr smole, iz rezultata se može uočiti da su učinkovitost kolona i faktor kapaciteta ovisni o koncentraciji Sr u otopini. Pogotovo se to odnosi na faktor kapaciteta koji jako opada s porastom koncentracije stroncija što se najbolje može vidjeti iz **Slike 32**.

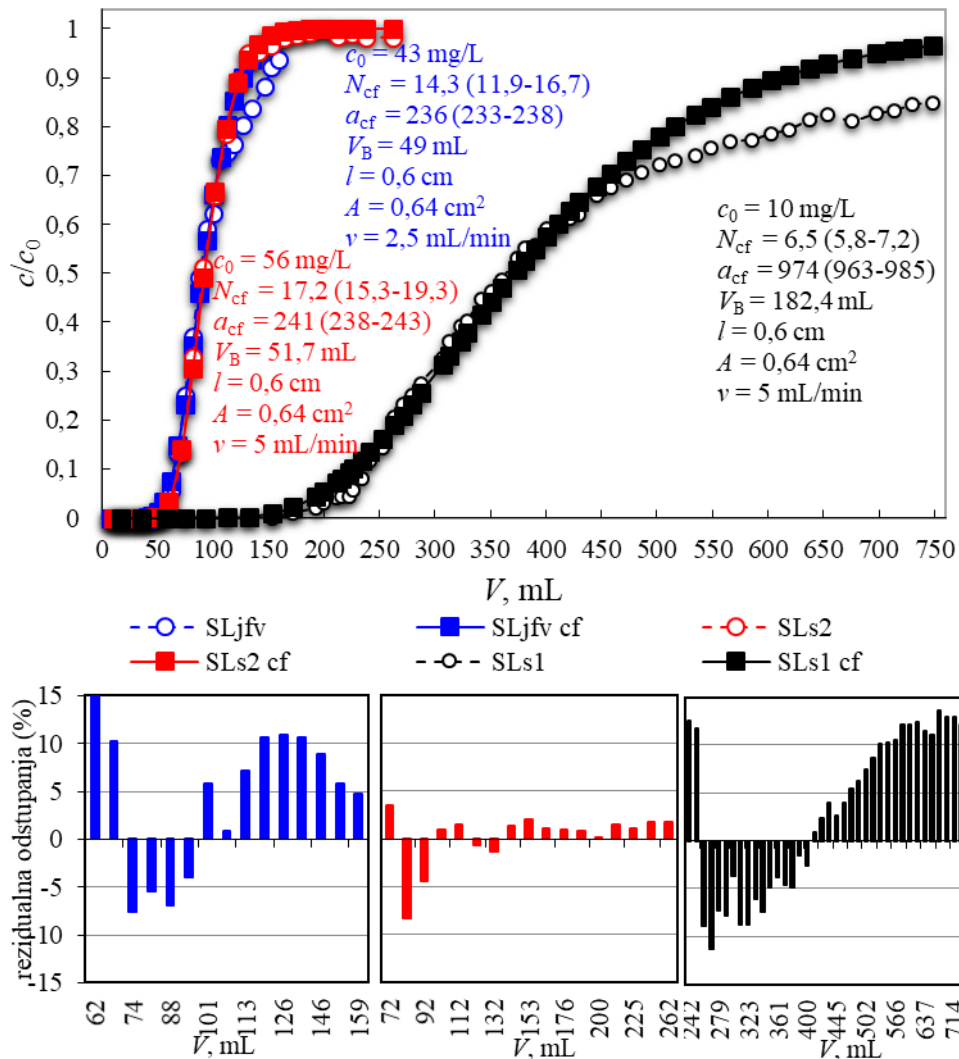


Slika 32. Teorijski i eksperimentalno dobivene krivulje prodora stroncija na koloni iz 0,5 mol/L HNO_3 . Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalno dobivene krivulje SL1b i SL2b. Teorijske krivulje (SL1b cf i SL3b cf) dobivene su korištenjem curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64). Ispod krivulja prikazana su rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za područje odstupanja manje od 15 %.

Pri tome nije uočen nelinearni efekt izoterme jer korištenje nelinearnog člana u računanju profila prodora dovodi do većih odstupanja u odnosu na linearni. To vrijedi za čitavo ispitivano koncentracijsko područje. Iz rezultata na **Slici 32** proizlazi da se faktor kapaciteta i volumen prodora smanjuju gotovo proporcionalno porastu koncentracije Sr u otopini. Potrebno je primijetiti da brzina protoka (linearna brzina je 71,4 cm/min) ne igra ulogu u tome jer za koncentraciju od 1 mg/L volumen prodora iznosi 930 mL a za 15 mg/L 94 mL. Dodatno, postoji i utjecaj drugih kationa što se može vidjeti iz rezultata na **Slici 33** gdje se vidi dodatno smanjenje faktora kapaciteta zbog prisutnosti K u otopini. Utjecaj prisutnosti drugih (kat)iona u kombinaciji s porastom koncentracije Sr još je bolje vidljiv iz rezultata prikazanih na **Slici 34**.

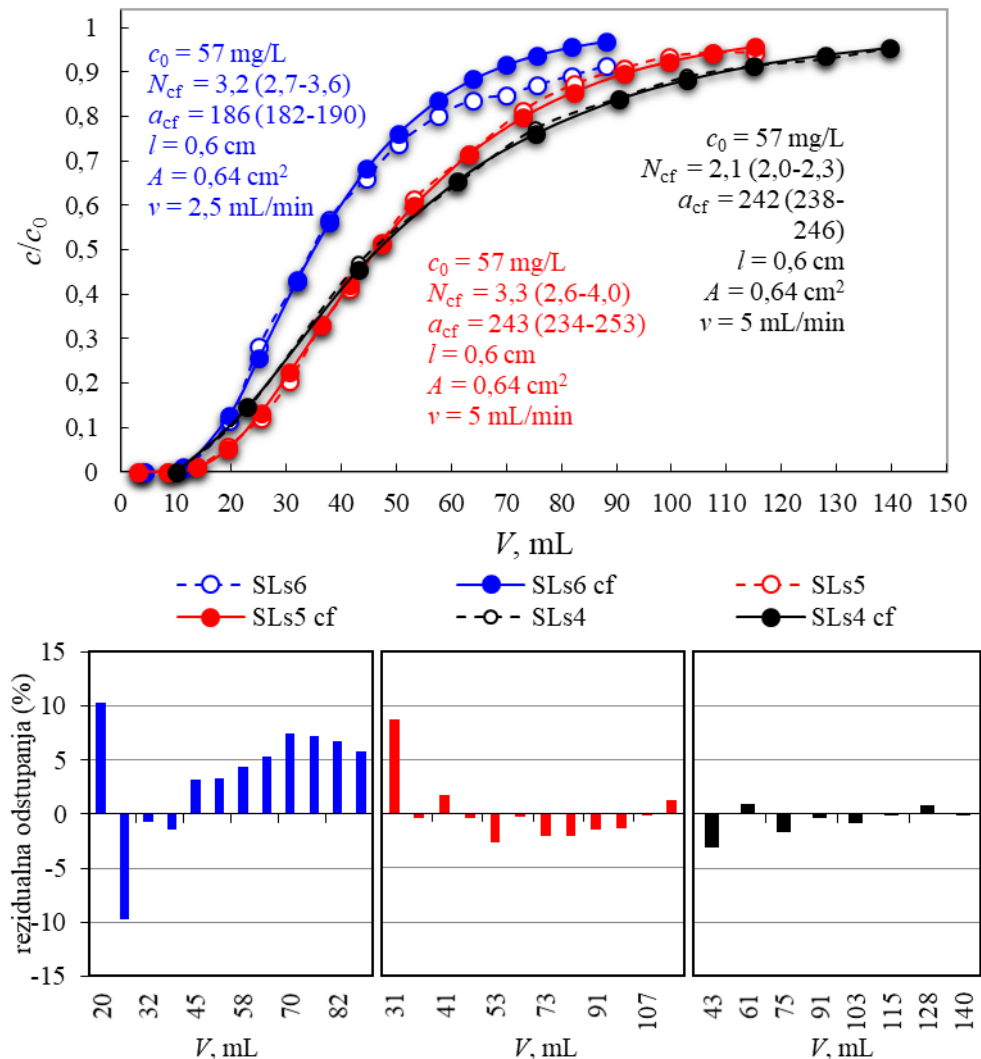


Slika 33. Teorijski i eksperimentalno dobivene krivulje prodora stroncija na koloni iz 0,5 mol/L HNO_3 uz prisutnost kalija Sr+K (plavo) i bez prisutnosti kalija SL4b (crveno) i SL5b (crno). Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Teorijske krivulje (Sr+K cf, SL4b cf i SL5b cf) dobivene su korištenjem curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64). Ispod krivulja prikazana su rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za područje odstupanja manje od 15 %.



Slika 34. Teorijski i eksperimentalno dobivene krivulje prodora stroncija iz 0,5 mol/L HNO₃ na 0,2g SL. Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje Sr u deioniziranoj vodi SLs1 i SLs2 (crno, crveno) te u riječnoj vodi SLjfv(plavo). Teorijske krivulje dobivene su korištenjem curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64). Ispod krivulja prikazana su rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za područje odstupanja manje od 15 %.

Ovdje su ispitivanja provedena s deioniziranom vodom i prirodnom vodom (rijeka Sava), a rezultat je dodatno smanjenje faktora kapaciteta. U eksperimentu je povećan promjer kolone tako da je smanjena linearna brzina protoka što nije rezultiralo povećanjem učinkovitosti kolone nego obrnuto. Uz utjecaj koncentracije na faktor kapaciteta utječe i višestruko korištenje sorbensa. Na **Slici 35** prikazani su profili prodora kolone gdje je isti sorbens korišten tri puta za sorpciju.



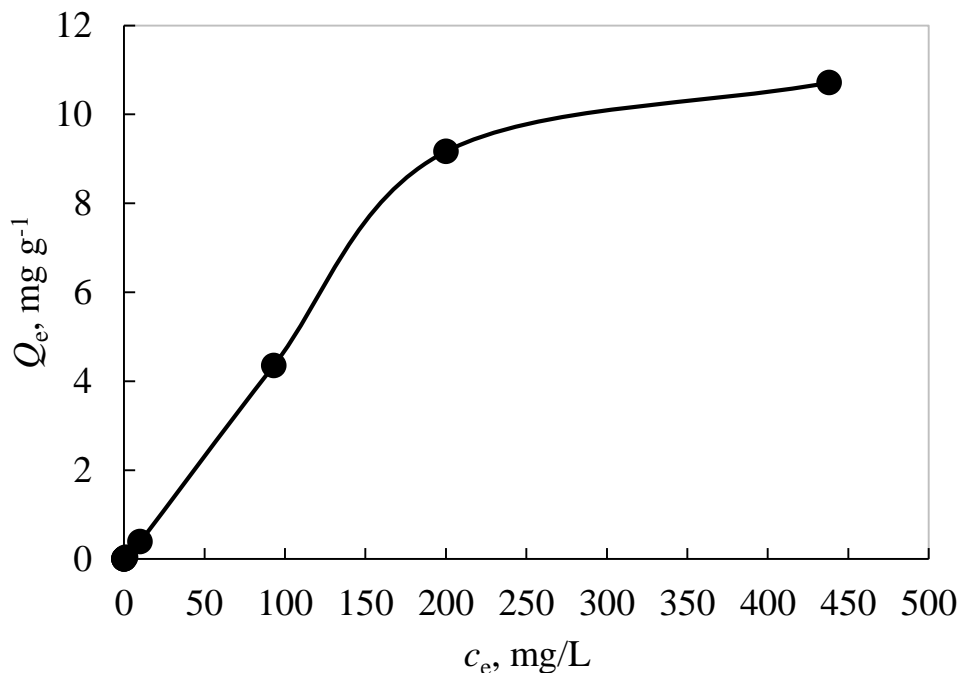
Slika 35. Teorijski i eksperimentalno dobivene krivulje prodora stroncija iz 0,5 mol/L HNO₃ na 0,1 g SL. Slika je povezana s podacima u **Tablici 5**. Eksperimentalne krivulje dobivene trostrukim korištenjem SL (SL4s, SL5s, SL6s). Teorijske krivulje dobivene su korištenjem curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64). Ispod krivulja prikazana su rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za područje odstupanja manje od 15 %.

Kao što se može vidjeti nakon trećeg korištenja smanjen je faktor kapaciteta iako je brzina protoka bila dvostruko manja. Što je razlog za ovakvo ponašanje vrlo je teško ustanoviti bez dubljeg uvida u mehanizam vezanja. Stoga jedino što se na temelju ovih rezultata može pretpostaviti je da je kolona za svaki korak u drugačijem „ravnotežnom“ stanju. Naime, jedino što je na neki način konstantno je masa vezanog stroncija po gramu sorbensa i ta masa odgovara deklariranom kapacitetu s tim da kapacitet ovisi o šarži iz koje je dobiven. Tako je kapacitet sorbensa za krivulje prikazane na **Slici 35** dvostruko veći od kapaciteta za krivulje na **Slici 33**.

Uspoređujući profile prodora SL1b i SL1s, vidljivo je kako se volumen prodora i masa vezanog Sr dvostruko razlikuju, koliko i deklarirani kapaciteti (~ 10 mg Sr/g i ~ 20 mg Sr/g).

Ako se pogledaju rezultati za izračunatu i eksperimentalno određenu masu vezanog Sr po gramu sorbensa uočava se kao da kolona teži potpunom zasićenju što je logično s obzirom na visok K_D . Promjena faktora kapaciteta bi se mogla povezati s promjenom poroznosti kolone jer je primijećeno da rast pH otopine povećava otpor protjecanju što znači da se poroznost smanjuje. Snižanjem pH taj otpor slabi, odnosno poroznost se povećava. Međutim, u kojoj mjeri to utječe na promjenu faktora kapaciteta teško je zaključiti iz dobivenih rezultata. Izračunati i eksperimentalno određeni profili prodora dobro se poklapaju tako da se može zaključiti da linearni model zadovoljavajuće opisuje eksperiment. Međutim, kao i kod Sr smole jednostavan linearni transfer mjerila kod predimenzioniranja kolone nije moguć. Kao i u slučaju Sr smole, izračunati volumeni prodora su nešto niži od eksperimentalno određenih. U slučaju $N < 4,5$, vidljivo je veće odstupanje izračunatog od eksperimentalno određenog volumne prodora što je u skladu s teorijom [42].

Na **Slici 36** prikazana je adsorpcijska izoterma Sr na SL iz 0,5 mol/L HNO_3 . Iz rezultata je vidljivo kako je izoterma linearna u području do 150 mg/L, a maksimalan kapacitet smole oko 11 mg/g smole, što je u skladu s certifikatom koji je došao uz materijal (13 mmol/g, odnosno 11,4mg/g).



Slika 36. Adsorpcijska izoterma Sr na SL iz 0,5 mol/L HNO_3 .

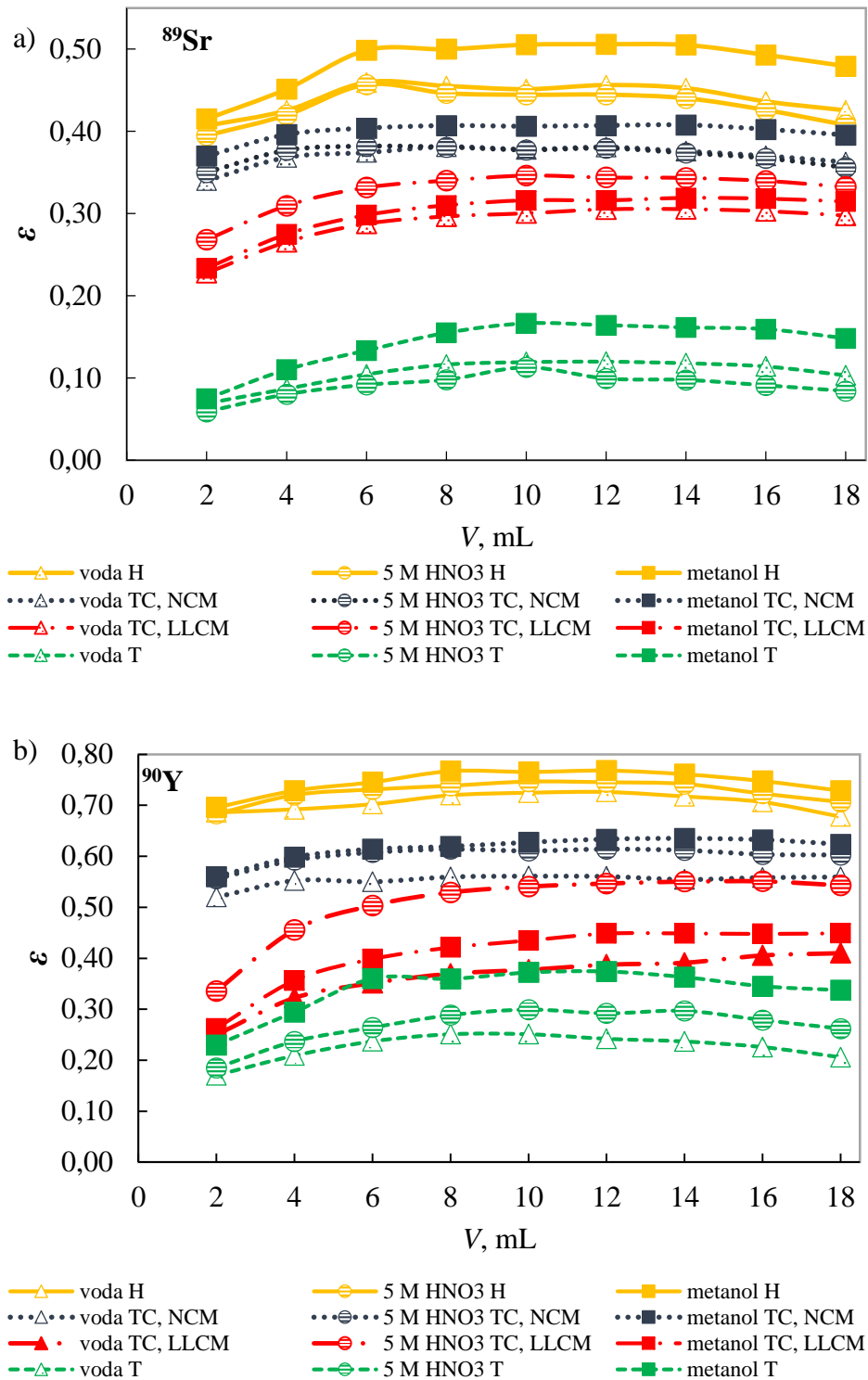
4.2. UVJETI DETEKCIJE ^{89}Sr I ^{90}Sr / ^{90}Y ČERENKOVLJEVIM BROJENJEM

Tehnika mjerenja beta emitera kakvi su izotopi stroncija koja se temelji na Čerenkovljevom efektu igra važnu ulogu u mjerenju njihovih aktivnosti budući da djeluje kao prirodna diskriminacija za alfa čestice i niskoenergetske beta čestice iz razloga objašnjenih ranije. Kod mjerenja aktivnosti učinkovitost detekcije je glavni parametar za određivanje granica detekcije i određivanje koncentracije aktivnosti radionuklida u uzorku. Učinkovitost detekcije ovisi s jedne strane o energiji i fizikalnim osobinama interakcija beta čestica s medijem tj. učinkovitosti proizvodnje fotona u UV-VIS dijelu spektra te učinkovitosti raspoloživog detektorskog sustava s druge strane, koji se može sastojati od jedne, dvije ili tri fotomultiplikacijske cijevi (PMT) kao što je opisno u Literaturnom pregledu. Obično se za određivanje učinkovitosti detekcije koriste standardni referentni izotopi poznate aktivnosti, a učinkovitost se određuje kao relativan odnos izmjerene i standardne aktivnosti. Postoji, također, računski metoda koju su razvili Grau Carles i Grau Malonda [193], za instrumente s dvije PMT u koincidenciji, a temelji se na pretpostavci da broj fotoelektrona stvorenih na fotokatodi slijedi Poissonovu raspodjelu, a broja emitiranih fotona slijedi teoriju Frank-a i Tamm-a [194]. Uz navedeno, uzima se u obzir anizotropnost Čerenkovljeva svjetla i kvantna učinkovitost PMT. Postupak zahtijeva dva standardna izvora ^{36}Cl i ^{32}P (jedan s niskom, ali dovoljno velikom da proizvede Čerenkov efekt, a drugi s visokom energijom elektrona), kako bi se odredili slobodni parametri koji se zatim koriste za izračunavanje učinkovitosti detekcije drugih radionuklida. Međutim, pokazalo se da za izotope nižih energija vrlo bitnu ulogu igra oblik beta spektra te da se mora u račun uzeti i faktor oblika što komplicira račun. S druge strane, pokazano je da slobodni parametar koji se odnosi na anizotropiju ne ovisi o materijalu scintilacijskih bočica, volumenu i koncentraciji otapala pa čak ni o tipu instrumenta, dok drugi slobodni parametar koji sadrži kvantnu učinkovitost ovisi o materijalu i volumenu. Kossert [195,196] je proširio njihov pristup za izračune učinkovitosti u sustavu s 3 PMT. Izvedene su nove formule koje također uzimaju u obzir učinak anizotropije. Anizotropija se opisuje jednim parametrom, a primjenjuje se i parametrizacija ovisna o energiji. Dodatno je uvedena i ovisnost indeksa loma o valnoj duljini svjetla te su računane učinkovitosti detekcije između ostalog i za $^{89,90}\text{Sr}$ za vlastito konstruirane instrumente te jedini komercijalno dostupni instrument Hidex 300 SL. Slobodni parametri izvedeni su iz omjera trostrukih podudarnosti i logičke sume dvostrukih podudarnosti. S obzirom da je jedan od ciljeva rada bio razviti metodu detekcije $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni punjenoj različitim smolama gdje će kolona biti smještena u bočicu za brojenje na instrumentu te s obzirom da u literaturi ne postoje podaci o takvom načinu detekcije,

provedena su ispitivanja ovisnosti učinkovitosti detekcije na tri različita instrumenta te je ispitivan utjecaj pojedinih parametara na učinkovitost detekcije. Najprije su rađena ispitivanja u otopini kako bi se odredila ovisnost učinkovitosti detekcije o volumenu i materijalu bočica te kako bi se utvrdila svrsishodnost primjene modela računskog određivanja učinkovitosti detekcije na ovdje primijenjene eksperimentalne uvjete. Dobiveni rezultati poslužili su za osmišljavanje brze metode točnog određivanja radioaktivnog stroncija u prirodnim uzorcima.

4.2.1. Učinkovitost detekcije u otopini

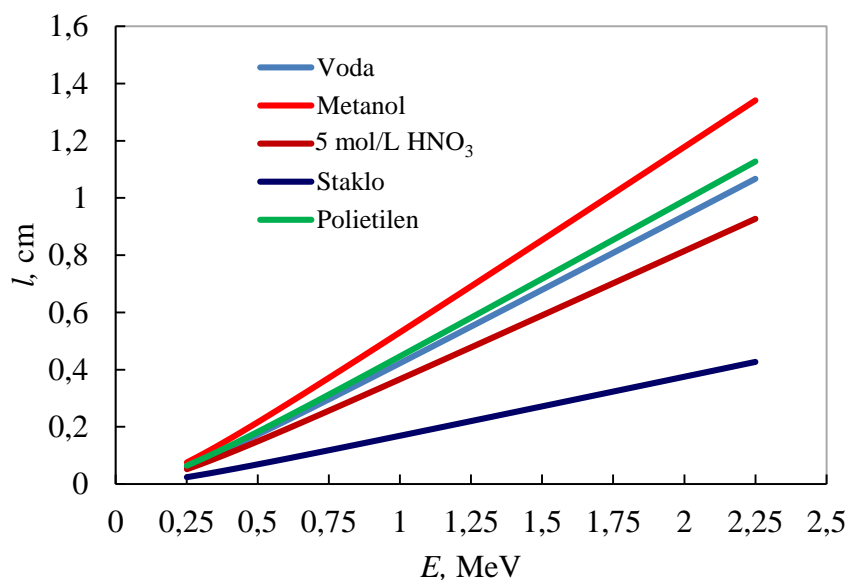
Kako bi se optimirali uvjeti detekcije ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Čerenkovljevim brojenjem, napravljen je niz eksperimenata pri različitim uvjetima, a pojedini eksperimenti rađeni su i na različitim tekućinskim scintilacijskim brojačima (LSC). Radi utvrđivanja ovisnosti učinkovitosti detekcije o volumenu uzorka u staklenim bočicama, napravljen je set određivanja učinkovitosti detekcije na 3 LSC: Thriatler (1 PMT), Tri-Carb 3180 TR/SL (2 PMT) Hidex 300 SL (3PMT) u deioniziranoj vodi (u nastavku će se upotrebljavati samo izraz voda), metanolu i 5 mol/L dušičnoj kiselini. Thriatler je mali prijenosni instrument koji se može koristiti za terenska mjerenja koji bi u kombinaciji sa separacijskom tehnikom mogao poslužiti za „*in situ*“ određivanje. Tri-Carb 3180 je instrument za mjerenje vrlo niskih aktivnosti koji ima mogućnost rada u dva moda od kojih je jedan mjerenje s dodatnim uklanjanjem pozadinskog zračenja što može rezultirati smanjenjem učinkovitosti detekcije. U tom slučaju računsko određivanje učinkovitosti detekcije na prethodno opisan način nije izvedivo. Hidex 300 SL je instrument koji ima relativno visoko pozadinsko zračenje. Na **Slici 37** prikazani su rezultati određivanja učinkovitosti detekcije za sva tri instrumenta za izotope ^{89}Sr i ^{90}Y ovisno o primijenjenom volumenu i vrsti otapala.



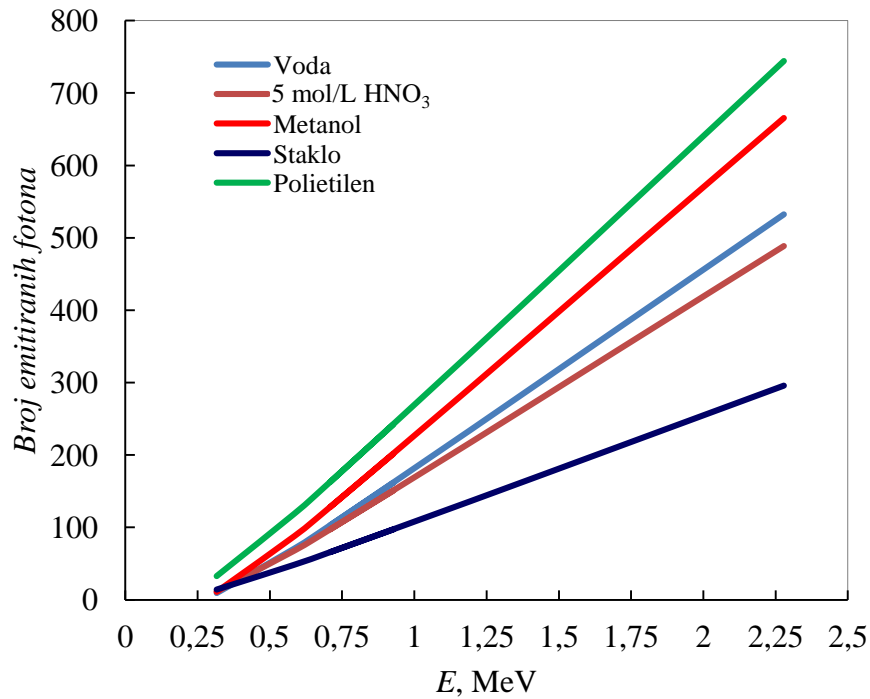
Slika 37. Ovisnost učinkovitosti detekcije Čerenkovljevim efektom a) ^{89}Sr ($A = 200$ Bq) i b) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($A = 60$ Bq) o volumenu različitih otapala u staklenim bočicama na Hidex 300 SL (žuto), Tri-Carb 3180 TR/SL (NCM (plavo) i LLCM (crveno)) i Triatler (zeleno). Vrijeme brojenja je 20 minuta.

Iz rezultata je vidljivo da je učinkovitost detekcije oba izotopa najniža za instrument s jednom PMT, a najviša za instrument s 3 PMT te da u slučaju ^{89}Sr učinkovitost detekcije raste s porastom volumena otopine do optimalne vrijednosti između 8 i 14 mL, nakon čega lagano opada, ovisno o tipu instrumenta i vrsti otopine. U slučaju detekcije ^{90}Y , učinkovitost je gotovo nepromijenjena za volumene veće od 8 mL, mjereno na Tri-Carb-u 3180 TR/SL, dok u slučaju Hidex-a 300 SL i Triatler-a opada pri volumenima većim od 14 mL. Općenito gledano, promjene učinkovitosti detekcije s volumenom su manje kod visokoenergetskih beta čestica, a za optimalno mjerenje pomoću Čerenkovljevog efekta potreban volumen otopine je barem 8 mL. Ovaj rezultat je također bitan i za dimenzioniranje kolone na kojoj će se vršiti detekcija, o čemu će biti riječi kasnije. Dobiveni rezultati u skladu su s rezultatima u literaturi [153,195,197].

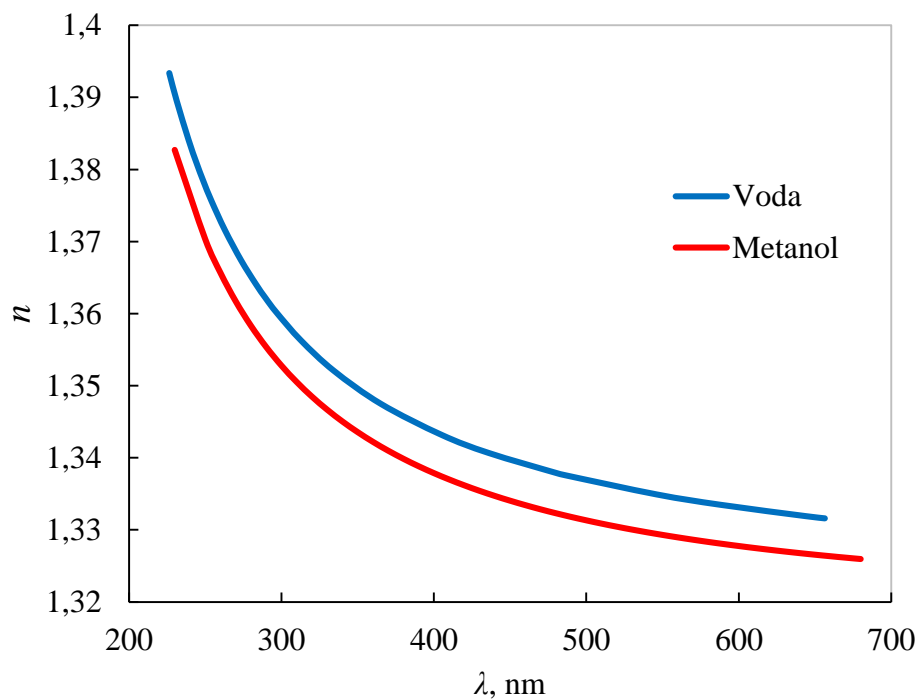
Najviša učinkovitost detekcije za ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ određena je u metanolu. Drugi ispitani sustavi imaju isti ili viši indeks refrakcije od metanola (metanol 1,32, voda 1,33, 5 mol/L HNO_3 1,36) te posljedično niži prag za proizvodnju Čerenkovljevih fotona, ali ne rezultiraju višom učinkovitosti detekcije. Moguće objašnjenje je što metanol ima najmanju gustoću u odnosu na druga korištena sredstva, što rezultira duljim dosegom elektrona te odgovarajućim povećanjem broja emitiranih fotona [198]. Na **Slikama 38 i 39** te u **Tablici 6** prikazan je broj emitiranih fotona u ovisnosti o energiji te domet za navedene medije, a računati su iz relacija (135-139) u Prilogu B.



Slika 38. Doseg elektrona u sredstvu izračunat iz relacije (136) u Prilogu B. Gustoća ρ ($\rho_{\text{voda}} = 1 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{metanol}} = 0,795 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{5 \text{ mol/L HNO}_3} = 1,15 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{staklo}} = 2,5 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{polietilen}} = 0,946 \text{ g/cm}^3$).



Slika 39. Broj emitiranih fotona ovisno o energiji i doseg elektrona za danu energiju izračunat iz relacije u Prilogu B (135), Indeks loma ($n_{\text{voda}} = 1,33$, $n_{\text{HNO}_3} = 1,36$, $n_{\text{metanol}} = 1,32$, $n_{\text{(brosilikatno) staklo}} = 1,52-1,62$, $n_{\text{polietilen}} = 1,50-1,54$).



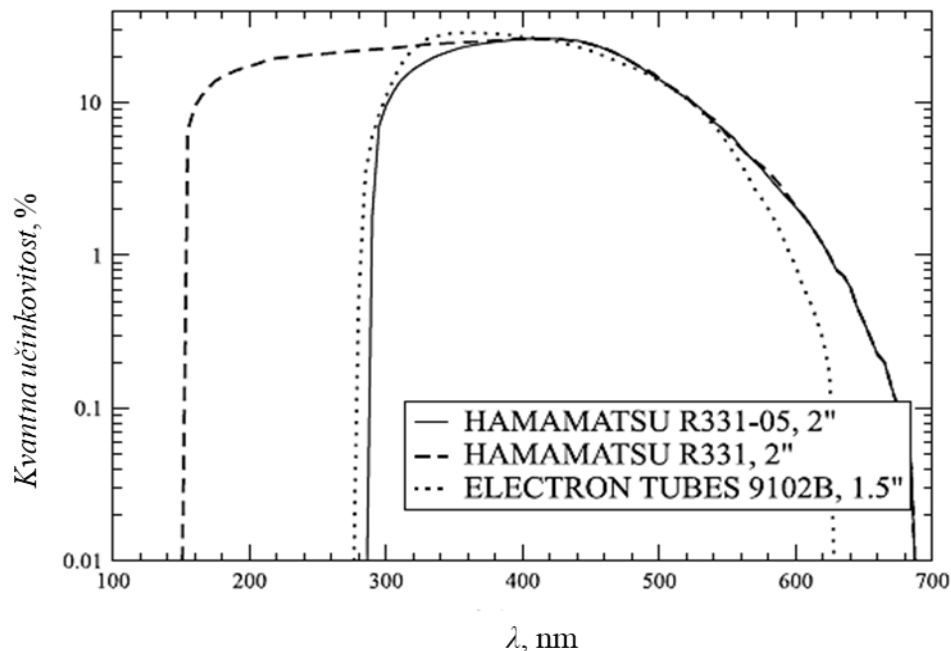
Slika 40. Ovisnost indeksa loma vode i metanola o valnoj duljini fotona [199,200].

Tablica 6. Domet i broj emitiranih fotona po valnim područjima u ovisnosti o srednjoj energiji, E_{sr} (MeV) emitiranih elektrona za različita sredstva.

| sredstvo | n | E_{β} srednja, MeV | l (cm) | λ , nm | | | |
|--------------------------|------|-----------------------------|----------|----------------|---------|---------|------------|
| | | | | 250-400 | 400-500 | 500-700 | 250-700 |
| voda | 1,33 | | 0,214 | 41 | 14 | 16 | 71 |
| 5 mol/L HNO ₃ | 1,36 | 0,585 | 0,186 | 39 | 13 | 15 | 67 |
| metanol | 1,33 | | 0,269 | 51 | 17 | 20 | 88 |
| voda | 1,33 | | 0,385 | 94 | 31 | 36 | 161 |
| 5 mol/L HNO ₃ | 1,36 | 0,927 | 0,335 | 88 | 29 | 33 | 150 |
| metanol | 1,33 | | 0,484 | 118 | 39 | 45 | 202 |

n - indeks loma

Kao što se može vidjeti, broj emitiranih fotona se bitno ne razlikuje za vodu i kiselinu, ali je viši za metanol u slučaju oba izotopa, ⁸⁹Sr i ⁹⁰Y, i to najviše zahvaljujući većem dometu, što se može vidjeti iz **Tablice 6**. Naime, razlika u indeksu loma između kiseline te vode i metanola neznatno doprinosi ovoj razlici iako i indeks loma ovisi o valnoj duljini kao i kvantna učinkovitost PMT o kojoj ovisi koliko će fotona od originalnog broja biti detektirano, što se može vidjeti na **Slikama 38-40**. Kako raste razlika u indeksu loma, tako raste i razlika u broju emitiranih fotona pa tako elektron u polietilenu proizvede više fotona nego u metanolu bez obzira što prijeđe kraći put. Nadalje, rezultati u **Tablici 6** pokazuju da gotovo 60 % fotona nastaje između 250 nm i 400 nm (čak 70 % između 200 nm i 400 nm).

**Slika 41.** Kvantna učinkovitost fotomultiplikacijskih cijevi ugrađenih u tekućinske scintilacijske brojače [195].

Iz **Slike 41** se može vidjeti da ovisno o tipu cijevi kvantna učinkovitost znatno varira pa se može očekivati da će instrumenti koji imaju ugrađene cijevi s maksimalnom učinkovitošću u UV području općenito imati veću učinkovitost detekcije. Hidex 300 SL ima ugrađene 3 fotocijevi tipa *Electron Tube* koje pokrivaju područje 380 nm pa sve do 700 nm te ima veću učinkovitost detekcije od Tri-Carb-a koji ima ugrađene 2 Hamamatsu fotomultiplikacijske cijevi (za koje mi nije dostupan podatak kojeg tipa cijevi). Poznavanje tipa cijevi i njene kvantne učinkovitosti te utjecaja anizotropije jako je bitno kod proračuna učinkovitosti detekcije prema modelu Grau Malonda i Grau Carles-a [193,201] te Kossert-a i suradnika [195]. Uspoređujući rezultate za učinkovitost detekcije ^{89}Sr i ^{90}Y dobivene na ispitivanim instrumentima sa njihovim računatim i eksperimentalno određenima, proizlazi da postoji određeno odstupanje. Naime, za Hidex 300 SL je određena učinkovitost detekcije za ^{90}Y za staklene bočice (0,7221) koja je nešto viša od izračunate i eksperimentalno određene Kossert-ove za ^{90}Y (eksperimentalno 0,6976, računato 0,6927) za plastične bočice. Grau Malonda i Grau Carles pokazali su da plastične bočice daju višu učinkovitost detekcije od staklenih [201], a to navodi i Kossert [195]. To je objašnjeno većom difuzivnošću plastike odnosno boljim raspršenjem fotona s tim da je u njihovom računu anizotropni faktor isti za obje vrste, kao što je spomenuto na početku odlomka. Zbog dobivene razlike određena je učinkovitost detekcije i u plastičnim bočicama, a iz prikazanih rezultata nešto kasnije u **Tablici 8** može se vidjeti da je učinkovitost za plastične bočice je veća.

Metoda trostruki prema dvostrukom koincidentnom omjeru (eng. *Triple to double ratio*, TDCR-metoda) koristi detektor s 3 PMT, gdje se uzimaju u obzir impulsi detektirani istovremeno na po 3 para PMT i na sve tri PMT istovremeno. Vrijednost TDCR je indikator učinkovitosti detekcije (ili gašenja signala) izvora, odnosno ciljanog radionuklida [202]. Rezultati prikazani u **Tablici 7** pokazuju kako se s porastom energije beta čestice, a posljedično i porastom učinkovitosti detekcije, razlika između „prave“ i TDCR Čerenkovljeve detekcije smanjuje. U slučaju tekućinskog scintilacijskog brojenja niskoenergetskih beta čestica dodatni koeficijent treba uvesti u formulu [152] dok se u slučaju visokoenergetskih radionuklida navedeni koeficijent približava jedinici. Prikazani rezultati jasno pokazuju kako isti pristup treba biti primijenjen i u slučaju Čerenkovljevog brojenja. U slučaju brojenja primjerice ^{90}Y u uzorcima u kojima nema gašenja signala, učinkovitost TDCR detekcije može se uzeti kao apsolutna vrijednost.

Tablica 7. Razlika između TDCR Čerenkovljeve učinkovitosti detekcije i prave Čerenkovljeve učinkovitosti detekcije za različite beta emitere (1 mL uzorka u plastičnim bočicama volumena 5 mL, umetnute u staklene scintilacijske bočice volumena 20 mL, vrijeme mjerenja $t=20$ min).

| Radionuklid | $E_{\beta\text{srednja}}$, MeV | TDCR - ε | „Prava“ - ε | Razlika, % |
|--------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------|------------|
| ^{36}Cl | 0,316 | $0,2150 \pm 0,0065$ | $0,1424 \pm 0,0043$ | 33,77 |
| ^{89}Sr | 0,585 | $0,5890 \pm 0,0177$ | $0,5009 \pm 0,0150$ | 14,96 |
| ^{32}P | 0,696 | $0,6140 \pm 0,0184$ | $0,5700 \pm 0,0171$ | 7,17 |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ | 0,927 | $0,7190 \pm 0,0216$ | $0,7041 \pm 0,0211$ | 2,07 |

ε - učinkovitost detekcije

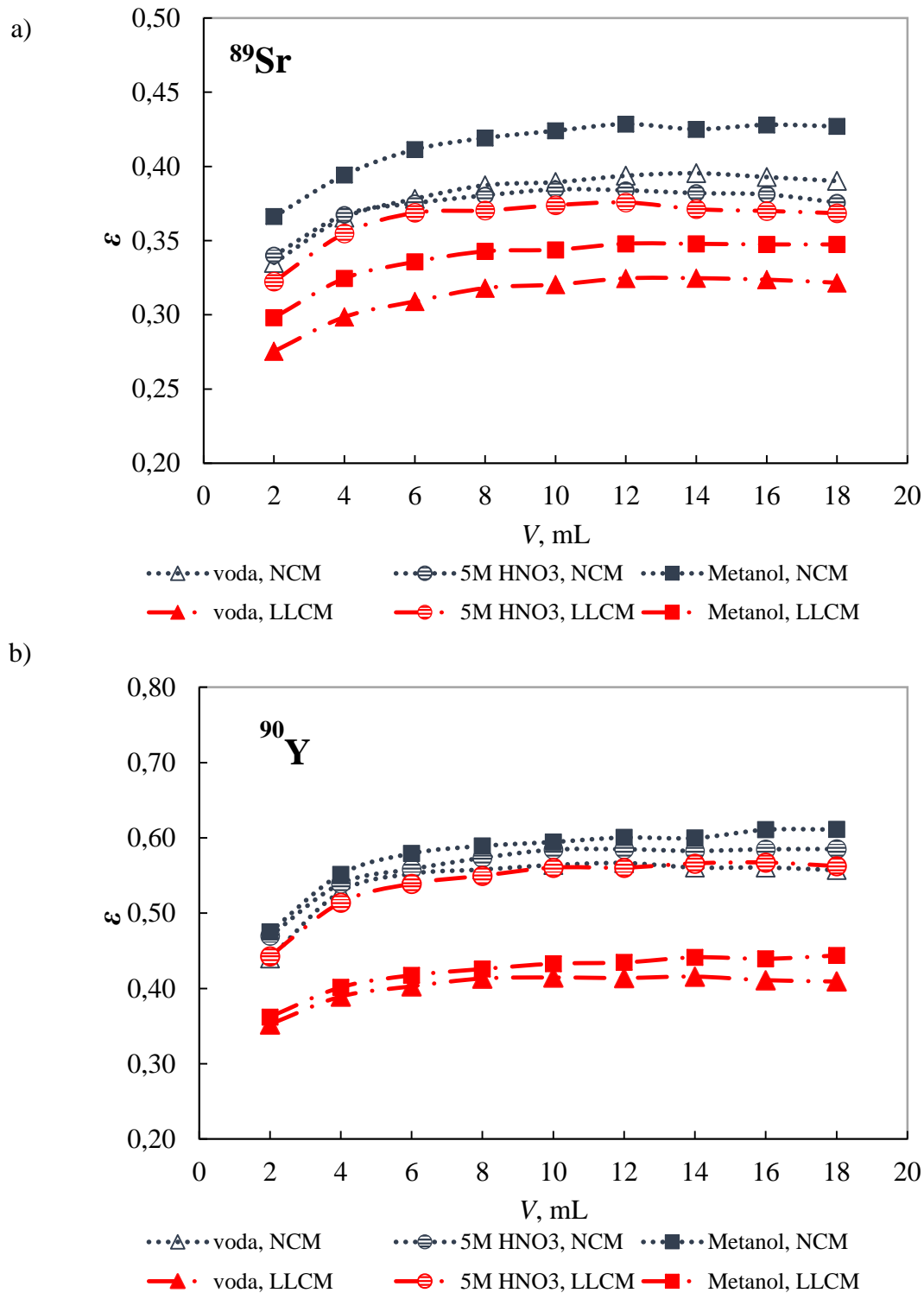
Kako bi se provjerila spomenuta mogućnost, pripremljen je set otopina standarda $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, koje sadrže 30, 60, 90 i 130 Bq $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u plastičnim bočicama te paralelno otopina od 60 Bq $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u staklenoj bočici. Dobiveni rezultati, prikazani u **Tablici 8** pokazuju kako se s dovoljnom točnošću može odrediti aktivnost $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u uzorku, direktno koristeći TDCR-Čerenkovljevu učinkovitost detekcije (mala pozitivna sistematska odstupanja mogu se zanemariti). U slučaju korištenja staklenih bočica, učinkovitost detekcije je niža, a neslaganje rezultata između „prave” i TDCR Čerenkovljeve detekcije je veliko, stoga navedeno nije moguće za staklene bočice.

Tablica 8. Određivanje aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na Hidex 300 SL korištenjem TDCR Čerenkovljeve učinkovitosti detekcije (16 mL uzorka u 20 mL scintilacijskim bočicama).

| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ | A_{naz} (Bq) | „prava“ ε | TDCR - ε | A_{TDCR} | odstupanje (%) |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|----------------|
| Plastična bočica | 30 | 0,738 | 0,692 | 32 | -6,61 |
| | 62 | 0,712 | 0,695 | 64 | -2,44 |
| | 91 | 0,719 | 0,700 | 94 | -2,74 |
| | 130 | 0,740 | 0,705 | 137 | -4,91 |
| Staklena bočica | 62 | 0,707 | 0,563 | 72 | -15,88 |

A_{naz} – dodana aktivnost u uzorak, A_{TDCR} – izračunata aktivnost korištenjem TDCR učinkovitost detekcije, ε - učinkovitost detekcije

Eksperiment određivanja ovisnosti učinkovitosti detekcije o volumenu otopine proveden je dodatno i u plastičnim bočicama na Tri-Carb-u 3180 TR/SL.



Slika 42. Ovisnost učinkovitosti detekcije Čerenkovljevim efektom a) ^{89}Sr (A - 200 Bq) i b) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (A - 60 Bq) o volumenu različitih otapala u plastičnim bočicama na Tri-Carb 3180 TR/SL (NCM (plavo) i LLCM (crveno)). Vrijeme brojenja je 20 minuta.

Dobiveni rezultati ukazuju na isti trend povećanja učinkovitost detekcije ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, koji je više manje nepromijenjen do konačnog volumena od 18 mL, za razliku od rezultata

dobivenih u staklenim bočicama. Ako usporedimo rezultate na **Slikama 37 i 42**, učinkovitost detekcije je generalno nešto viša u plastičnim bočicama nego u staklenim, što je u skladu s podacima iz literature [153,198]. Naime, razlog nalazimo u prirodi Čerenkovljevog efekta odnosno u spektru emitirane svjetlosti, jer interakcija elektrona s medijem, ovisno o indeksu loma i energiji elektrona rezultira emisijom usmjerene svjetlosti u određenom spektralnom području (UV – VIS) koja može biti apsorbirana i/ili raspršena. Kako je efikasnost detekcije rezultanta svih procesa koji se događaju za pretpostaviti je da je razlika u učinkovitosti za staklene i plastične bočice uzrokovana apsorpcijom fotona u staklu u UV području (u manjem dijelu) s jedne strane, te disperzijom usmjerenog svjetla na stijenkama plastične bočice s druge strane (tako da veći broj fotona dosegne PMT) kao što su tvrdili Grau Carles i Kossert. Međutim, uspoređujući vrijednosti dobivene učinkovitosti detekcije s njihovima, za Tri-Carb proizlazi da je razlika između njihove računate i eksperimentalno određene za HCl (0,702, 0,703) s ovdje dobivenom (0,5829) velika. Takva razlika može biti rezultat usporedbe različitih tipova instrumenata kao što je ovdje slučaj jer su oni koristili Tri-Carb 2500. Međutim, njihova tvrdnja je da anizotropnost odnosno slobodni parametar koji se odnosi na anizotropiju ne ovisi o materijalu scintilacijskih bočica, volumenu i koncentraciji otapala pa čak ni o tipu instrumenta, što bi značilo da razlika ovisi o parametru koji sadrži kvantnu učinkovitost što je pomalo iznenađujuće s obzirom na dobivene rezultate. Naime, proizlazi da se taj parametar puno više razlikuje za instrument od istog proizvođača nego za dva instrumenta od različitih proizvođača (učinkovitost za Tri-Carb 2500 je 0,703 a za Rack Beta 1219 je 0,681, funkcija faktora oblika za ^{90}Y i ^{89}Sr glasila je p^2+q^2 gdje je faktor kvantne učinkovitosti q). Ako se pogledaju rezultati određivanja učinkovitosti detekcije za Tri-Carb 2500 i 3180 i ako se zna da je 3180 instrument s izrazito niskim osnovnim zračenjem, jedino objašnjenje za ovakvu razliku je način na koji instrument uklanja pozadinsko zračenje i posredno utječe na faktor oblika. S obzirom na takav zaključak, ideja da se u radu učinkovitosti detekcije računaju umjesto da se eksperimentalno određuju je odbačena jer tad nestaju prednosti računanja. Tri-Carb 3180 može raditi u dva moda (NCM i LLCM) koji se bitno razlikuju pa ako vrijedi navedeno, neće biti moguće koristiti račun iz jednog moda za drugi. Nadalje, postoje i efekti koje nije moguće obuhvatiti računom. Naime, ako usporedimo različita otapala, u obje vrste bočica najveća je učinkovitost detekcije u metanolu, brojeno u NCM, kao i na drugim instrumentima, dok je u LLCM najveća u 5 mol/L HNO_3 , što se posebno može uočiti u slučaju $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. To je efekt koji nije moguće uklopiti u model. Učinkovitost detekcije u vodi i metanolu je 20-30 % niža u LLCM u odnosu na NCM, dok je u 5 mol/L HNO_3 niža do 5 % u plastičnim bočicama, odnosno

10 % u staklenim bočicama. Ioni nitrata apsorbiraju ultraljubičasto svjetlo te gase Čerenkovljeve fotone [198,203] što je suprotno u odnosu na dobiven rezultat u LLCM-u pa će navedeni efekt biti detaljno ispitan.

Uz učinkovitost detekcije, vrlo važan parametar je i detekcija osnovnog zračenja, pogotovo ako se radi o uzorcima koji sadrže niske koncentracije aktivnosti ciljanog izotopa. U **Tablici 9** prikazani su impulsi osnovog zračenja u staklenim bočicama na tri različita detektora te dodatno u plastičnim bočicama na Tri-Carbu 3180 TR/SL. Iz tih podataka, zajedno s podatkom o učinkovitosti detekcije može se odrediti osjetljivost detekcije (FOM). Iz rezultata je vidljivo kako od svih korištenih instrumenata, Tri-Carb 3180 TR/SL je daleko najosjetljiviji, posebice u LLCM-u. Međutim, potrebno je naglasiti različitu konstrukciju instrumenata. Na Tri-Carb 3180 TR/SL je bolji način snižavanja detekcije osnovnog zračenja, nego na druga dva instrumenta. Na tržištu postoji Hidex 300 SL s opcijom sniženja osnovnog zračenja, te je osnovno zračenje sniženo s 20-22 na 8-10 impulsa po minuti [204]. Ukoliko se uzme u obzir niže osnovno zračenje i vrlo visoke učinkovitosti detekcije na Hidex 300 SL-u, tada bi osjetljivost bila slična onoj na Tri-Carbu 3180 TR/SL u NCM-u. Triatler pak je vrlo mali instrument što ograničava mogućnost dodatnog smanjenja osnovnog zračenja. Stoga se ne bi trebao koristiti za mjerenje niskih aktivnosti, ali može biti vrlo koristan za mjerenja direktno na terenu, primjerice u slučaju izvanrednog događaja u kombinaciji s automatiziranim postupkom predkoncentriranja i selektivnog odjeljivanja ciljanih radionuklida.

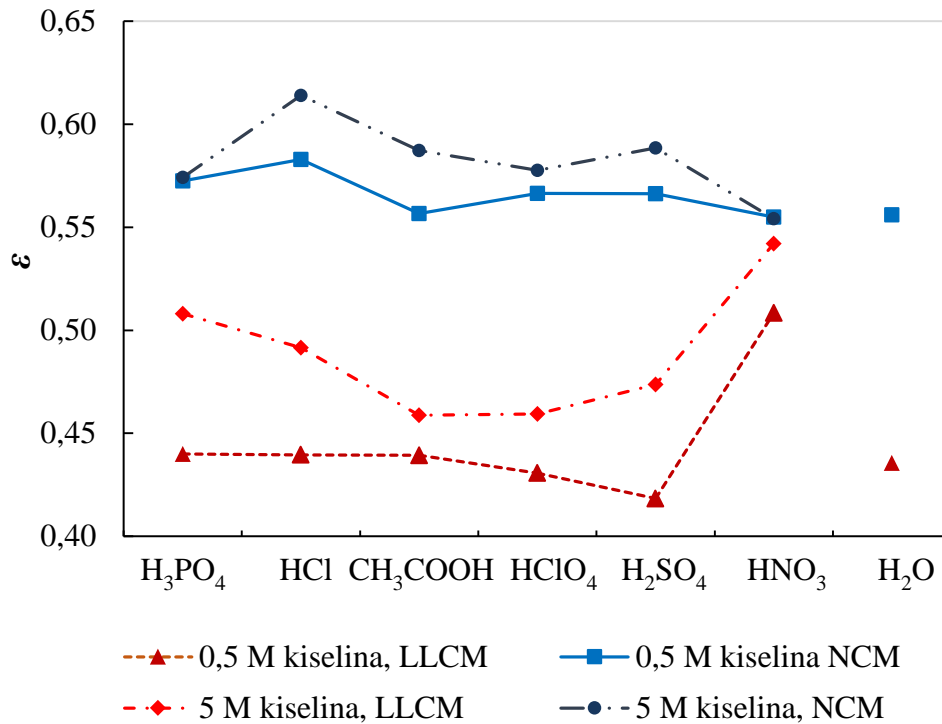
Iz **Tablice 9** vidljivo je da je osnovno zračenje u staklenim bočicama, zbog prisutnosti ^{40}K u staklu, značajno više nego u plastičnim bočicama [205], što je izraženo u NCM-u u svim korištenim otapalima. Brojenjem istih uzoraka osnovnog zračenja u LLCM-u osnovno zračenje je sniženo, što se osobito ističe u slučaju staklenih bočica. Zbog toga osjetljivost detekcije je veća u slučaju brojenja uzoraka u LLCM, što je bitno ukoliko se broje uzorci niskih koncentracija aktivnosti $^{(89),90}\text{Sr}$, kakva je u većini uzoraka iz okoliša. Rezultati upućuju da od promatranih sustava, kombinacija brojenja izotopa u otopini 5 mol/L HNO_3 , u plastičnoj bočici u LLCM-u rezultira učinkovitosti detekcije neznatno nižom od one NCM, ali uz sniženje osnovnog zračenja, navedena kombinacija daje najbolju osjetljivost instrumenta te najnižu granicu detekcije od oko 50 mBq za 20 min brojenja.

Tablica 9. Impulsi osnovnog zračenja (OZ, imp), učinkovitost detekcije (ε , %) Čerenkovljevim brojenjem standarda ^{89}Sr odnosno $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u 16 mL vode, 5 mol/L HNO_3 i metanolu.

| STAKLENE BOČICE | | | | | | |
|--------------------------------|------------------|--------------|--------------|--------------------------------|--------------|--------------|
| | ^{89}Sr | | | $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$ | | |
| | H ₂ O | 5 mol/L | Metanol | H ₂ O | 5 mol/L | Metanol |
| Triatler | | | | | | |
| OZ, ipm | 44 ± 2 | 46 ± 3 | 53 ± 4 | 44 ± 2 | 46 ± 3 | 53 ± 4 |
| ε , % | 11,40 ± 3,34** | 9,10 ± 3,28 | 15,92 ± 2,48 | 22,58 ± 1,68 | 27,85 ± 1,84 | 34,52 ± 1,55 |
| LL _D , mBq | 1028 | 1316 | 807 | 519 | 430 | 372 |
| FOM | 3 | 2 | 5 | 12 | 17 | 22 |
| Hidex 300 SL | | | | | | |
| OZ, ipm* | 52 ± 3 | 50 ± 1 | 51 ± 2 | 52 ± 3 | 50 ± 1 | 51 ± 2 |
| ε , % | 43,62 ± 1,64 | 42,59 ± 1,78 | 49,29 ± 1,55 | 70,65 ± 1,67 | 72,30 ± 1,77 | 74,78 ± 1,64 |
| LL _D , mBq | 292 | 216 | 256 | 180 | 147 | 169 |
| FOM | 37 | 36 | 48 | 97 | 103 | 109 |
| Tri-Carb 3180 TR/SL | | | | | | |
| <i>Normal counting mode</i> | | | | | | |
| OZ, ipm | 5,9 ± 0,4 | 6,2 ± 0,6 | 6,1 ± 0,8 | 5,9 ± 0,4 | 6,2 ± 0,6 | 6,1 ± 0,8 |
| ε , % | 37,02 ± 1,61 | 36,73 ± 1,71 | 40,24 ± 1,42 | 55,80 ± 1,48 | 60,37 ± 1,48 | 63,23 ± 1,59 |
| LL _D , mBq | 120 | 124 | 112 | 79 | 75 | 71 |
| FOM | 234 | 216 | 265 | 530 | 584 | 653 |
| <i>Low level counting mode</i> | | | | | | |
| OZ, ipm | 2,0 ± 0,3 | 2,4 ± 0,4 | 2,2 ± 0,2 | 2,0 ± 0,3 | 2,4 ± 0,4 | 2,2 ± 0,2 |
| ε , % | 30,30 ± 1,71 | 33,98 ± 1,62 | 31,81 ± 1,55 | 40,55 ± 1,62 | 55,09 ± 1,75 | 44,78 ± 1,56 |
| LL _D , mBq | 88 | 86 | 88 | 66 | 53 | 62 |
| FOM | 471 | 485 | 456 | 843 | 1275 | 903 |
| PLASTIČNE BOČICE | | | | | | |
| Tri-Carb 3180 TR/SL | | | | | | |
| <i>Normal counting mode</i> | | | | | | |
| OZ, ipm | 3,0 ± 0,4 | 3,2 ± 0,3 | 2,7 ± 0,2 | 3,0 ± 0,4 | 3,2 ± 0,3 | 2,7 ± 0,2 |
| ε , % | 39,02 ± 0,90 | 37,56 ± 1,00 | 42,09 ± 1,10 | 53,88 ± 1,10 | 58,53 ± 1,30 | 61,12 ± 2,00 |
| LL _D , mBq | 83 | 89 | 73 | 60 | 57 | 50 |
| FOM | 507 | 440 | 656 | 967 | 1070 | 1383 |
| <i>Low level counting mode</i> | | | | | | |
| OZ, ipm | 1,77 ± 0,2 | 2,1 ± 0,3 | 1,71 ± 0,2 | 1,77 ± 0,2 | 2,1 ± 0,3 | 1,71 ± 0,2 |
| ε , % | 32,38 ± 0,60 | 36,60 ± 1,10 | 34,74 ± 0,81 | 41,33 ± 1,74 | 56,04 ± 1,68 | 44,20 ± 1,63 |
| LL _D , mBq | 78 | 75 | 72 | 61 | 49 | 56 |
| FOM | 592 | 638 | 706 | 965 | 1495 | 1142 |

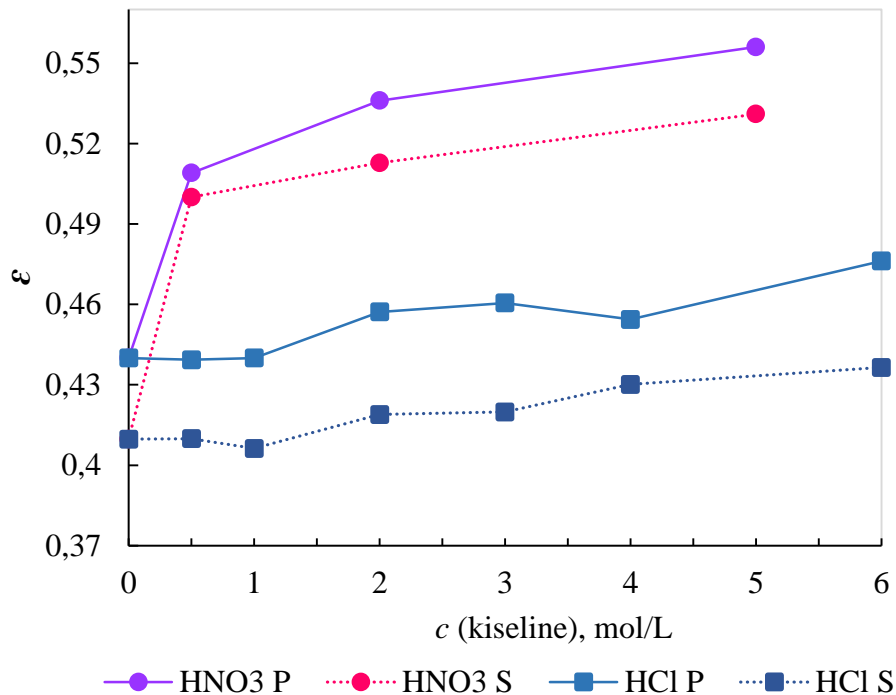
* konicidencija na po dvije PMT, **37,02 ± 1,61 znači da je učinkovitost detekcije 0,3702 ± 0,0161

Primijećeni efekt neznatne razlike u učinkovitosti detekcije u 5 mol/L HNO_3 , u odnosu na značajno sniženje u vodi i metanolu istraženo je na način da je pripremljen set standarda ^{90}Sr u različitim kiselinama kako je prikazano na **Slici 43**.



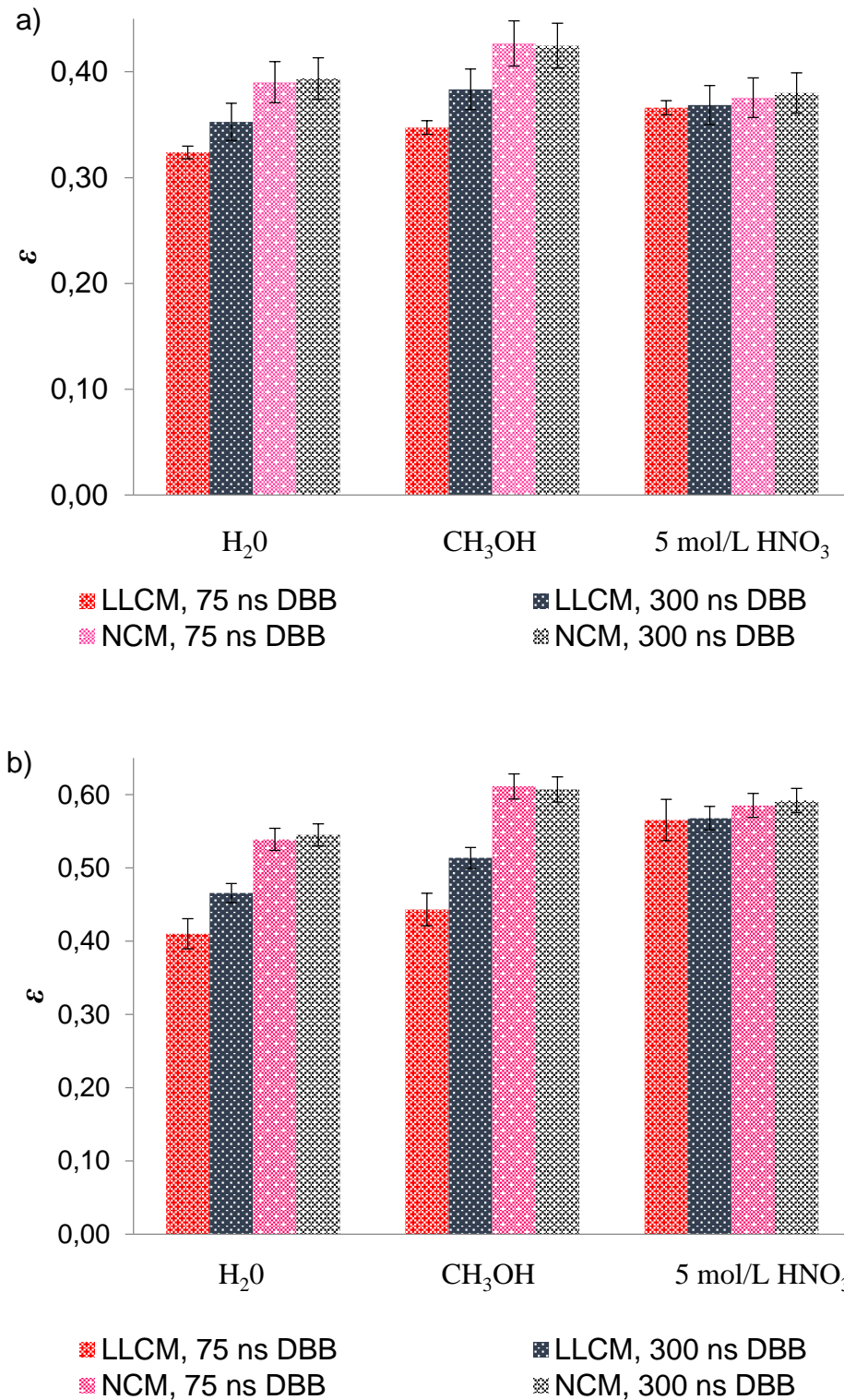
Slika 43. Učinkovitost detekcije (ϵ) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na Tri-Carb 3180 u ovisnosti o koncentraciji i vrsti kiseline pri normalnom brojenju (NCM (plavo)) i uz značajku za sniženje osnovnog zračenja (LLCM (crveno)) u plastičnim bočicama.

Iz rezultata je vidljivo kako u slučaju brojenja u LLCM-u, kada je uključena opcija *time resolved liquid scintillation counting* (TR-LSC), inicijalno proizvedena za povećanje osjetljivosti detekcije prilikom scintilacijskog brojenja, utječe i na osjetljivost detekcije Čerenkovljevim brojenjem. Ponovno je uočeno kako u otopini dušične kiseline, učinkovitost detekcije je svega neznatno snižena u LLCM u odnosu na NCM, pogotovo u 5 mol/L HNO₃. Navedeni rezultat ukazuje na utjecaj nitratnih iona na učinkovitost detekcije. Ako se pogleda **Slika 44**, uočljivo je da u LLCM u dušičnoj kiselini, u obje vrste bočica učinkovitost značajno naraste dodatkom dušične kiseline te je uočen blagi porast s povećanjem jakosti kiseline, dok u otopini klorovodične kiseline navedeni nagli porast nije uočen.



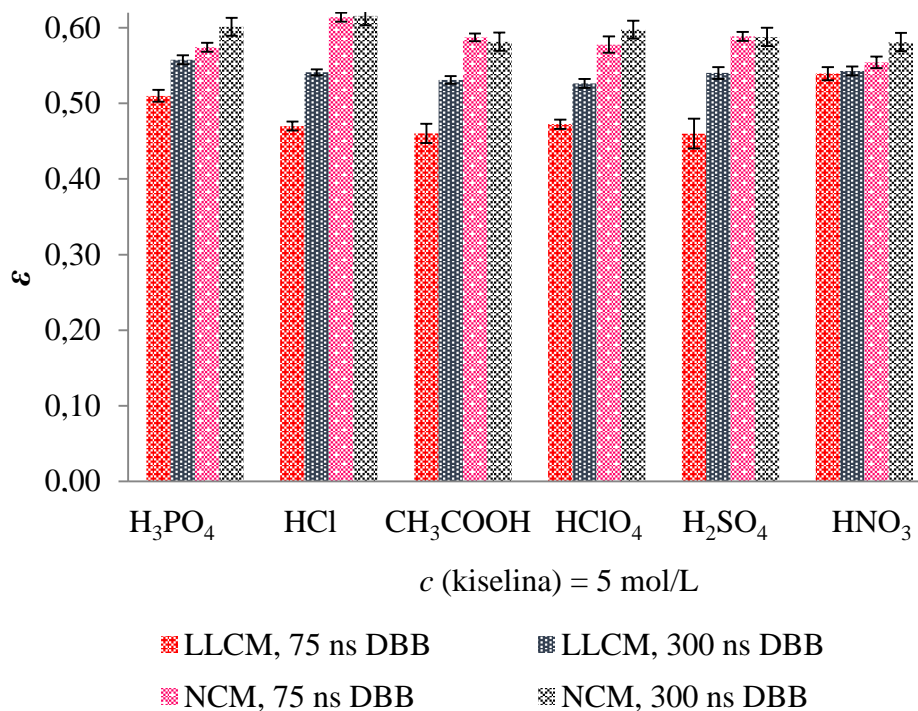
Slika 44. Učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ na Tri-Carb 3180 u LLCM u staklenim (S) i plastičnim (P) scintilacijskim bočicama ovisno o koncentraciji HCl i HNO_3 .

Naime, ukoliko se uzorci broje u LLCM, navedena značajka TR-LSC omogućuje povećanje osjetljivosti instrumenta pri scintilacijskom brojenju na temelju boljeg razlučivanja „pravih“ događaja od pozadinskog šuma, odnosno osnovnog zračenja. Na taj način povećana je osjetljivost brojenja tako što se odbacuju registrirani impulsi u kojima nije prisutno gašenje, kao što je šum na instrumentu uzrokovan interakcijom kozmičkog zračenja visoke energije sa staklenom površinom bočice za uzorak i PMT. Za pozadinske događaje karakterističan je niz impulsa niskih amplituda koji slijede početni impuls (eng. *afterpulses*). Bizmut germanat ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, uobičajeno skraćeno kao BGO) koristi se kao zaštitni detektor u kombinaciji s elektronikom TR-LSC radi povećanja učinkovitosti odbijanja pozadinskih događaja. U slučaju vode i metanola, vjerojatno je više pravih događaja odbačeno, zbog čega je i učinkovitost detekcije značajnije smanjena u odnosu na brojenje u NCM-u, dok je u slučaju dušične kiseline učinkovitost neznatno manja. Nitratni ioni u ovom slučaju na neki način gase dodatne signale zbog čega je manje pravih događaja odbačeno. Kako bi se potvrdila navedena hipoteza, uzorci ^{89}Sr i ^{90}Sr u vodi, 5 mol/L HNO_3 i metanolu su brojeni u NCM i LLCM, gdje je mijenjan parametar tzv. *delay before burst* (DBB), odnosno mijenja se trajanje vremenskog intervala s 75 ns (podešeno kao optimum na instrumentu za scintilacijsko brojenje) na 300 ns, u kojem se registrira brzi puls i dodatni pulsevi manjeg intenziteta (**Slika 45.**).



Slika 45. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem a) ^{89}Sr b) ^{90}Sr - ^{90}Y u različitim otapalima. 16 mL uzorka u plastičnim bočicama. DBB je 75ns i 300 ns u LLCM-u i NCM-u.

Kako je i očekivano, u NCM-u učinkovitost detekcije se neznatno mijenja u svim slučajevima, obzirom da je značajka TR-LSC isključena, dok je u LLCM-u učinkovitost detekcije u vodi i metanolu porasla s porastom trajanja vremenskog intervala s 75 ns na 300 ns, a u 5 mol/L HNO₃, neznatno, što potvrđuje hipotezu iznesenu ranije. Produljivanjem DBB u slučaju drugih otapala, može se povećati učinkovitost detekcije, a time i osjetljivost detekcije raste, oko 10 % u slučaju ⁸⁹Sr odnosno 15 % u slučaju ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Uzorci standarda ⁹⁰Sr/⁹⁰Y u različitim 5 mol/L kiselinama su također brojeni u istim uvjetima te je dobiven isti rezultat da se produljenjem DBB u LLCM-u u 5 mol/L HNO₃ učinkovitost detekcije značajno ne mijenja, dok se u slučaju svih drugih kiselina povećava s povećanjem DBB, a u NCM-u je slična u svim ispitivanim uvjetima (**Slika 46.**).



Slika 46. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem u različitim 5 mol/L kiselinama u LLCM i NCM. 16 mL uzorka u plastičnim bočicama. DBB je 75 ns i 300 ns u LLCM-u i NCM-u.

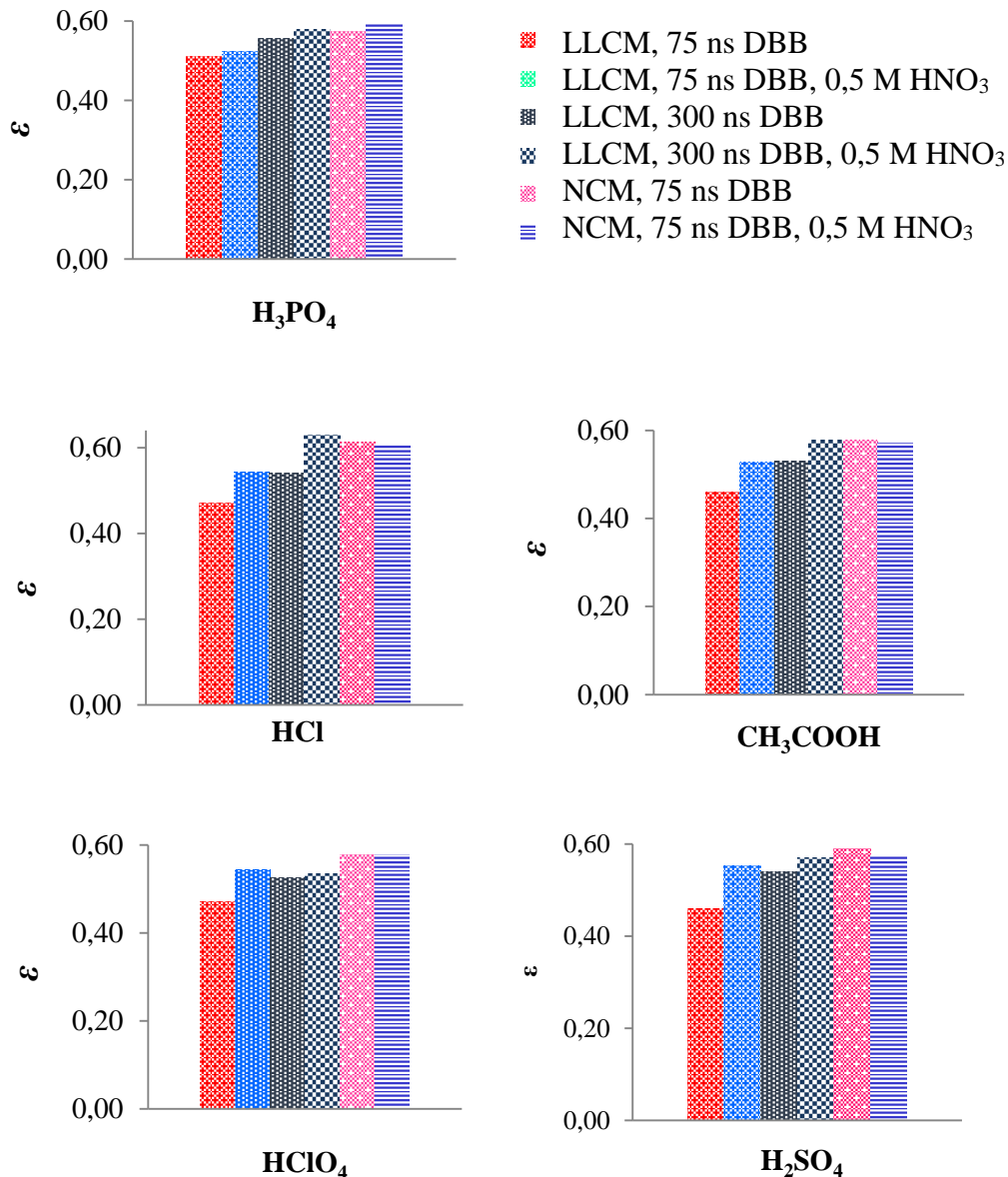
Kako bi se procijenila razlika između efekta nitratnih iona i kombinacije različitih ispitanih otopina s nitratnim ionima, koncentrirana dušična kiselina dodana je u sve uzorke 5 mol/L kiselina, vodu i metanol kako bi konačna koncentracija dušične kiseline bila 0,5 mol/L. Rezultati prikazani u **Tablici 10** i na **Slici 47** pokazuju kako dodatak dušične kiseline značajno

povećava učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja, ali kao i u slučaju dušične kiseline, povećanjem DBB ne dolazi do njenog značajnog porasta.

Tablica 10. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na Tri-Carb-u u vodi, otopini 5 mol/L HNO_3 i metanolu s i bez dodatka dušične kiseline. DBB 75 ns odnosno 300 ns (16 mL otopine u 20 mL plastičnim bočicama).

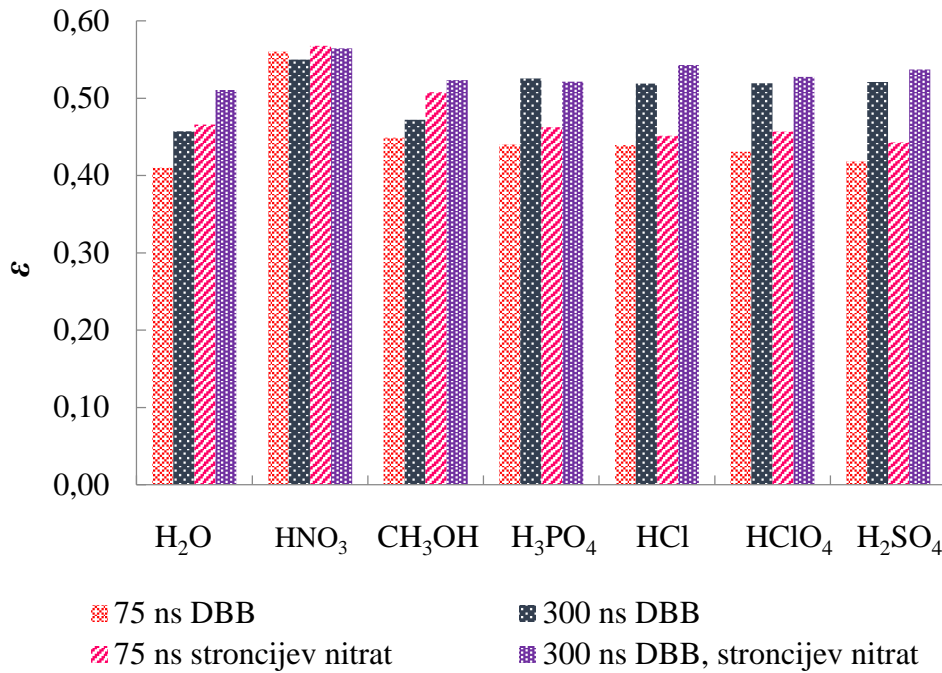
| LLCM | ε (%) H_2O | ε (%) 5 mol/L HNO_3 | ε (%) CH_3OH |
|--------------------------------------|--|---|---|
| 75 ns DBB | 41,33 ± 1,74 | 56,04 ± 1,68 | 44,20 ± 1,63 |
| 75 ns DBB, 0,5 mol/L HNO_3 | 53,50 ± 1,60 | - | 57,69 ± 1,73 |
| 300 ns DBB | 56,17 ± 1,69 | 56,79 ± 1,70 | 51,36 ± 1,54 |
| 300 ns DBB, 0,5 mol/L HNO_3 | 56,91 ± 1,71 | - | 59,60 ± 1,79 |

U slučaju smjese otopina 5 mol/L kiseline i 0,5 mol/L HNO_3 , učinkovitost detekcije je porasla na vrijednosti dobivene u samoj otopini HNO_3 , primjerice 53-56 % u LLCM-u. Produljenjem DBB na 300 ns, učinkovitost detekcije je značajno porasla jedino u slučaju smjese HCl i HNO_3 (preko 63 %), a vrijednosti su dosegle one u NCM-u.



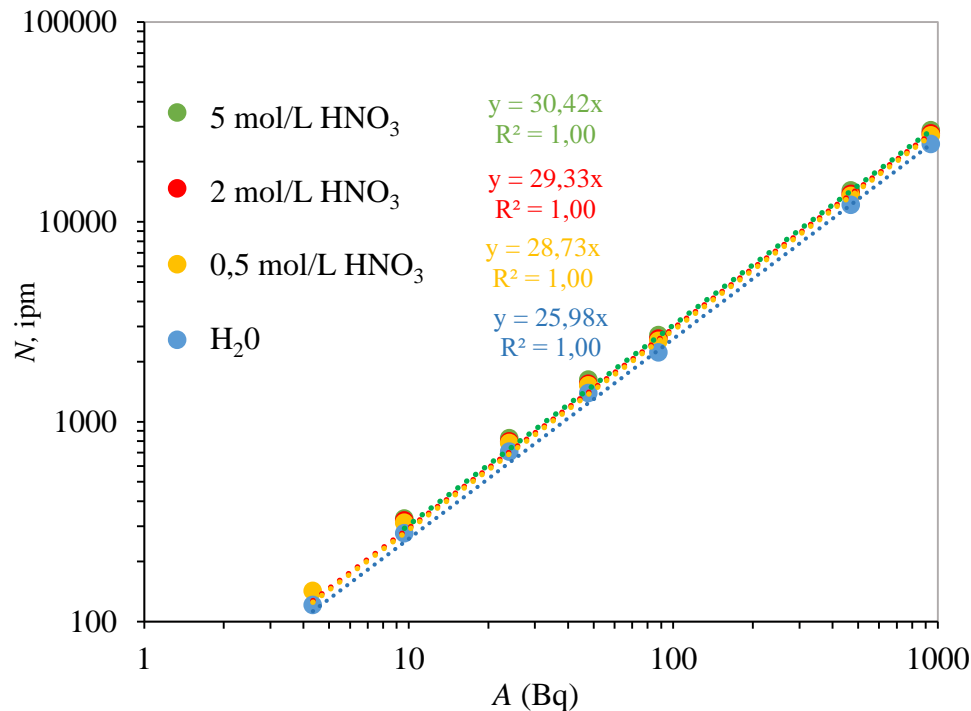
Slika 47. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem u različitim 5 mol/L kiselinama u LLCM i NCM s i bez dodatka 0,5 mol/L HNO₃. 16 mL uzorka u plastičnim bočicama. DBB je 75 ns i 300 ns u LLCM-u te 75 ns u NCM-u.

Utjecaj nitratnih iona na učinkovitost detekcije ispitan je i dodatkom stroncijevog nitrata, koji može biti prisutan u uzorcima, ukoliko se koristi kao nosač zbog određivanja iskorištenja u korištenoj metodi. U uzorke 0,5 mol/L kiselina, vodu, 5 mol/L HNO₃ te metanol dodan je stroncijev nitrat, a rezultati su prikazani na **Slici 48**. Konačna koncentracija stroncija u otopinama je $2,83 \times 10^{-3}$ mol/L. U uzorcima kiselina dodatkom stroncijevog nitrata učinkovitost detekcije se neznatno povećala, a efekt DBB opcije je isti i u uzorcima s i bez stroncijevog nitrata. Međutim, u slučaju uzoraka vode i metanola, promjena je značajnija i treba ju uzeti u obzir, bez obzira koji način mjerenja se koristi u metodi.



Slika 48. Učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Čerenkovljevimi brojenjem na Tri-Carb-u (u LLCM) u vodi, metanolu i različitim kiselinama ($c_{\text{kiseline}} = 5 \text{ mol/L}$) s i bez dodatka 4 mg Sr^{2+} . 16 mL uzorka u plastičnim bočicama. DBB je 75 ns i 300 ns u LLCM-u.

Iz svega navedenog može se zaključiti kako je učinkovitost detekcije najstabilnija i najmanje ovisna o promjeni dosad testiranih parametara ukoliko se uzorci broje u dušičnoj kiselini, a ujedno je postignuta i najbolja osjetljivost detekcije. Stoga, dalje je određena ovisnost registriranih broja impulsa na Tri-Carb 3180 TR/SL u ovisnosti o koncentraciji dušične kiseline te koncentraciji aktivnosti ^{90}Sr (Slika 49.).



Slika 49. Linearna zavisnost broja registriranih impulsa (ipm) na Tri-Carb 3180 u LLCM (staklene bočice) o aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vodi, 0,5 mol/L HNO₃, 2 mol/L HNO₃, i 5 mol/L HNO₃.

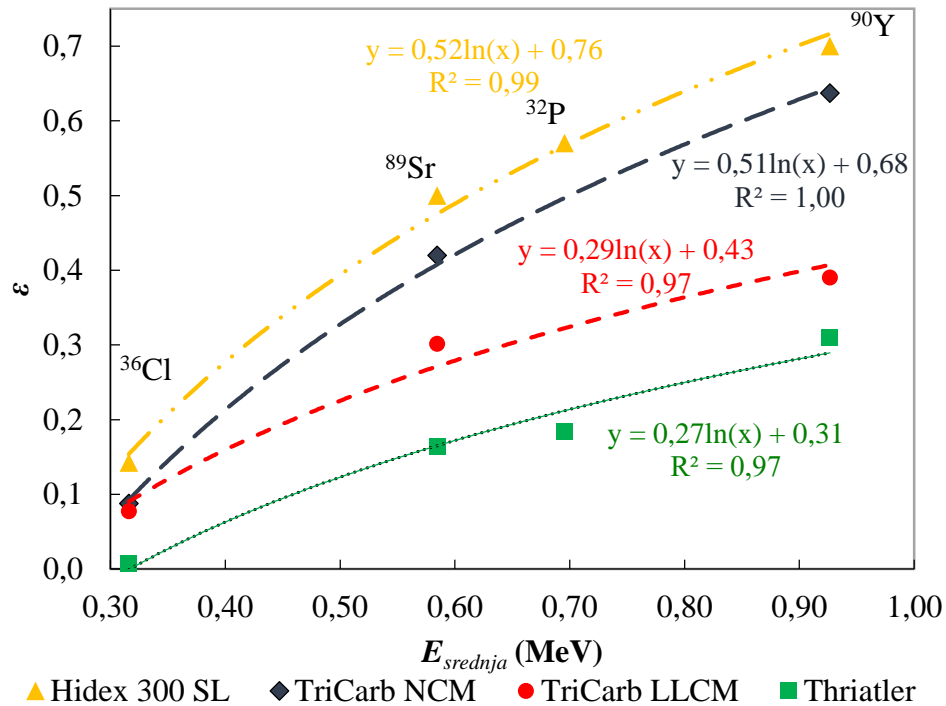
Dobiveni rezultati ukazuju kako je ovisnost broja impulsa o koncentraciji aktivnosti ^{90}Sr linearno zavisna. Učinkovitost detekcije najniža je u vodi (oko 40 %, međutim uz dodatak 0,1 mg stroncijevog nitrata porasla je na oko 46 %), a značajno poraste s dodatkom dušične kiseline te daljnjim povećanjem kiseline i učinkovitost detekcije blago raste, od oko 50 do oko 54 % u 5 M HNO₃, u staklenim bočicama, što se moglo vidjeti na **Slici 45**.

4.2.2. Učinkovitost detekcije na koloni

Kako bi se utvrdila ovisnost učinkovitosti detekcije na koloni o energiji emitiranih beta čestica, različiti čisti beta emiteri, ^{36}Cl , ^{89}Sr , ^{32}P i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (**Tablica 11.**) brojeni su pri različitim uvjetima brojenja i na različitim instrumentima kako je opisano ranije. Prema literaturi [206] kombinacija plastične kolone i staklene scintilacijske bočice daje najbolju učinkovitost detekcije, stoga su za određivanje učinkovitosti detekcije na koloni korištene staklene, a ne plastične scintilacijske bočice u koju se uranja kolona. Razlog je što je transmisija svjetlosti veća kroz staklo nego plastiku.

Tablica 11. Srednja i maksimalna energija β - prijelaza

| Nuklid | ^{36}Cl | ^{89}Sr | ^{32}P | ^{90}Sr | ^{90}Y |
|---------------------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $E_{\beta\text{srednja}}$, MeV | 0,316 | 0,585 | 0,696 | 0,196 | 0,927 |
| $E_{\beta\text{max}}$, MeV | 0,710 | 1,495 | 1,711 | 0,546 | 2,279 |



Slika 50. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem radionuklida ($A \sim 100$ Bq) u ovisnosti o srednjoj energiji beta emitera. Radioaktivni standardi razrijeđeni s 1 mL vode u plastičnim mini kolonama, stavljene u staklene scintilacijske bočice.

Rezultati prikazani na **Slici 50** pokazuju kako učinkovitost detekcije raste na svim detektorima s porastom energije emitiranih beta čestica. Također, rezultati potvrđuju činjenicu kako se odnos eksperimentalno dobivene učinkovitosti detekcije Čerenkovljevog zračenja (ϵ) i srednje energije beta čestica (E_{srednja}) može opisati prirodnom logaritamskom funkcijom, kao što je pokazano u literaturi [174], uz koeficijent korelacije $R^2 \geq 0,99$. Nešto niži koeficijent korelacije ($R^2 \geq 0,97$) dobiven je na Triatleru i Tri-Carb 3180 TR/SL u LLCM-u, što je vjerojatno rezultat dobiven zbog manjeg broja registriranih impulsa u minuti i pripadajuće statistike brojenja zbog različite konstrukcije instrumenta (Triatler) i načina registriranja impulsa (Tri-Carb) gdje je učinkovitost detekcije generalno snižena. Ovaj rezultat treba, također, promatrati u kontekstu prethodne rasprave o svrsishodnosti računanja učinkovitosti detekcije prema modelu odnosno mogućnosti primjene takovog modela na ovakve sustave. Najveća učinkovitost detekcije dobivena je na Hidex 300 SL (3 PMT), dok je najniža na Triatleru (1 PMT), što je i za očekivati

s obzirom na ranije dobivene rezultate u otopini. Radi provjere mogućnosti povećanja detekcije, PE kolone okružene su vodom te su uzorci nanovo brojeni. Rezultati u **Tablici 12** ukazuju kako se učinkovitost detekcije na Hidex 300 SL nije značajno promijenila dodatkom vode oko kolone, međutim u slučaju brojenja uzoraka na Tri-Carbu (NCM i LLCM), učinkovitost detekcije je narasla, a najveći utjecaj uočen je u slučaju brojenja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u LLCM-u.

Tablica 12. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja za standardne otopine radionuklida u 1 mL vodene otopine ili tinte na Hidex 300 SL i Tri-Carb (LLCM and NCM). Aktivnost radionuklida u uzorcima je oko 100 Bq.

| standard | Hidex 300 SL | | Tri-Carb 3180 TR/SL | | | |
|----------------------------------|----------------|--|---------------------|--|----------------|--|
| | ϵ , % | $\epsilon_{\text{okružena vodom}}$, % | LLCM | | NCM | |
| | | | ϵ , % | $\epsilon_{\text{okružena vodom}}$, % | ϵ , % | $\epsilon_{\text{okružena vodom}}$, % |
| 1 mL vodene otopine | | | | | | |
| ^{36}Cl | 14,24 ± 1,51 | 13,71 ± 1,55 | 7,74 ± 1,71 | 8,29 ± 1,90 | 8,74 ± 2,12 | 9,16 ± 1,89 |
| ^{89}Sr | 50,09 ± 1,45 | 50,44 ± 1,51 | 30,13 ± 1,60 | 32,47 ± 1,70 | 41,97 ± 1,66 | 43,27 ± 1,53 |
| ^{32}P | 57,00 ± 1,46 | 57,29 ± 1,42 | - | - | - | - |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}^*$ | 70,41 ± 1,30 | 70,11 ± 1,35 | 39,13 ± 1,47 | 50,21 ± 1,51 | 63,70 ± 1,53 | 69,45 ± 1,28 |
| 1 mL tinte | | | | | | |
| ^{36}Cl | 1,89 ± 2,32** | 2,36 ± 2,23 | 0,32 ± 3,55 | 0,56 ± 3,35 | 0,49 ± 3,05 | 0,58 ± 3,45 |
| ^{89}Sr | 10,01 ± 1,73 | 12,95 ± 1,79 | 1,94 ± 3,14 | 3,69 ± 2,87 | 4,77 ± 2,42 | 4,86 ± 2,42 |
| ^{32}P | 15,12 ± 1,65 | 17,62 ± 1,75 | - | - | - | - |
| $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}^*$ | 22,39 ± 1,57 | 27,26 ± 1,82 | 4,80 ± 2,15 | 12,63 ± 2,38 | 13,75 ± 2,01 | 19,47 ± 1,58 |

*u ravnoteži, **1,89 ± 2,32 znači da je učinkovitost detekcije 0,0189 ± 0,0004

Glavni utjecaji koji mogu biti razlog navedenog efekta su promijena geometrije, prodiranje visokoenergetskih beta čestica u okolnu vodu, apsorpcija i raspršenje Čerenkovljevih fotona te ograničenja učinkovitosti detekcije zbog konstrukcije detektorskog sustava. U navedenim eksperimentima geometrija uzoraka nije mijenjana između mjerenja tako da jedina promijena učinkovitosti detekcije može biti zbog raspršenja svjetlosti. Za Hidex 300 SL ako se pretpostavi da su sve tri PMT premazane reflektirajućom bojom i praktično u potpunosti pokrivaju cilindričnu geometriju bočice ovaj rezultat je očekivan.

U slučaju Tri-Carb 3180 TR/SL povećanje učinkovitosti detekcije je preveliko da bi se moglo objasniti samo navedenim razmatranjima. Pretpostavka je da u ovom slučaju svi fotoni proizvedeni u koloni nisu detektirani na dvije PMT te dodatno, kako je značajan dio Čerenkovljevih fotona generiran na stijenci PE kolone gdje je većina β zračenja apsorbirana s obzirom da PE niske gustoće ima gustoću sličnu vodi pa je stoga i domet elektrona odnosno

broj emitiranih fotona sličan. Dodatak vode oko kolone na neki način homogenizira emitirano zračenje odnosno zračenje je više izotropno [207], što omogućuje da u danom vremenu koincidencije obje PMT istovremeno detektiraju više fotona. Isti učinak je primijećen i na Quantulusu 1220, LSC s također dvije PMT, gdje je određena učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ oko 37 %, a dodatkom vode oko PE kolone povećana na 40 %.

Kako bi se potvrdila navedena hipoteza, odnosno da je za navedeni efekt razlog raspršenje fotona, a ne proizvodnja dodatnih fotona izvan kolone u slučaju prodiranja visokoenergetskih β čestica kroz PE stijenku, napravljen je set eksperimenata gdje su standardi pripremljeni u otopini tinte, obojena je s vanjske strane stijenka PE kolone ili je kolona okružena otopinom tinte umjesto vode. U slučaju kada su standardi pripremljeni u 1 mL tinte umjesto vode, učinkovitost detekcije na Hidex 300 SL je i dalje značajno visoka (osim za niskoenergetski ^{36}Cl), dok je na Tri-Carb učinkovitost detekcije ^{90}Y 14 % u NCM, te samo 5 % u LLCM. Na Triatleru, učinkovitost detekcije ^{90}Y je svega 1 %, dok u slučaju drugih nuklida je broj registriranih impulsa na razini osnovnog zračenja. Ako se uzme u obzir da je svjetlost u otopini apsorbirana, detektirani fotoni nastali su interakcijom beta čestica sa stijenkom PE kolone te manjim dijelom staklene bočice. U slučaju kada je obojena stijenka PE kolone, na Triatleru su detektirani samo impulsi osnovnog zračenja, dok su na Hidex-u 300 SL i Tri-Carb 3180 TR/SL ipak detektirani događaji proizašli raspadom ^{90}Y . U tim slučajevima, bez obzira bili standardi pripremljeni u vodi ili tinti, učinkovitost detekcije ^{90}Y na Hidex 300 SL je oko 10 %, dok na Tri-Carb 3180 TR/SL oko 8 %. Ovo su evidentno registrirani fotoni koji su nastali sudarom visokoenergetskih čestica sa staklenom stijenkom bočice. U slučaju kada su PE kolone okružene s tintom, u svim uzorcima su registrirani samo impulsi osnovnog zračenja, jer su svi nastali Čerenkovljevi fotoni apsorbirani. S druge strane, ako su PE kolone u kojima su standardi u otopini tinte, okružene vodom, učinkovitost detekcije raste. U slučaju brojenja ^{90}Y na Tri-Carb 3180 TR/SL u LLCM-u, učinkovitost detekcije je čak 2,5 puta veća nego kad PE kolona nije okružena vodom.

Opisani eksperiment s tintom ukazuje kako je moguće koristiti Čerenkovljevo brojenje i za uzorke u kojima je prisutno gašenje zbog boje (*color quench*), štoviše, dva radionuklida u uzorku se mogu međusobno diskriminirati namjernim dodatkom agensa koji bi uzrokovao gašenje zbog boje. Navedeno bi moglo poslužiti i kod razvoja brzih metoda detekcije $^{89,90}\text{Sr}$.

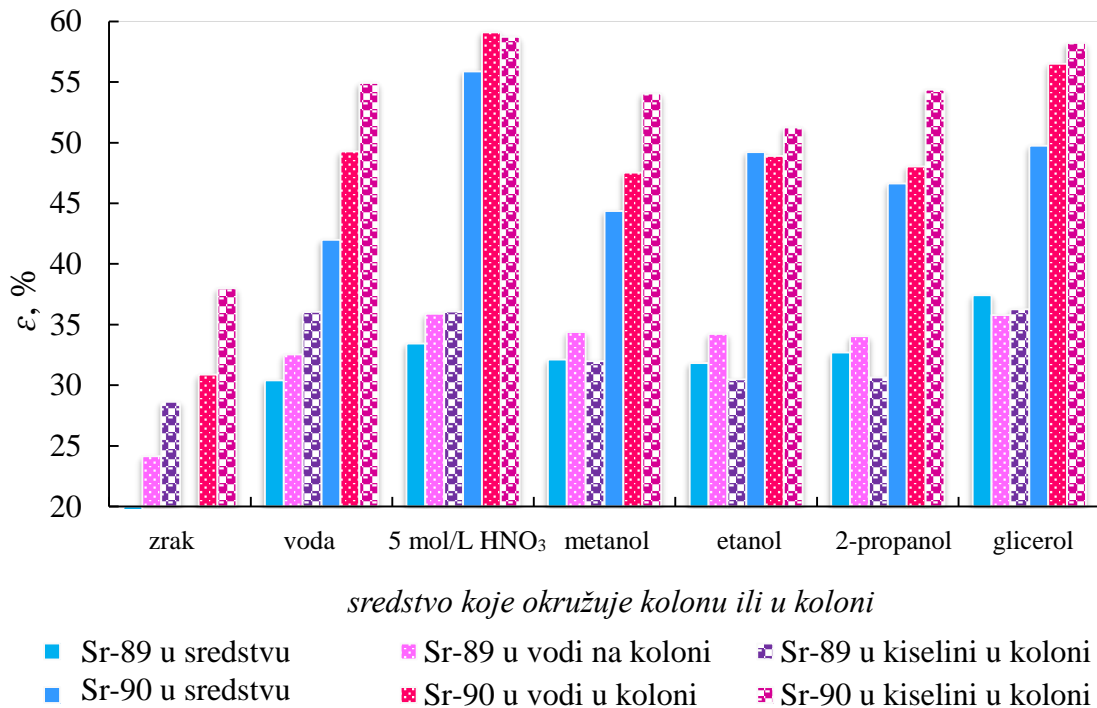
Parametar koji bi mogao imati utjecaj na učinkovitost detekcije, a može se mijenjati je i vrijeme koincidencije, odnosno vrijeme u nanosekundama u kojem ako PMT registriraju događaj, kažemo da su registrirale istovremeno i uzet je kao pravi događaj. Vrijeme

koincidencije je zadano od strane proizvođača na 35 ns u slučaju Hidex 300 SL, odnosno 18 ns na Tri-Carb. Ukoliko se na Hidex 300 SL vrijeme koincidencije smanji na 18 ns, učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ se smanji za 25 %, i ne mijenja se dodavanjem vode oko kolone. S druge strane, produljenje vremena koincidencije na Tri-Carb-u nije utjecalo na promjenu učinkovitosti detekcije, ali je malo porastao broj impulsa osnovnog zračenja.

4.2.2.1. Utjecaj otapala u koloni i oko kolone na učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja

Raniji rezultati pokazali su kako različita otapala utječu na učinkovitost detekcije Čerenkovljevim brojenjem. Obzirom da se prilikom odjeljivanja stroncija od smetajućih elemenata koriste različita otapala, primjerice voda ili dušična kiselina, dodatno je na Tri-Carb3180 TR/SL ispitana ovisnost detekcije o vrsti otapala u koloni, ali i mogućnost promjene otapala oko kolone (voda, 5 mol/L HNO_3 , alkohol), radi poboljšanja učinkovitosti detekcije. Rezultati prikazani na **Slici 51** ponovno ukazuju kako brojenjem vodene otopine standarda ^{89}Sr odnosno $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u koloni, koja je umetnuta u staklenu scintilacijsku bočicu prije brojenja, učinkovitost detekcije u LLCM-u na Tri-Carb je značajno snižena (24 % za ^{89}Sr i 31 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) u odnosu na učinkovitosti detekcije izotopa u ≈ 15 mL vodene otopine u plastičnoj scintilacijskoj bočici (33 % za ^{89}Sr i 42 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Ukoliko su brojeni standardi u otopini 5 mol/L HNO_3 u koloni, učinkovitost detekcije je očekivano viša nego u vodi (29 % za ^{89}Sr i 38 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) te je nešto niža u odnosu na učinkovitosti detekcije standarada u vodi direktno u bočici, ali značajno niže u odnosu kada su standardi u otopini 5 mol/L HNO_3 u bočici (33 % za ^{89}Sr i 56 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Dodavanjem otapala u bočicu oko kolone, u svim slučajevima, značajno je povećana učinkovitost detekcije te je slična ili viša nego u slučaju brojenja direktno u scintilacijskoj bočici.

Rezultati dobiveni brojenjem standarada u plastičnim bočicama promijenom otapala ukazuju kako je najveća učinkovitost detekcije ^{89}Sr u glicerolu, što je i očekivano, obzirom da je index refrakcije glicerola ($n = 1,47$) najviši u odnosu na ispitivana otapala (indeks refrakcije ostalih otapala je $n < 1,38$). U slučaju $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ učinkovitost detekcije je najviša u otopini 5 mol/L HNO_3 , zbog ranije opisanog učinka koji je zamjetan u slučaju brojenja uzoraka koji sadrže visokoenergetske beta čestice u LLCM-u.

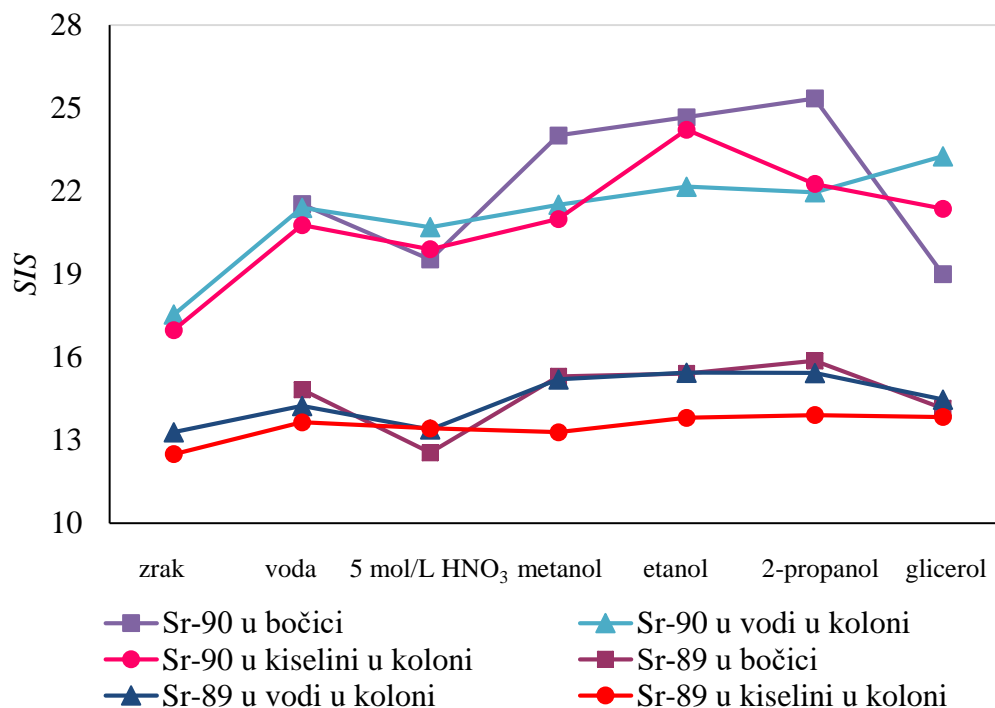


Slika 51. Učinkovitost detekcije ^{89}Sr i ^{90}Sr na Tri-Carb 3180 TR/SL u LLCM-u u plastičnoj scintilacijskoj bočici ovisno o otapalu te na koloni punjenoj otopinom standarda u vodi ili 5 mol/L HNO_3 , okružene različitim otapalima.

Općenito gledano, najviše učinkovitosti detekcije dobivene su ukoliko je u koloni standard u otopini 5 mol/L HNO_3 te je kolona okružena otopinom 5 mol/L HNO_3 ili glicerolom (36 % za ^{89}Sr i 56-58 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Obzirom da dodatkom glicerola oko kolone nije značajnije porasla učinkovitost detekcije može se zaključiti kako je ovo dodatna potvrda prethodno razmatrane činjenice da je većina Čerenkovljevih fotona proizvedena u koloni i na njenoj stijenci, a otapalo oko kolone samo povećava raspršenje proizvedene svjetlosti koja je onda detektirana s većom učinkovitosti na obje PMT istovremeno. Ukoliko su uzorci okruženi vodom, u slučaju ^{89}Sr dobivena je jednako dobra učinkovitost detekcije, dok je za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ nešto niža, oko 55 %, ali zbog jednostavnije manipulacije i ekološki veće prihvatljivosti za daljnja istraživanja će upravo voda biti odabrana kao otapalo za povećanje učinkovitosti detekcije na koloni.

Dosad je utvrđeno kako je učinkovitost detekcije viša ako je standard u kiselini nego u vodi. Međutim, u slučaju ^{89}Sr u 5 mol/L HNO_3 u koloni, gdje je kolona okružena primarnim alkoholima, učinkovitost detekcije je niža nego kad je ^{89}Sr u vodi u koloni, okružen istim alkoholima. Razlog navedenom učinku bi se mogao protumačiti parametrom *SIS* (spektralni indeks). Parametar *SIS* se razlikuje ovisno o otapalu u kojem se standard nalazi i o energiji beta

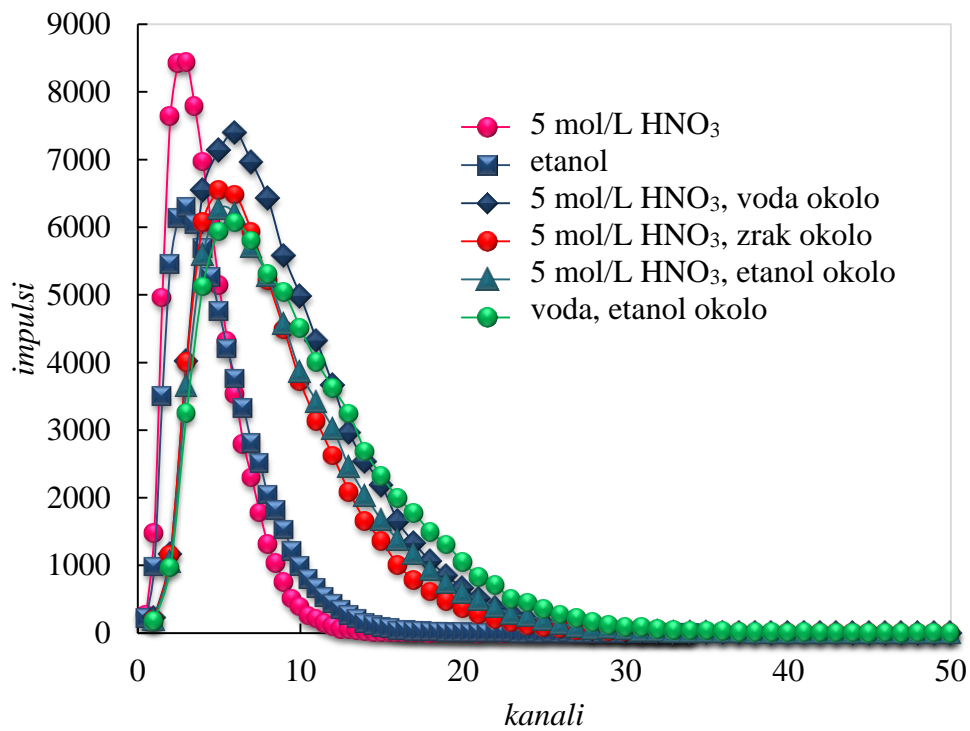
čestica te je veći za čestice viših energija. Na **Slici 52** vidljivo je kako je *SIS* najniži kada je radioaktivni standard u bočici direktno pomiješan s 5 mol/L HNO₃, dok je viši u slučajevima kada je standard pomiješan s primarnim alkoholima. Navedeno bi značilo da kiselina gasi signal i pomiče spektar u lijevo, prema nižim energijama, što je vidljivo na **Slici 53**. Međutim, kako je već utvrđeno da je brojenjem uzoraka u LLCM-u, ako nitratni ioni nisu prisutni u uzorku, dio pravih signala odbačen, učinkovitost detekcije najviša je u otopini dušične kiseline, a ne u alkoholima. U slučaju kada je standard ⁸⁹Sr u koloni i okružen različitim sredstvima, nije uočen isti trend promjene parametra *SIS* kao kod direktnog miješanja standarda s otapalom. Kako većina Čerenkovljevih fotona nastaje u koloni i na njenoj stijenci, parametar *SIS* kada je standard u 5 mol/L HNO₃, bez obzira na variranje otapala oko kolone, sličan je onom u 5 mol/L HNO₃ u bočici, između 13 i 14, što je manje u odnosu rezultate dobivene kada je standard u drugom otapalu ili u vodi. S druge strane, taj učinak nije primjetan u slučaju visokoenergetskog ⁹⁰Sr/⁹⁰Y jer dio Čerenkovljevog zračenja nastaje izvan kolone pa je *SIS* viši nego u samoj 5 mol/L HNO₃. Dobiveno je da je *SIS* najniži za 5 mol/L HNO₃ te raste slijedom voda > metanol > etanol > 2-propanol > glicerol. Rezultat ponovno navodi na zaključak da je došlo do gašenja signala iz uzorka 5 mol/L HNO₃, što je u skladu s ranije dobivenim rezultatima.



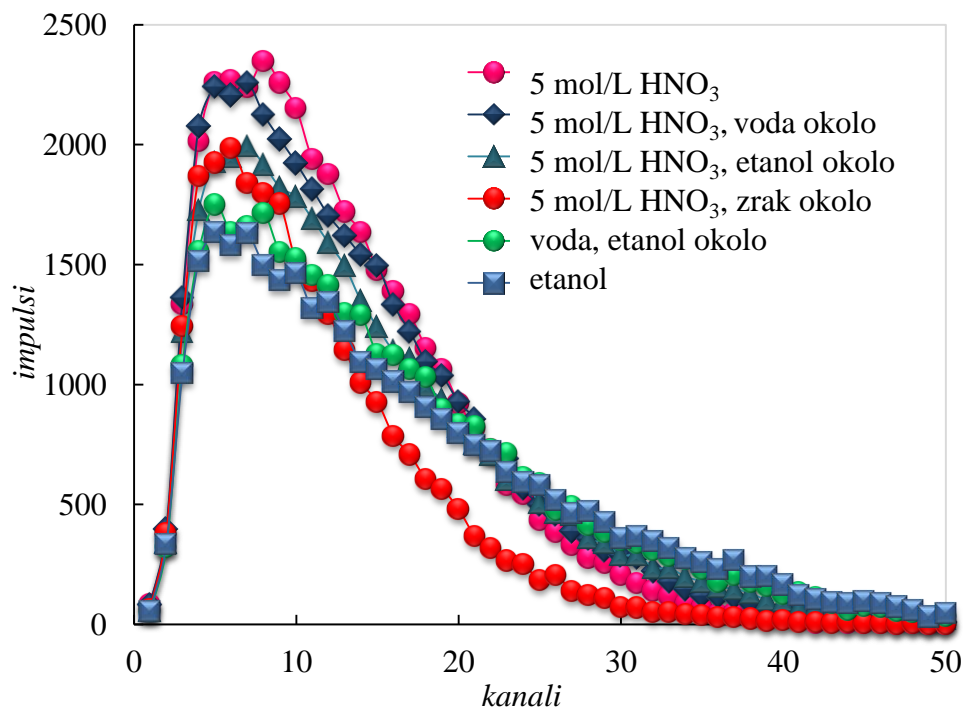
Slika 52. Spektralni indeks (*SIS*) ovisno o primjenjenom otapalu i eksperimentalnim uvjetima za ⁸⁹Sr i ⁹⁰Sr/⁹⁰Y.

Međutim, kako je u LLCM-u u slučaju 5 mol/L HNO₃ odbačeno manje pravih signala, sam spektar je viši, odnosno puno je više signala registrirano u nižim kanalima (**Slika 53.**), dok u slučaju primarnih alkohola, porastom C atoma u lancu, spektar se proširuje prema višim kanalima (primjer spektar u etanolu), ali je broj registriranih impulsa u nižim kanalima manji, stoga veći *SIS* posljedično ne znači višu učinkovitost detekcije. Može se pretpostaviti da je to posljedica različite transmisije medija u području najveće učinkovitosti fotomultiplikacijskih cijevi. U slučaju kada su radioaktivni standardi pomiješani s glicerolom, dobivena je niža vrijednost parametra *SIS*, što je izraženo u slučaju ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Najvjerojatniji razlog je viša gustoća glicerola u odnosu na druga otapala, gdje elektroni vrlo brzo gube energiju i shodno tome je *SIS* niži, a s druge strane zbog visokog indeksa refrakcije, odnosno nižeg praga detekcije Čerenkovljevog zračenja, učinkovitost detekcije je i dalje visoka.

a)



b)



Slika 53. Spektri a) ^{89}Sr i b) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ brojeni u plastičnim bočicama te u kolonama umetnutim u staklene bočice. Kolone su dalje okružene vodom ili etanolom. Uvjeti brojenja: 30 minuta, LLCM na Tri-Carb 3180 TR/SL.

Ako se detaljnije prouče dobiveni spektri ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, u slučaju brojenja ^{89}Sr u koloni, spektar je pomaknut prema višim kanalima u odnosu na uzorke ^{89}Sr direktno pomiješane s otapalom u bočici, dok u slučaju ^{90}Y taj učinak nije uočen. Iz spektara se također može uočiti kako je spektar veći ukoliko se kolona okruži tekućim medijem, u odnosu na slučaj kada je zrak oko kolone. U slučaju kada je kolona koja sadrži ^{89}Sr u 5 mol/L HNO_3 okružena etanolom, spektar je po obliku sličniji onom u 5 mol/L HNO_3 , dok je u slučaju $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ prvi dio spektra, do 15-og kanala sličniji spektru u 5 mol/L HNO_3 , nakon čega je sličniji spektru dobivenom u etanolu, gdje je vidljiv tzv. rep spektra (*eng. tailing*). To se ponovno može objasniti da visokoenergetski elektroni emitirani raspadom ^{90}Y prođu kroz stijenke kolone i proizvedu Čerenkovljev efekt u okolnom mediju, konkretno u etanolu.

4.2.2.2. Utjecaj materijala i punila kolone na učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja

Prilikom razvoja metode određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ direktno na koloni, razmatrane su različite dimenzije kolona te materijal i debljina stijenke, kao i njezin oblik. U tu svrhu napravljeni su različiti prototipovi kolona, ili su korišteni komercijalno dostupni materijali, poput kanila od medicinske igle, eppendorf kivete, spektrofotometrijske kivete te komercijalno dostupne kolone Supelco, kako je prikazano na **Slici 54**.



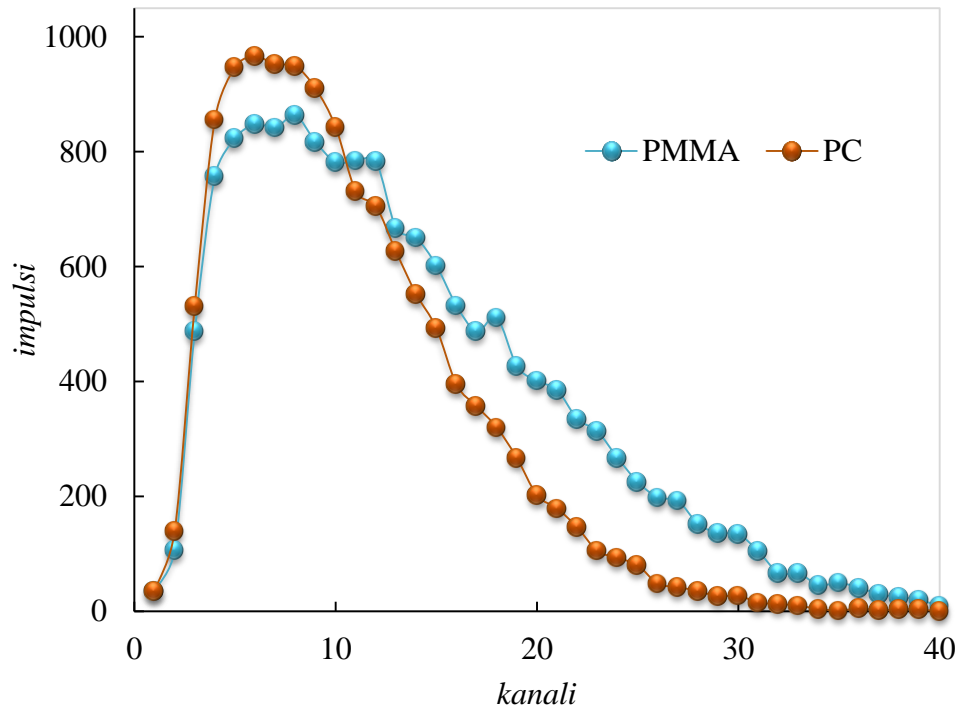
Slika 54. Korištene kolone u radu: eppendorf kiveta, Supelco kolona, kolona s tankom stijenkom (0,5 mm), plastična pipeta, kanila od igle, kiveta DLS, polikarbonatna kolona PC (debljina stijenke 1 mm), PC (debljina stijenke 2 mm). Slika je povezana sa **Tablicom 13**.

Tablica 13. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevog zračenja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u ovisnosti o vrsti materijala plastične kolone. Kolona je uronjena u staklenu scintilacijsku bočicu napunjenu s 15 mL vode. ε = učinkovitost detekcije, n = indeks refrakcije.

| <i>vrsta kolone</i> | <i>materijal kolone</i> | ε | n [208] |
|------------------------------------|-------------------------|---------------|-----------|
| <i>eppendorf kiveta</i> | PP | 0,5800 | 1,49 |
| <i>supelco kolona</i> | PP | 0,5820 | 1,49 |
| <i>Tanka stijenka (0,5 mm)</i> | PMMA | 0,5920 | 1,49 |
| <i>plastična pipeta</i> | LDPE | 0,5599 | 1,51 |
| <i>kanila od igle</i> | PVC | 0,5750 | 1,54 |
| <i>kiveta DLS</i> | PS | 0,5750 | 1,59 |
| <i>PC (debljina stijenke 1 mm)</i> | PC | 0,5136 | 1,59 |
| <i>PC (debljina stijenke 2 mm)</i> | PC | 0,5143 | 1,59 |

- PP – polipropilen, PMMA – pleksiglas, LDPE – polietilen niske gustoće, PVC – polivinilklorid, PS – polistiren, PC – polikarbonat

Iz **Tablice 13** je vidljivo kako je učinkovitost detekcije bez obzira na indeks refrakcije, više manje slična, a najviša je ako se koristi kolona napravljena od poli(metil metakrilat), (PMMA) odnosno pleksiglasa, gdje je stijenka vrlo tanka, svega 0,5 mm. Jedino je niža za kolone izrađene od polikarbonata. Polikarbonat je manje propustan u UV dijelu elektromagnetskog spektra od ostalih materijala, jer propušta svjetlost valne duljine iznad 390 nm [209], što može biti razlog navedenog učinka. Navedeno razmatranje može se potvrditi dobivenim spektrima prikazanima na **Slici 55**. Vidljivo je kako je puno više registriranih impulsa u višim kanalima u slučaju kada je pleksiglas korišten za materijal kolone, u odnosu na polikarbonat, što znači da je registrirano više visokoenergetskih fotona, čije su valne duljine u UV području.



Slika 55. Spektar ^{90}Y dobiven Čerenkovljevim zračenjem ($A \sim 15$ Bq) otopine izotopa u kolonama izrađenima od pleksiglasa (PMMA) i polikarbonatnog (PC) materijala.

Dodatno, stajanjem polikarbonatne kolone punjene smolom, gdje je prilikom upotrebe korištena otopina dušične kiseline, materijal je požutio (**Slika 54.** zadnja kolona), što također utječe na sniženje učinkovitosti detekcije. Niti jedna izrađena kolona nije pokazala veliku stabilnost tijekom korištenja, mehaničku otpornost kao niti otpornost prema kiselinama, stoga su se kao najbolje pokazale komercijalno dostupne Supelco kolone volumena 1 mL.

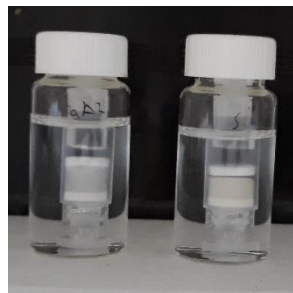
Prilikom odabira kolone bitna je dimenzija scintilacijskih bočica, koje ograničavaju maksimalnu širinu i visinu kolone. Uzimajući u obzir veličinu bočica, čiji je promjer 2,7 cm, a visina 6 cm te otvor grla 1,6 cm [188], proizlazi da širina kolone mora biti manja od 1,6 cm, a visina maksimalno 5,8 cm, kako bi stala u bočicu. Dodatno, kako je određeno da je učinkovitost detekcije u bočici stabilna pri volumenima između 7 – 18 mL na Tri-Carb 3180 TR/SL, dno kolone treba biti na visini od barem 1,4 cm (ako se uzme da je debljina stijenke staklene bočice oko 1-1,1 mm), a maksimalna visina uzorka u koloni oko 3,65 cm, kako bi učinkovitost detekcije vezanog stroncija na smolu bila nepromijenjena u datom smislu. U slučaju Supelco kolona, kada se stave u scintilacijsku bočicu, te uz stavljanje fritu, kako ekstrakcijsko sredstvo ne bi iscurilo kroz kolonu, najniža visina ekstrakcijskog sredstva je 1,5 cm, što odgovara navedenim zahtjevima.

Učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u 0,5 mol/L HNO_3 provjerena je na SL kolonama s punjenima od 0,2 g, 0,5 g i 0,7 g smole, a dobiveni rezultati (**Tablica 14.**) potvrđuju kako učinkovitost detekcije ne ovisi o visini kolone jer je dobivena učinkovitost detekcije $50,17\% \pm 0,19\%$. Dobiveno vrijeme poluraspada potvrđuje čistoću eluiranog ^{90}Y , a grafički prikazi praćenja prirasta ^{90}Y na koloni i ^{90}Y eluiranog s kolone prikazani su u Prilogu H.

Tablica 14. Određivanje učinkovitosti detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ iz otopine 0,5 mol/L HNO_3 u ovisnosti o količini SuperLig 620 u Supelco koloni uz eksperimentalno određena vremena poluraspada eluiranog ^{90}Y .

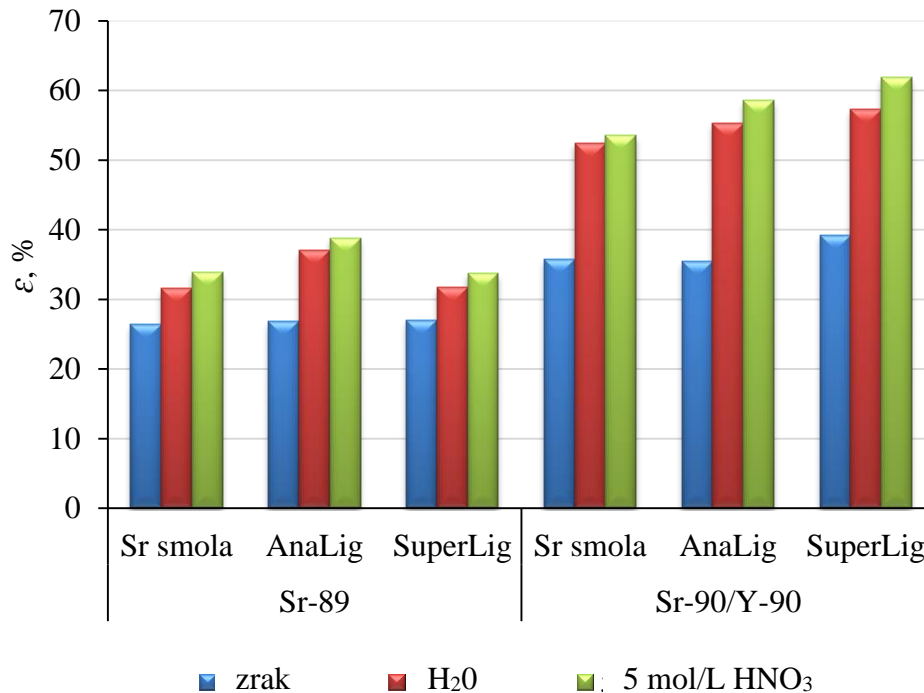
| $m_{\text{smole}}/V_{\text{k}}$ | $A(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}),$ Bq | $\varepsilon, \%$ | $t_{1/2}, \text{h}$ (raspad eluiranog ^{90}Y) |
|---------------------------------|--|-------------------|--|
| 0,2 g / 0,36 mL | 487 | 49,98 | 63,83 |
| 0,5 g / 0,95 mL | 490 | 50,35 | 63,88 |
| 0,7 g / 1,27 mL | 484 | 50,18 | 64,53 |

Kolone su pripremljene prije detekcije na način prikazan na **Slici 56.**



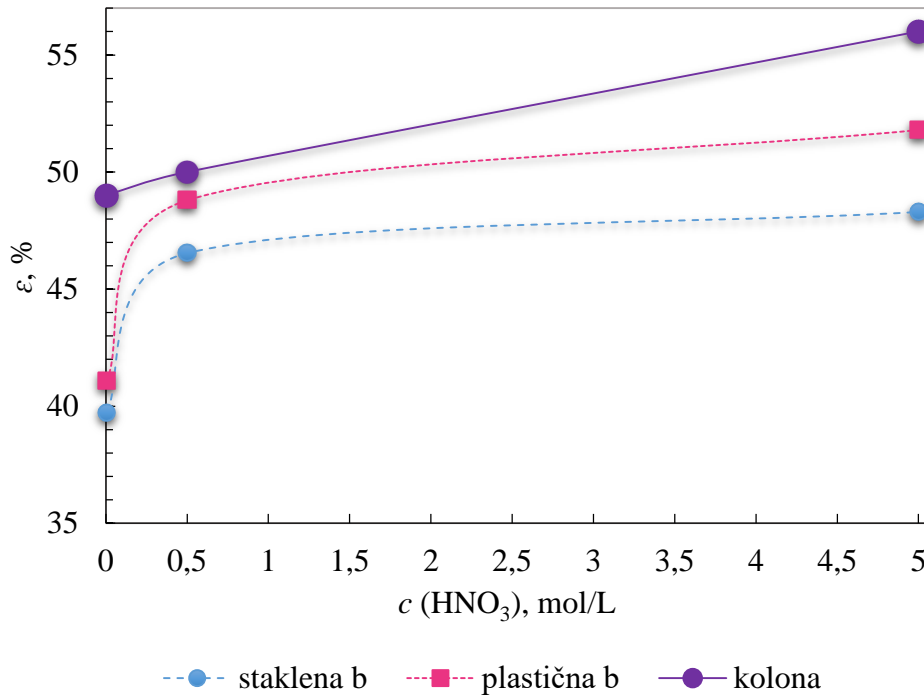
Slika 56. Supelco kolone punjene AL i SL smolama, okružene vodom i pripremljene za brojenje na tekućinskom scintilacijskom brojaču.

U svrhu određivanja učinkovitosti detekcije na koloni punjenoj ekstrakcijskim smolama, određena je učinkovitost detekcije ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na Sr smoli, AL i SL ($m_{\text{smole}} = 0,2 \text{ g}$, $\phi = 0,4 \text{ cm}$). Iz dobivenih rezultata (**Slika 57.**) ponovno se može uočiti povećanje učinkovitosti detekcije ako je kolona okružena tekućinom. Najveća učinkovitost detekcije dobivena je kada su kolone okružene 5 mol/L HNO_3 . Učinkovitost detekcije na Sr smoli slična je učinkovitosti dobivenoj kada se u koloni nalazila otopina standarda, dok je na AL i SL nešto viša. Navedeni učinak može se objasniti jer su navedeni materijali napravljeni od silikata čiji je indeks refrakcije viši, $n = 1,54$ [208] nego vode, $n = 1,33$, što utječe na sniženje praga detekcije Čerenkovljevih fotona i posljedično više detektiranih fotona. Također, vizualnim pregledom može se utvrditi kako su SL i AL materijali prozirniji od Sr smole. Dodatno je određena i učinkovitost detekcije ^{90}Y na DGA smoli te je dobivena $\varepsilon(^{90}\text{Y}) = 43\%$ u otopini 0,5 mol/L HNO_3 i 47 % u 5 mol/L HNO_3 .



Slika 57. Učinkovitost detekcije ^{89}Sr i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na stroncij specifičnim smolama punjenim u kolone stavljene u staklene scintilacijske bočice, okružene zrakom (plavo), vodom (crveno) i 5 mol/L HNO_3 (zeleno).

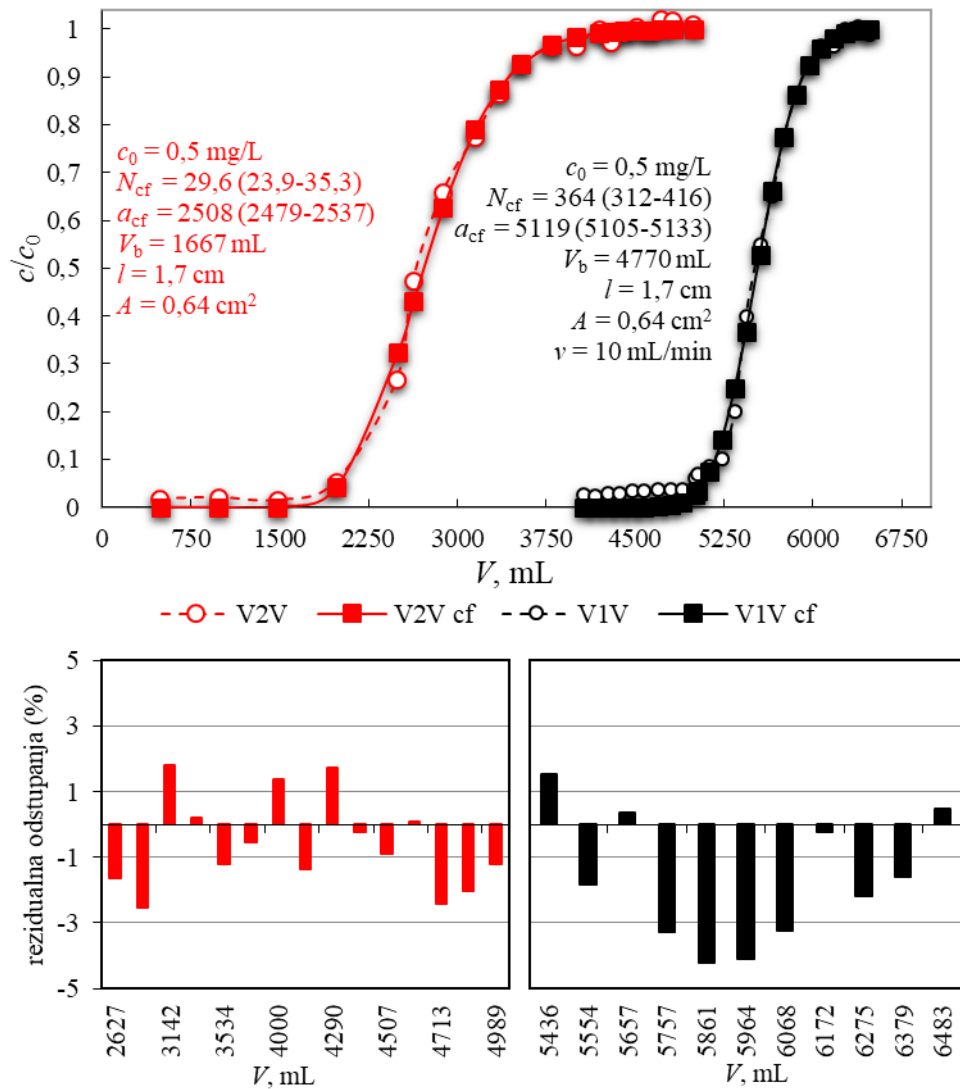
Ranije je zaključeno da se Sr iz uzorka veže na SL iz svih koncentracija HNO_3 , stoga je napravljena krivulja učinkovitosti detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na koloni, okruženoj vodom, u staklenoj bočici, u ovisnosti o koncentraciji HNO_3 , kako je prikazano na **Slici 58** te je dodatno učinkovitost detekcije uspoređena s učinkovitosti u plastičnim odnosno staklenim bočicama. Iz rezultata je vidljivo kako je učinkovitost detekcije na koloni viša nego u bočicama, što je izraženo pri nižim koncentracijama HNO_3 te da s porastom koncentracije kiseline na koloni raste i učinkovitost detekcije, slično kao i u otopini. Značajan porast učinkovitosti detekcije u 0,005 mol/L HNO_3 , može se ponovno objasniti povećanjem raspršenja svjetlosti odnosno Čerenkovljevih fotona proizvedenih u koloni jer je kolona okružena tekućim medijem, u odnosu na slučaj kada je Čerenkovljev efekt proizveden direktno u otopini.



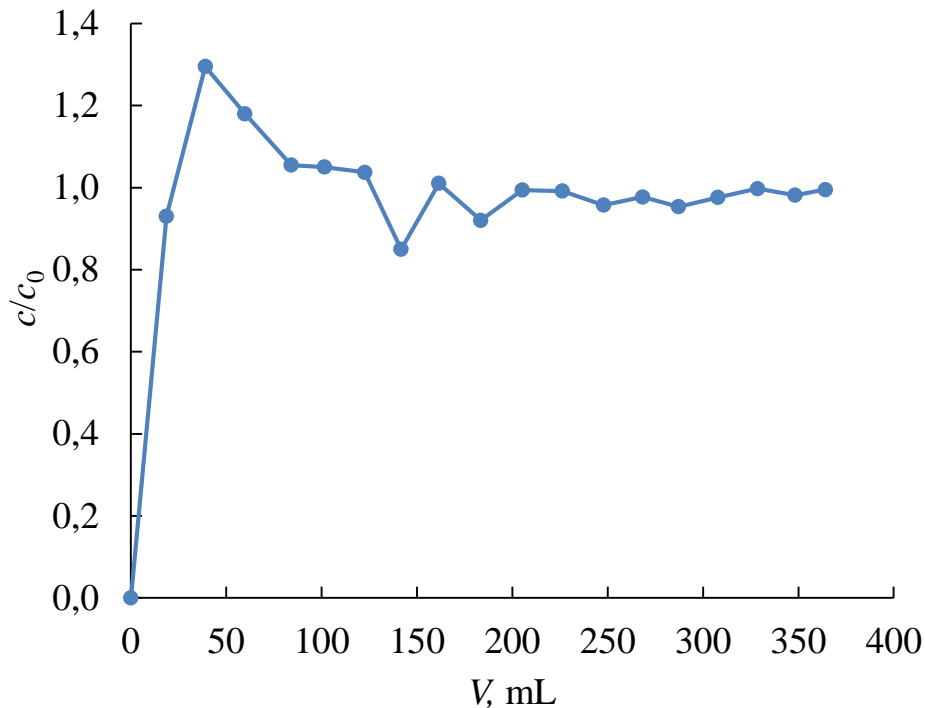
Slika 58. Učinkovitost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Čerenkovljevom zračenjem u ovisnosti o koncentraciji HNO_3 (0,005 mol/L do 0,5 mol/L HNO_3) u staklenoj scintilacijskoj bočici volumena 20 mL (plavo), plastičnoj scintilacijskoj bočici volumena 20 mL (rozo) i na koloni uronjenoj u staklenu bočicu (ljubičasto).

4.3. DETEKCIJA RADIOAKTIVNOG STRONCIJA NA KOLONI

Rezultati dobiveni iz krivulja prodora i opisani u prethodnom poglavlju odnosno detekciji na koloni, povezani su kako bi se utvrdila njihova praktična primjena odnosno koncept određivanja radioaktivnog stroncija direktno na koloni. Na **Slici 59** prikazane su krivulje prodora Sr na kolonama istih veličina u modelnoj otopini i vodovodnoj vodi. Kako je ranije utvrđeno, prisutni kationi u uzorku uzrokuju raniji prodor Sr te zasićenje kolone. U slučaju uzorka morske vode, vidljivo je da se Sr se ne veže na SL, najvjerojatnije zbog velike količine smetajućih kationa (**Slika 60.**). Dobiveni rezultat ukazuje na potrebu prethodnog uklanjanja barem dijela kationa iz uzorka, radi postizanja maksimalnog iskorištenja na koloni, gotovo 100 %, što će biti ispitano kasnije.



Slika 59. Teorijski i eksperimentalno dobivene krivulje prodora stroncija na koloni iz 0,5 M HNO₃ (V1V) i zakiseljene vodovodne vode (V2V). Slika je povezana s podacima u Tablici 5. Teorijske krivulje (V1V cf i V2V cf) dobivene su korištenjem curve fitting tool opcije (MATLAB) i Glueckaufovog izraza (64). Ispod krivulja prikazana su rezidualna odstupanja teorijskih od eksperimentalnih krivulja za područje odstupanja manje od 15 %.



*

Slika 60. Krivulja prodora Sr u uzorku morske vode. (m (SL) = 0,2 g, v = 1 mL/min).

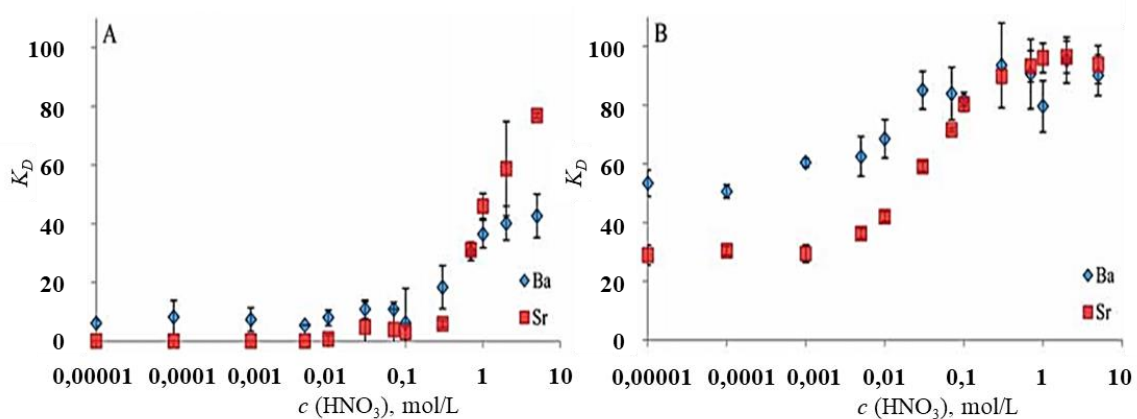
Krivulje prodora koje su snimane korištenjem ^{89}Sr poslužile su za utvrđivanje mogućnosti razvoja kolonske detekcije. Kao što je vidljivo u **Tablici 15** dobiveno je vrlo dobro slaganje rezultata između ^{89}Sr određenog iz razlike nanošenog ^{89}Sr na kolonu i uhvaćenog na izlasku s kolone te ^{89}Sr detektiranog na koloni, kako u modelnim, tako i u realnim uzorcima.

Tablica 15. Rezultati određivanja aktivnosti ^{89}Sr : izračunata aktivnost $A_{\text{rač}}$ (Bq) određena je iz razlike početne aktivnosti i u frakcijama na izlasku s kolone ($c_0 - c$) i eksperimentalno određena aktivnost na koloni A_{exp} (Bq). Rezultati su povezani s određivanjem krivulja prodora prikazanih na **Slikama 32, 60-61**.

| | oznaka | V(mL) | Nosač Sr (mg) | $A_{\text{rač}}$ (Bq) | A_{exp} (Bq) |
|------------------------|--------|-------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Modelna otopina | SL1b | 350 | 3,5 | 1730 | 1672 |
| | SL3b | 2000 | 2 | 12825 | 12187 |
| | V1V | 5000 | 2,5 | 7564 | 7499 |
| Morska voda | / | 360 | 1,8 | 3,5 | 39 |
| Vodovodna voda | / | 1020 | 1 | 7218 | 6916 |
| | V2V | 5000 | 2,5 | 510 | 513 |

4.3.1. Odjeljivanje Sr od Ba i Pb na koloni

U dosadašnjim eksperimentima utvrđeno je da je za procesiranje veće količine uzorka, prihvatljivije koristiti SL. Međutim, u slučaju rada s malim volumenima, i SL i AL pokazuju gotovo iste karakteristike. Dodatno, sami izumitelji navedenih materijala tvrde da je jedina razlika između njih što se AL preporučuje za analitičke svrhe, a SL za industrijsku uporabu [69]. Zbog činjenice da je u dostupnoj literaturi više objavljenih istraživanja u kojima se koristio AL jedan dio eksperimenata prikazanih u nastavku odrađen je korištenjem i tog materijala. Ranije je spomenuto kako se na SL osim Sr vežu Pb i Ba. Dok izotop ^{210}Pb ne utječe na detekciju, već njegov potomak ^{210}Bi , kao i ^{140}Ba zajedno s potomkom ^{140}La mogu bitno utjecati na određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ Čerenkovljevim zračenjem. Autori Swearing i Wall [84] usporedili su vezanje Sr i Ba na Sr smolu i AL, gdje su pokazali kako se Ba veže na AL jednako ili čak jače od Sr (**Slika 61.**). Također, autori Miura i Minai [90], usporedili su koeficijente raspodjele Sr i 25 drugih analita



Slika 61. Koeficijent raspodjele Sr i Ba na a) Sr smoli i b) AnaLig za različite koncentracije dušične kiseline [84].

na Sr smoli i AL u različitim koncentracijama dušične i klorovodične kiseline. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti kako Sr smola veže Sr i Pb iz dušične kiseline, dok se Ba slabije veže, pogotovo pri višim koncentracijama HNO_3 , što je u skladu s ranije objavljenom literaturom [10]. Sr i Ba se ne vežu iz klorovodične kiseline na Sr smolu, dok se Pb veže iz $c(\text{HCl}) < 4 \text{ mol/L}$. S druge strane, AL čvrsto veže sva tri analita iz obiju korištenih kiselina. Međutim, može se uočiti pad koeficijenta raspodjele Pb povećanjem koncentracije HCl.

U nastavku je korištenjem SL iz druge šarže određena učinkovitost sorpcije Sr pri m (SL) : V (otopine 100 ppm Sr) = 0,1 g : 20 mL, a dobiveni rezultat je potvrdio kako je 97 % Sr

vezano na smolu. Stoga je eksperiment sličan prethodnom ponovljen na SL te paralelno i na AL. Nakon kontakta 0,1 g smole s 20mL 0,5 mol/L HNO₃, koja sadrži po 100 ppm Sr, Ba i Pb izmjerene su koncentracije analita u konačnoj otopini, a dobivene vrijednosti su uspoređene s početnim (**Tablica 16.**).

Tablica 16. Udio vezanog Sr, Ba i Pb u smjesi navedenih iona. Početne koncentracije svih kationa su 100 mg/L. ($m_{\text{smole}}/V_{\text{otopine}} = 1 \text{ g} / 20 \text{ mL}$).

| 0,5 mol/L HNO ₃ | Početna γ iona u otopini (mg/L) | Udio vezanog analita na SL (%) | Udio vezanog analita na AL (%) |
|----------------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| Pb | 110 | 93,3 | 84,3 |
| Ba | 115 | 93,5 | 85,7 |
| Sr | 102 | 36,1 | 10,3 |

Iz rezultata je vidljivo kako i AL i SL, ne samo da imaju sposobnost vezanja oba analita, s preko 90 % vezanog i Pb i Ba na SL, odnosno 80 % na AL u ispitivanim uvjetima, već navedeni analiti smanjuju afinitet materijala prema Sr ionima. Svega 36 % Sr je vezano na SL, odnosno 10 % na AL. Stoga je potrebno razviti metodu za njihovo odjeljivanje od Sr. Treba napomenuti da su koncentracije Pb i Ba korištene u ovom eksperimentu puno veće nego što se očekuje u realnim uzorcima.

Kao što je navedeno u Literaturnom pregledu, navedeni elementi nisu međusobno odijeljeni korištenjem SL ili AL, već je za odjeljivanje Pb i Ba od Sr u protokole često uvođen dodatan stupanj pročišćavanja, kao što je uklanjanje Pb pomoću jakog kationskog izmjenjivača [86,93], što dodatno produljuje potrebno vrijeme analize. Stoga je cilj narednih eksperimenata utvrditi uvjete u kojima se Sr može brže očistiti od smetajućih iona direktno na koloni.

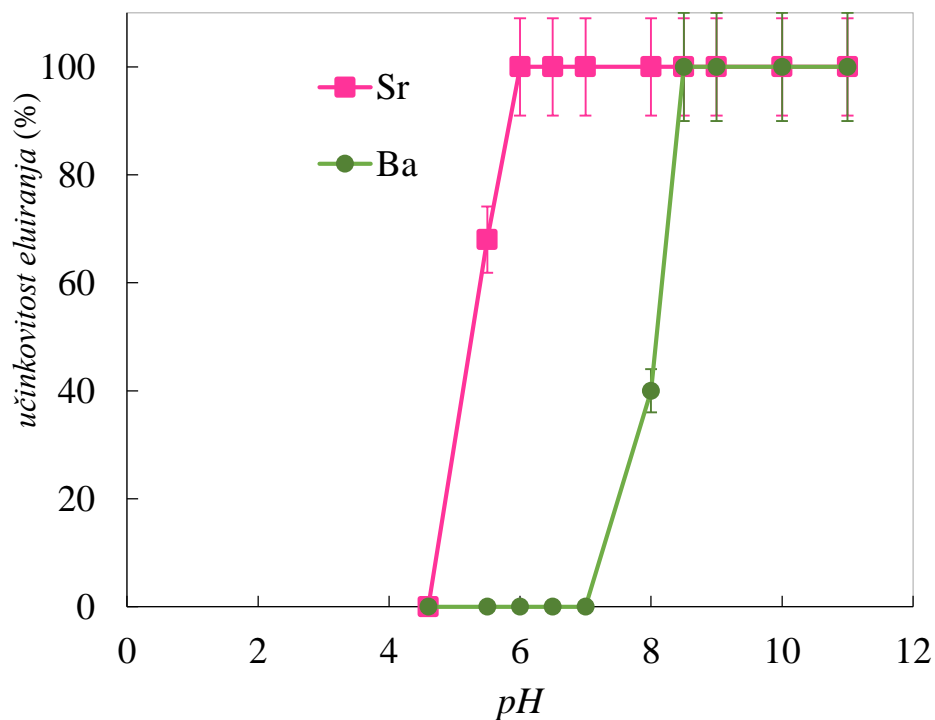
4.3.1.1. Eluiranje Pb, Sr i Ba sa SL

Svrha eluiranja Sr s kolone je mogućnost regeneriranja kolone te priprema kolone za ponovno korištenje kako bi se smanjili troškovi analize, ali i otpad. S druge strane, osim Sr, potrebno je razviti i metodu eluiranja smetajućih iona, Pb i Ba, koji se vežu na SL i AL.

Prema već ranije spomenutoj literaturi Miura i Minai [90], koeficijent raspodjele, K_D , za Pb u koncentriranoj HCl je nizak, stoga je ispitana mogućnost eluiranja Pb s 7 mol/L i 9 mol/L otopinama HCl. Dobiveni rezultat ukazuje kako Pb nije moguće kvantitativno skinuti s oba materijala (AL i SL) pomoću 7 mol/L HCl, ali je moguće pomoću 9 mol/L HCl, pri čemu su i Ba i Sr ostali vezani na smolu, te skinuti s otopinom Na₄EDTA (pH > 10), uvjeti za koje je poznato iz literature da se Sr eluira sa smola [69,76,77,87,169,210]. Međutim, na ovaj način Sr

i Ba nisu međusobno odijeljeni, što može smetati u slučaju kada se u uzorku nalazi primjerice ^{140}Ba ili $^{137\text{m}}\text{Ba}$.

Sljedeći eksperiment proveden na AL, gdje je variran pH 0,05 mol/L EDTA (**Slika 62.**) pokazuje kako se sav Sr može eluirati s AL pri pH eluensa 5,5 na više, a Ba se počne eluirati tek pri pH 8, dok se pri pH $\geq 8,5$ potpuno eluira s kolone. Navedeno znači da se Sr može eluirati sa smole, s otopinom EDTA, pH 6-7 te odijeliti od Ba, koji se zatim eluira s otopinom EDTA, pH > 9 . Obzirom da je konstanta stabilnosti kompleksa Pb-EDTA puno veća ($\log K = 18,30$) nego Sr-EDTA ($\log K = 8,80$) ili Ba-EDTA ($\log K = 7,78$) [211], a pri pH 4,6, ni Sr i Ba se ne eluiraju s kolone, moguće je da se Pb može eluirati u danom pH području prije eluiranja Sr i/ili Ba sa smole.

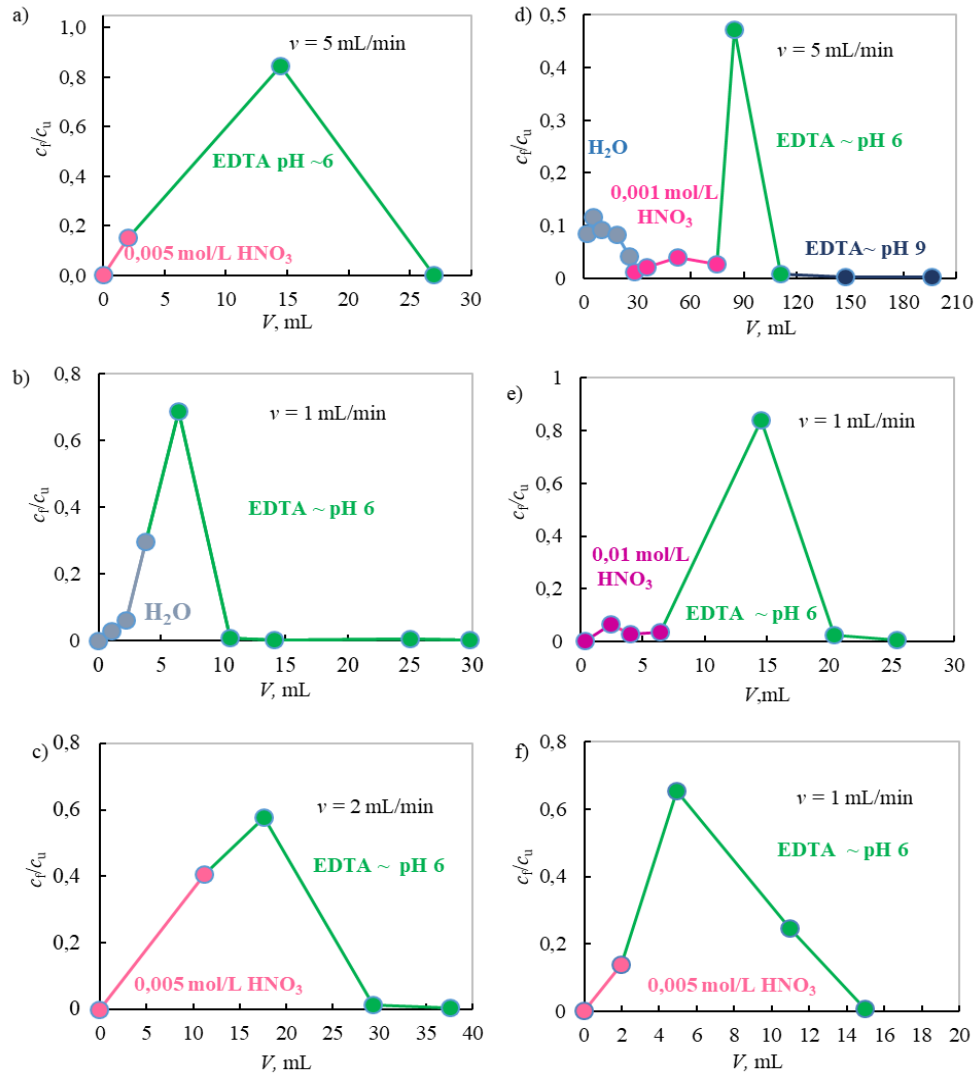


Slika 62. Učinkovitost eluiranja Sr (rozo) i Ba (zeleno) s AnaLig ovisno o pH korištenog eluensa (0,05 mol/L EDTA).

Sličan rezultat se očekuje i na SL smoli. Nakon što je na kolonu punjenu SL nanesena otopina koja sadrži ^{210}Pb , ^{85}Sr i ^{133}Ba u 0,5 mol/L HNO_3 , isti su eluirani s kolone redom s po 20 mL otopine: Pb s 9 mol/L HCl, Sr s EDTA, pH ~ 6 te Ba s EDTA, pH ~ 9 . U navedenim uvjetima, Pb se kvantitativno skinulo s kolone, međutim Sr se djelomično eluirao s otopinom 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6 jer je dio Sr izmjeren i u Ba frakciji, čime nije postignuto potpuno odvajanje. Dodatno je primijećeno kako je EDTA istaložila u Sr frakciji, gdje je izmjeren pH

oko 3. Nakon filtriranja dobiveno je da je sav ^{85}Sr ostao u filtratu, dok u talogu EDTA nije detektiran ^{85}Sr , čak niti prilikom duljeg vremena brojenja na gama brojaču (60 000 s). Obzirom da se Ba čvršće veže na SL od Sr, dobiveni rezultat omogućuje daljnji razvoj metode za kolonsku detekciju gdje se nakon eluiranja Sr pomoću EDTA, otopina zakiseli (pri čemu se EDTA istaloži) te nanese na novu SL kolonu. Na taj način, ukoliko se radi o uzorcima koji sadrže i Ba i Sr, izotopi oba elementa mogu biti kvantificirani, što će biti prikazano kasnije.

Obzirom da se Pb eluirao s kolone pomoću 9 mol/L HCl, pH na koloni je jako nizak te 20 mL otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6, nije dovoljno da se podigne pH i eluira sav Sr u danim uvjetima. Stoga je potrebna daljnja optimizacija metode. Na **Slici 63** i u **Tablici 17** prikazani su rezultati eluiranja Sr s kolone punjene s 0,1 g odnosno 0,2 g SL. Može se uočiti kako u svim slučajevima, ukoliko se kolona ispere s vodom ili razrijeđenom dušičnom kiselinom, Sr se učinkovito (100 %) eluira s do 20 mL otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6, osim u slučaju kada je prethodilo ispiranje s 0,01 mol/L HNO_3 , gdje je 90 % Sr eluirano s kolone (**Tablica 17.**). Rezultati eluiranja Sr, također, ukazuju kako se Sr može uspješno skinuti sa smole i pri većoj brzini protoka, što znači da se u slučaju brzine protoka od 5 mL/min, Sr eluira s kolone unutar 5 do 6 minuta. Bitno je također spomenuti kako se masa eluiranog Sr slaže i s teorijski određenim masama vezanog Sr, prikazanima u **Tablici 5.**

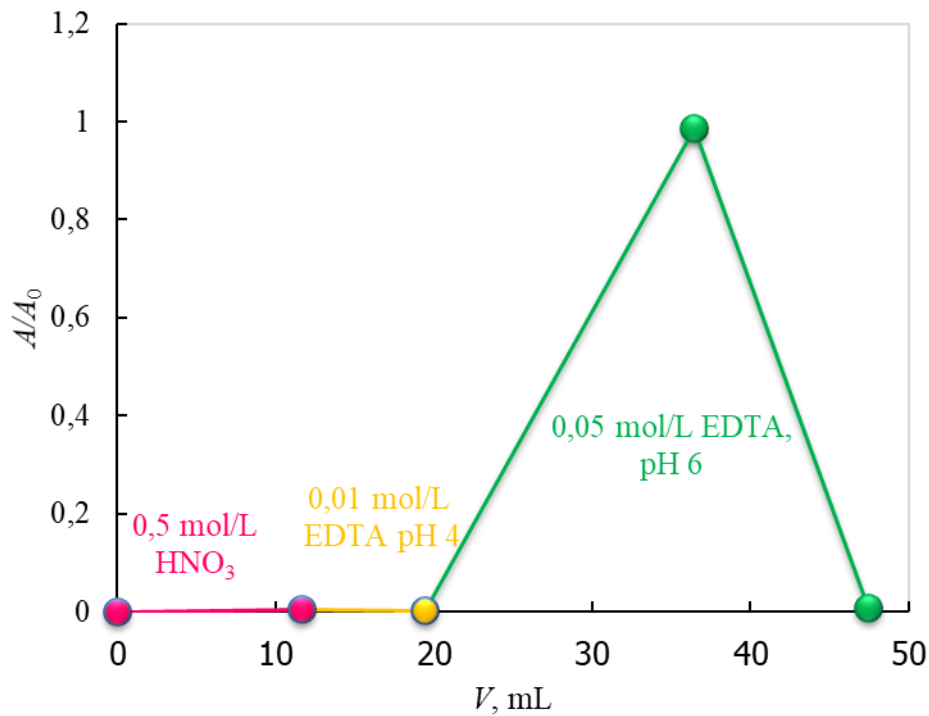


Slika 63. Krivulje eluiranja Sr s 0,1 g SuperLig (a,b,c) i s 0,2 g SuperLig (d,e,f). v je brzina protoka, c (EDTA) = 0,05 mol/L.

Tablica 17. Usporedba vezane i skinute mase Sr sa SuperLig kolone punjene s 0,1g i 0,2 g smole.

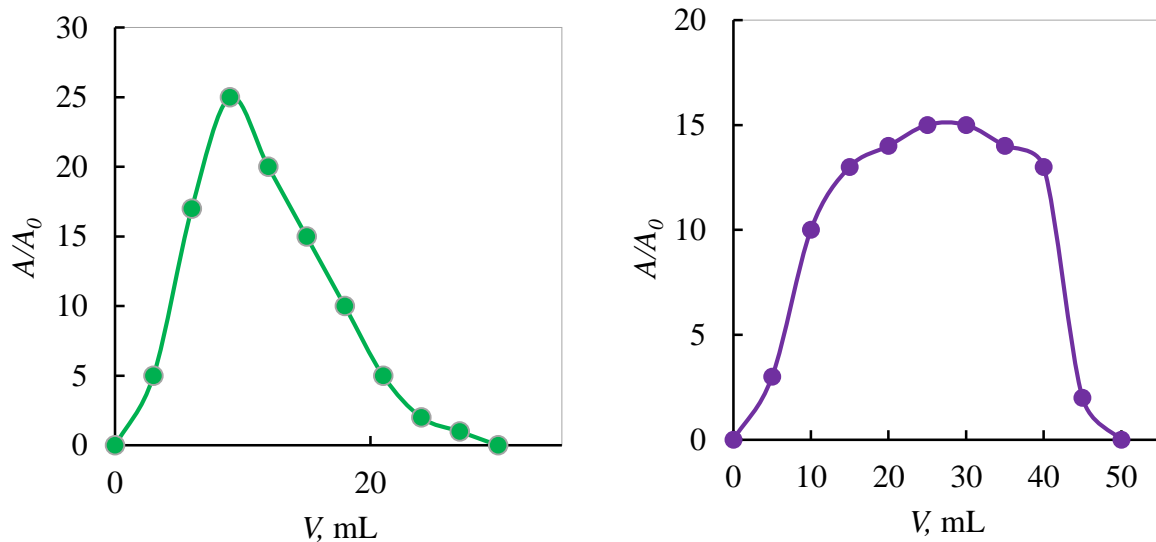
| Oznaka na Slici 63 i u Tablici 5 | m (Sr _{vezan}), mg | m (Sr _{eluiran}), mg | Učinkovitost eluiranja, % |
|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 0,1 g SL ($V_k = 0,19$ mL) | | | |
| a) SL4s | 2,63 | 2,69 | 102 |
| b) SL5s | 2,82 | 2,77 | 98 |
| c) SL6s | 2,25 | 2,29 | 102 |
| 0,2 g SL ($V_k = 0,38$ mL) | | | |
| d) SL1s | 3,77 | 3,77 | 100 |
| e) SL2s | 4,19 | 3,78 | 90 |
| f) SLjfv | 4,00 | 4,24 | 106 |

Ako bi se Pb moglo eluirati s kolone otopinom EDTA, pH ~ 4,0 - 4,5, izbjeglo bi se korištenje 9 mol/L HCl te posljedično dodatno snižavanje pH, što utječe na uspješnost eluiranja Sr u malom volumenu. Na **Slici 64** prikazan je rezultat eluiranja Sr sa SL gdje je vidljivo kako se Sr ne eluira s kolone u uvjetima u kojima bi se eluiralo Pb, te da je sav Sr ponovno skinut s kolone pomoću otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6,0.



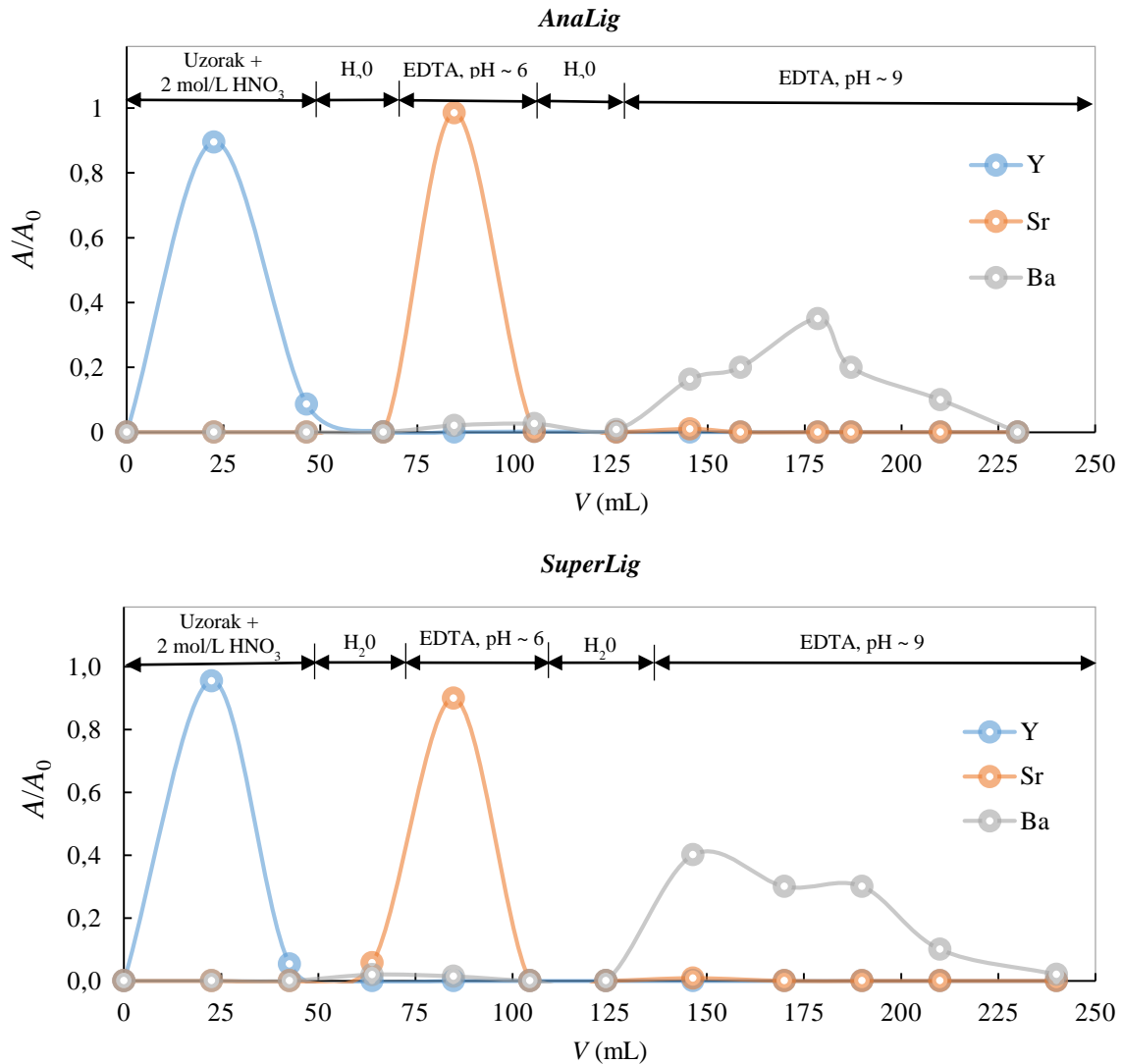
Slika 64. Eluiranje Sr sa SL kolone s različitim eluensima (m (SL) = 0,2 g).

Na **Slici 65** prikazani su rezultati eluiranja Sr i Ba s kolone punjene s 0,8 g AL. Vidljivo je da za eluiranje Ba potreban puno veći volumen otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 9,5, nego što je potrebno za eluiranje Sr (0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6,5), što je pokazatelj kako AL ima veći afinitet prema Ba ionima nego prema Sr.



Slika 65. Krivulja eluiranja a) Sr i b) Ba sa AL (0,8 g smole) s otopinom 0,05 mol/L EDTA, pH 6,5 (Sr) i 9,5 (Ba).

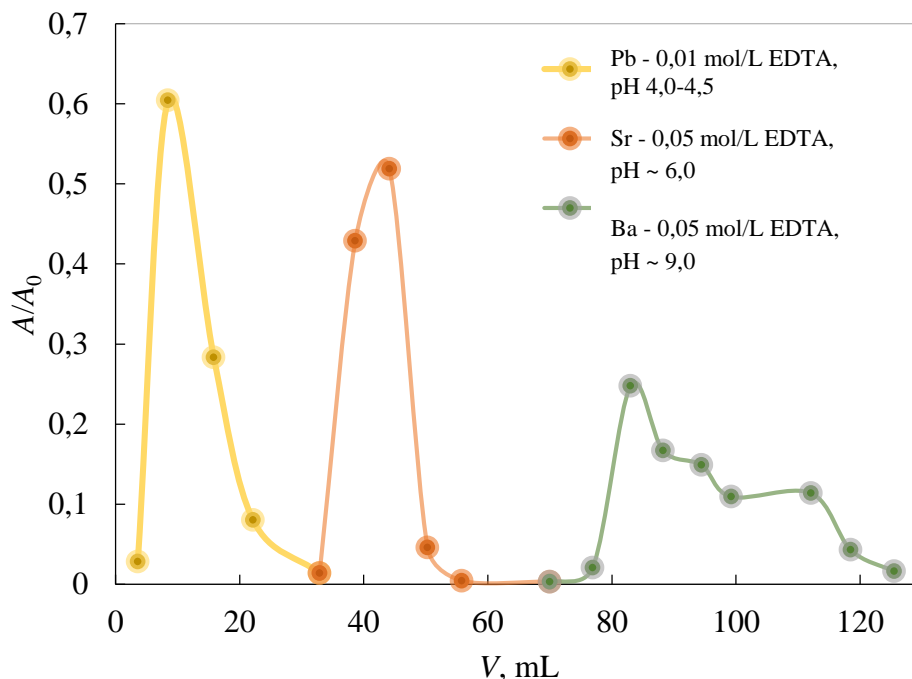
Nakon što su utvrđeni uvjeti vezanja i eluiranja Sr, provedeni su eksperimenti radi utvrđivanja mogućnosti dobivanja čistih frakcija Y, Pb, Sr i Ba. U tu svrhu modelna otopina koja sadrži ^{85}Sr , $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, i ^{133}Ba u 0,5 mol/L HNO_3 propuštena je kroz kolonu punjenu s 0,8 g AL. Isti eksperiment napravljen je i na koloni punjenoj s 0,8 g SL, a rezultati su prikazani na **Slici 66**. Sav ^{90}Y je skinut s kolone za vrijeme propuštanja uzorka i dodatnog ispiranja kolone s 20 mL 2 mol/L HNO_3 , dok su Sr i Ba ostali vezani na koloni te su skinuti s otopinama EDTA, Sr s otopinom 0,05 mol/L EDTA, pH $\sim 6,0$, te Ba s otopinom 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 10 , čemu je prethodilo pranje kolone s H_2O , radi podizanja pH i boljeg rezultata eluiranja, kako je opisano ranije.



Slika 66. Krivulja eluiranja Y, Sr i Ba s kolone punjene s 0,8 g AnaLig Sr-01 ($V_k=2,49$ mL) i SuperLig 620 ($V_k = 1,33$ mL). $c(\text{EDTA}) = 0,05$ mol/L.

Dobiveni rezultat potvrđuje sličnost ponašanja Sr i Ba na obje smole. Prilikom prolaska uzorka kroz kolonu i dodatnog ispiranja s dušičnom kiselinom, u ovom slučaju 2 mol/L HNO₃, Y je u potpunosti odijeljen od Sr. Frakcija koja sadrži Y može se dalje pročititi na DGA smoli [9,94,212], što bi omogućilo sekvencijsku analizu ⁹⁰Y i ^{89,90}Sr, a bit će prikazano kasnije. Ukoliko je u uzorku prisutno Pb u većim količinama, kao primjerice u uzorcima sedimenata ili kosti, nakon prolaska uzorka, Pb također ostaje vezan na koloni. Umjesto primjene 9 mol/L HCl, Pb se može učinkovito eluirati s kolone pomoću 0,01 mol/L EDTA (pH ~ 4- 4,5), kako je prikazano na **Slici 67**. Kroz kolonu volumena 1 mL ($m(\text{SL}) = 0,5$ g) propuštena je modelna otopina 0,5 mol/L HNO₃ koja sadrži izotope ²¹⁰Pb, ⁸⁵Sr i ¹³³Ba. Nakon prolaska uzorka, kolona je oprana s dodatnih 10 mL 0,5 mol/L HNO₃, nakon čega je prana s 3 mL

0,01 mol/L HNO₃, zatim s 33 mL 0,01 mol/L EDTA (pH~ 4,5) radi eluiranja Pb. Prije eluiranja Sr s 25 mL EDTA, pH ~ 6, kroz kolonu je propušteno 3 mL vode. Na kraju je Ba eluiran s 55 mL EDTA, pH ~ 9. Ponovno se može uočiti kako se Ba čvrsto veže na smolu i potrebna je veća količina otopine EDTA kako bi se u potpunosti eluirao s kolone. Ovim postupkom je kolona regenerirana te se može ponovno koristiti. U dobivenim frakcijama su Pb, Sr i Ba međusobno u potpunosti odijeljeni te se mogu koristiti za daljnju detekciju. Na ovaj način, ²¹⁰Pb se može predkoncentrirati na SL i iz uzorka gdje je njegova koncentracija niska te detektirati pomoći LSC [213] preko ²¹⁰Bi ili pomoću gama-spektrometrijske metode. Naime detekcija ²¹⁰Pb gama-spektrometrijom moguća je primjenom gama zrake na 45,6 keV. To je niska energija, gdje je veliki utjecaj samoapsorpcije na samu detekciju. Koncentriranjem Pb na SL koloni može se sniziti granice detekcije te se ²¹⁰Pb može detektirati i u vodi za piće.



Slika 67. Sekvencijsko odjeljivanje Pb, Sr i Ba na SL koloni (m (SL) = 0,5 g, V_k =1 mL).

Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata, u slučaju prisutnosti Ba u uzorku, primjerice u uzorcima svježeg zagađenja okoliša zbog nuklearne nesreće, Sr nije moguće detektirati direktno na koloni, obzirom da ¹⁴⁰Ba, kao i njegov potomak ¹⁴⁰La, kao što je ranije, su visokoenergetski beta emiteri i mogu smetati prilikom detekcije. Međutim, u slučaju uzoraka iz okoliša gdje je prisutan samo ⁹⁰Sr te u uzorcima odstajalog otpada, spomenuti izotopi nisu prisutni zbog kratkih vremena poluraspada. Ipak, u cilju razvoja metode i za visokoaktivne

uzorke koji sadrže brojne fizijske produkte, metoda je proširena tako što bi se dvije SL kolone spojile u seriju. Na prvu SL kolonu se nanosi uzorak te se Sr eluira s otopinom EDTA ~ pH 6,0. Eluat se zakiseli te se nanosi na drugu SL kolonu na kojoj se zatim detektiraju $^{89,90}\text{Sr}$. Obzirom da se prilikom pripreme kolone smola stavi između dva sintera istaložena EDTA, ukoliko i dođe na kolonu, zaustavi se na gornjem sinteru. Dobiveni rezultat primjenom ove metode bit će prikazan kasnije.

4.3.2. Vežanje Y na DGA smolu

DGA smola korištena je radi razvoja detekcije ^{90}Y direktno na koloni. Ispitani su uvjeti vežanja ^{90}Y pri nižim koncentracijama kiselina i iz otopine EDTA, a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 18**.

Tablica 18. Koeficijenti raspodjele (K_D) ^{90}Y na DGA u različitim otopinama.

| Otapalo | K_D |
|---|----------------|
| 0,25 mol/L HNO_3 | 3237 ± 271 |
| 0,5 mol/L HNO_3 | 3762 ± 101 |
| 0,75 mol/L HNO_3 | 3974 ± 668 |
| 0,25 mol/L HCl | 1988 ± 581 |
| 0,5 mol/L HCl | 1374 ± 217 |
| 0,25 mol/L HNO_3 + 0,25 mol/L HCl | 3654 ± 457 |
| 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 8 | 14 ± 1 |

Iz navedenog slijedi kako se Y veže iz svih ispitanih koncentracija HNO_3 i HCl , ali i da se može uspješno eluirati pomoću otopine EDTA.

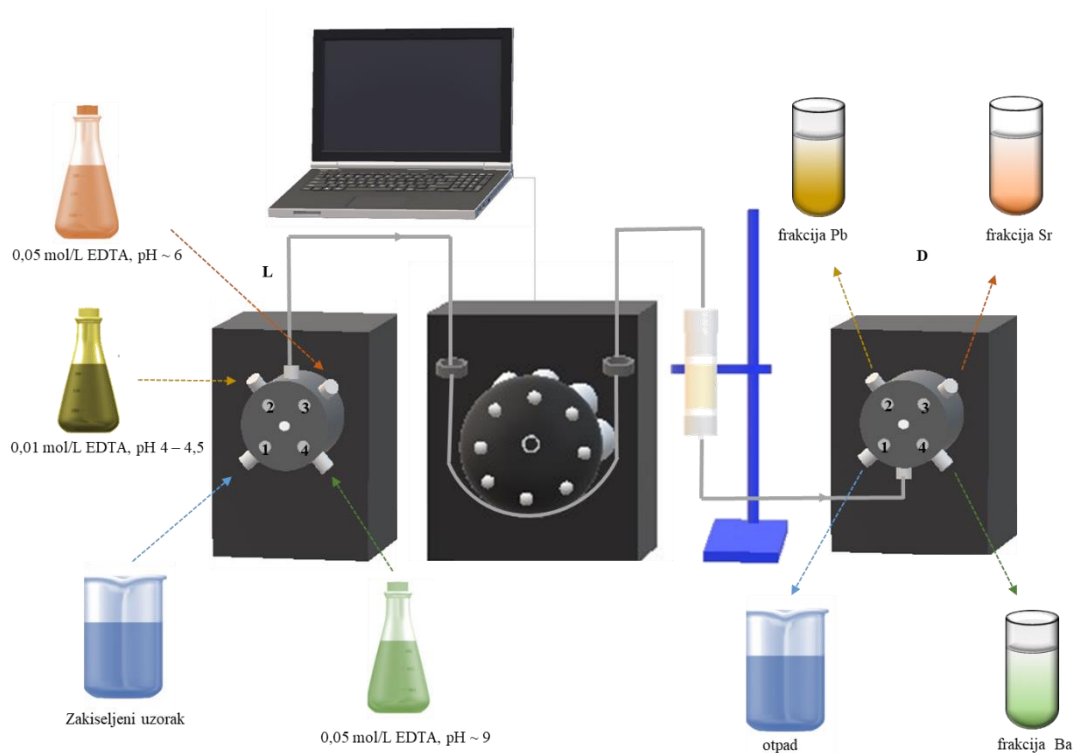
Osim Y na smolu se vežu i mnogi drugi elementi, a koeficijenti raspodjele 60 elemenata ispitani su u različitim koncentracijama HNO_3 i HCl te su predloženi uvjeti eluiranja, ovisno o primijenjenom otapalu [212]. Navedeni materijal veže ^{210}Bi , potomak ^{210}Pb , koji može smetati prilikom detekcije Čerenkovljevim zračenjem, zbog visoke energije beta raspada ($E_{\max} = 1161,2 \text{ keV}$). Određen je K_D za Bi u 0,5 mol/L HNO_3 te iznosi 149 ± 12 , stoga u slučaju njegova prisustva u uzorku, kolonu je potrebno isprati s malim volumenom 8 mol/L HCl [94]. U hitnim situacijama, visoko kontaminirani uzorci mogu sadržavati ^{140}Ba , čiji kratkoživući potomak ^{140}La ($t_{1/2} = 1,68$ dana) ima vrlo visoku energiju β^- zračenja ($E_{\max} = 3760,9 \text{ keV}$) te visoki afinitet prema DGA smoli iz otopine HNO_3 [212]. Uvođenjem dodatnog koraka pranja

kolone s malim volumenom 0,02 mol/L HNO₃, ¹⁴⁰La se eluira s DGA smole prije ⁹⁰Y [94]. U literaturi je objavljeno kako je moguće ⁹⁰Y eluirati s kolone volumena 1 mL pomoću 10 mL 0,1 mol/L HCl, stoga će navedeno biti korišteno za regeneriranje DGA smole.

4.3.3. Automatizacija separacije na koloni

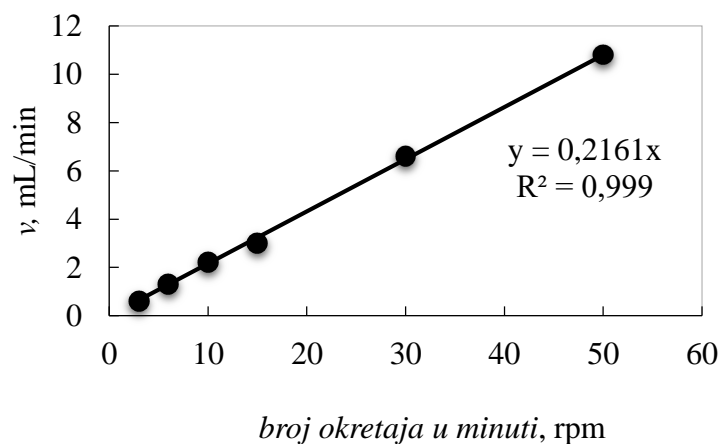
Navedeni postupci odjeljivanja na koloni, snimanje krivulja prodora i eluiranja provedeni su korištenjem konstruiranog automatiziranog sustava. Iako su automatizirane kromatografske metode dugo poznate, tek su se nedavno počele uvoditi u radiokemijske laboratorije [91]. Razlozi razvoja automatiziranih postupaka radiokemijske analize su pojednostavljenje i racionalizacija procesa pripreme uzoraka u svrhu poboljšanja selektivnosti i detektibilnosti ciljanih radionuklida [137]. Potpunu automatizaciju metode je često teško postići. Problem s jedne strane leži u kompleksnosti uzoraka, ovisno o vrsti i količini uzorka, koncentraciji aktivnosti u uzorku, o čemu ovisi i način predpripreme uzorka. S druge strane, često je nemoguće u potpunosti povezati u automatiziranu liniju izolacije željenog analita i detektora, a da bi se u konačnici postigle granice detekcije kao što je to trenutno moguće korištenjem komercijalno dostupnih detektora. Dodatno, postojeće detektore s niskim osnovnim zračenjem zasad nije moguće prilagoditi za *on – line* sustav. Stoga je u ovom radu metoda djelomično automatizirana, odnosno automatiziran je proces odjeljivanja Sr na kromatografskoj koloni, koja se zatim stavlja na detektor.

Korištenje visokoselektivnih materijala omogućuje korištenje kolona manjih dimenzija, manje potrebe za manipulacijom uzorcima i mogućnost automatizacije procesa. U svrhu razvoja kolonske detekcije konstruiran je automatizirani sustav prikazan na **Slici 68**, koji se sastoji od pumpe, sekvencijskih ventila s četiri ulaza i jednim izlazom, cjevčica, računala i kolone. Prethodno prikazani eksperimenti izrađeni su korištenjem ovog sustava. Pomoću interno razvijenog računalnog programa, korištenjem sučelja PeriDist moguće je programirati sekvence gdje se izdaju naredbe o duljini trajanja sekvence (*t*), broju okretaja pumpe u minuti (*rpm*), smjer protoka (← ili →), broj ulaza na ventilu (pozicija) koji se otvara radi ulaska tekućine u sustav i broj ulaza na ventilu koji se otvara radi izlaska tekućine.



Slika 68. Shema sekvencijskog odjeljivanja ^{210}Pb , ^{85}Sr i ^{133}Ba na kromatografskoj koloni korištenjem konstruiranog sustava za automatizirano odjeljivanje (sastoji se od peristaltičke pumpe, lijevih (L) i desnih (D) sekvencijskih (solenoidnih) ventila. Uzorak propumpan kroz SL kolonu ($v = 3 \text{ mL/min}$, $m (\text{SL}) = 0,5 \text{ g}$) i vezani ioni su skinuti s kolone korištenjem različitih koncentracija i pH otopine EDTA redom (Pb, Sr, Ba). Sekvenca je prikazana u **Tablici 19.**

Radi određivanja brzine protoka i stabilnosti tijekom trajanja sekvence, za sustav gdje su SL i DGA kolone povezane u seriji (što će biti opisano kasnije), praćena je ovisnost brzine protoka o broju okretaja po minuti (**Slika 69.**).



Slika 69. Ovisnost brzine protoka na kolonama o brzini okretaja peristaltičke pumpe.

Kao što je vidljivo, povećanje brzine protoka linearno je ovisno o povećanju broja okretaja pumpe. Također, određivan je početni i konačni volumen otopine koji je prošao kroz kolonu, radi određivanja greške volumena. Određeno je kako je odstupanje očekivanog volumena koji protekne kroz kolonu i stvarno proteklog volumena unutar $\pm 3\%$.

Automatizirana sekvenca se može programirati, a naredbe pohraniti. Primjer naredbi za automatiziranu separaciju Sr i odvajanja od Ba i Pb (rezultati prikazani na **Slici 68.**) dan je u **Tablici 19.**

Tablica 19. Automatizirana procedura za odjeljivanje Pb, Sr i Ba.

| Sekvencijski korak | Brzina protoka (mL/min) | Položaj otvorenog ventila na ulazu (L) | Položaj otvorenog ventila na izlazu (D) |
|--|-------------------------|--|---|
| Ispiranje SL • 5 mL H ₂ O | 3 | 4 | 1 |
| kondicioniranje • 10 mL 0,5 mol/L HNO ₃ | 3 | 3 | 1 |
| Propuštanje uzorka • 20 mL modelne otopine (210Pb, 85Sr, 133Ba u 0,5 mol/L HNO ₃) | 3 | 1 | 1 |
| Ispiranje SL • 10 mL 0,5 mol/L HNO ₃ | 3 | 3 | 1 |
| Eluiranje Pb • 3 mL 0,01 mol/L HNO ₃ | 1 | 1 | 2 |
| Eluiranje Pb • 33 mL 0,01 mol/L EDTA pH 4,5 | 1 | 2 | 2 |
| Eluiranje Sr • 3 mL H ₂ O | 1 | 4 | 3 |
| Eluiranje Sr • 25 mL 0,05 mol/L EDTA pH 6 | 1 | 3 | 3 |
| Eluiranje Ba • 50 mL 0,05 mol/L EDTA pH 9 | 1 | 4 | 4 |

Vrijeme sekvenci se optimira na način da se uzme u obzir brzina protoka, volumen otopine kojem se pridoda volumen cjevčice od uzorka do ventila koji je u prosjeku 0,5 mL.

U navedenom slučaju koji je i najzahtjevniji, korišteni ventili nemaju dovoljno pozicija kako bi se postigla potpuna automatizacija, stoga je jedna pozicija na ulaznom ventilu korištena za dvije otopine (primjerice ventil 4 za vodu i otopinu za eluiranje Ba, ventil 1 za propuštanje uzorka i otopinu 0,01 mol/L HNO₃). Obzirom na činjenicu da je osnovni cilj detekcija Sr na koloni, u početku nisu razmatrani uvjeti eluiranja. Uvođenjem u sustav solenoidnih ventila s više ulaza moguće je cijeli sustav u potpunosti automatizirati. U svrhu inicijalne ideje, odjeljivanje Sr od Y (bez prisutnosti Pb i Ba) i detekcije na koloni, sekvenca je puno jednostavnija i moguća je potpuna automatizacija, jer je u tom slučaju potrebno provesti samo prva 4 koraka navedena u **Tablici 19.** Korištenjem konstruiranog sustava postignuta je bolja

reproducibilnost, kraće trajanje analize jer se mogu koristiti veće brzine protoka nego što bi to bilo gravitacijom te kompaktnost sustava. Automatizacijom sustava i mogućnošću kvantitativnog odjeljivanja Sr korištenjem SL kolone malih dimenzija omogućeno je korištenje manje količine kemikalija i stvaranje manje otpada što je cilj zelene kemije, koja je bitna komponenta sa stajališta očuvanja okoliša.

4.3.4. Određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ kolonskom detekcijom

Čerenkovljevim brojenjem određuju se izotopi $^{89,90}\text{Sr}$ temeljem praćenja promjene ukupne aktivnosti uzorka tijekom vremena. U literaturi je opisan način i uvjeti pri kojima se mogu istovremeno odrediti aktivnosti oba izotopa [153], a relacije su dane Prilogu F. Bitno je istaknuti kako je $^{89,90}\text{Sr}$ moguće pouzdano odrediti jer su vremena poluraspada detektiranih izotopa ^{89}Sr i ^{90}Y dovoljno različita, međutim samo u određenom omjeru aktivnosti. Ukupna aktivnost i očekivani omjer aktivnosti izotopa u uzorku, zajedno s vremenima poluraspada, određuju vrijeme brojenja u jednom intervalu kao i vremensku razliku između dva brojenja. Omjer aktivnost izotopa koji se određuju treba biti u granicama određenim razinom aktivnosti s jedne strane te granicama detekcije pojedinog izotopa s druge strane. Naime, ukoliko je omjer aktivnosti $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ veći, kao u slučaju svježije kontaminacije, primijećeno je veće odstupanje rezultata određivanja aktivnosti ^{90}Sr u uzorku [104,153], odnosno registrirani impulsi ^{90}Sr (ili priraslog ^{90}Y , ukoliko je Sr odijeljen na koloni pa eluiran), je reda veličine mjerne nesigurnosti ^{89}Sr [153,165]. Prema navedenom, izotop koji je u manjku, u ovom slučaju ^{90}Sr , moguće je pouzdano odrediti u slučaju kada je njegova aktivnost viša od pogreške brojenja izotopa u suvišku. Stoga bi za pouzdano određivanje, aktivnost ^{90}Sr trebala prelaziti kritičnu vrijednost iznad koje se može detektirati sa značajnom vjerojatnosti (95 %). Primjenom Currie principa za granice detekcije i uz pojednostavljenje, za slučaj da je ^{89}Sr u suvišku, minimalna aktivnost ^{90}Sr može se procijeniti. Navedeni princip može se koristiti i u slučaju određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni. Impulsi dobiveni brojenjem odmah nakon odjeljivanja, su u većini slučajeva impulsi detektiranog ^{89}Sr , a minimalna aktivnost ^{90}Sr koja bi se mogla pouzdano odrediti izračuna se korištenjem navedenih relacija. Ukoliko je aktivnost niža te iz nekoliko vremenskih intervala nije moguće pouzdano odrediti ^{90}Sr , moguće ga je odrediti eluiranjem priraslog ^{90}Y s kolone, što će biti istraženo u nastavku.

4.3.4.1. Metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na koloni

Razvijena metoda automatskog navođenja uzorka na kolonu punjenu SL testirana je na uzorcima međulaboratorijskih usporedbi. Ranije je pokazano da se stroncij može kvantitativno vezati na kolonu do volumena prodora te da je vezanje Sr ovisno o kapacitetu SL, stoga je u narednim slučajevima propušten takav volumen uzorka da se može pretpostaviti kako je sav Sr vezan na kolonu. Uzorak *Analytics CC 2013* koji simulira tekući radioaktivni otpad, analiziran je standardnom procedurom korištenjem Sr smole [158] te novorazvijenom metodom određivanja direktno na SL koloni. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 20** može se vidjeti kako su dobiveni rezultati određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u interkomparcijskom uzorku u vrlo dobrom slaganju s referentom vrijednošću, korištenjem obiju metoda, i to već 12 sati nakon odjeljivanja ^{90}Y . Treba naglasiti kako se standardna procedura (korištenje Sr smole u Prilogu E) sastoji od dodatka nosača Sr (20 mg stabilnog Sr) radi određivanja iskorištenja i uparavanja uzorka (0,1 L), otapanja otparnog ostatka u 5 mol/L HNO_3 , propuštanja otopine kroz kolonu punjenu Sr smolom (m (Sr smola) = 3 g, v = 1 mL/min), ispiranja kolone s 5 mol/L HNO_3 , eluiranja uzorka s vodom i konačno taloženja SrCO_3 , koji se zatim otopi u 15 mL 5 mol/L HNO_3 te prenese u scintilacijsku bočicu nakon čega slijedi detekcija Čerenkovljevim brojenjem. Novorazvijena metoda se sastoji od dodatka 3,5 mL koncentrirane HNO_3 , i nadopunjavanja vodovodnom vodom (zbog testiranja osjetljivosti na prisutnost drugih kationa, $V=0,1$ L), propumpavanja uzorka kroz SL kolonu (m smole = 0,2 g, v = 3 mL/min), ispiranja s dodatnih 20 mL HNO_3 , stavljanja kolone u scintilacijsku bočicu koja sadrži 15 mL vode nakon čega slijedi detekcija pomoću Čerenkovljevog brojenja. Iskorištenje korištenjem nove metode je maksimalno, kao što je ranije opisano može se uzeti 100 %, dok je određeno iskorištenje standardnom procedurom nešto više od 60 %. Dodatno, sama procedura odjeljivanja Sr prije detekcije je skraćena s 6 do 8 sati na 2 sata. Iz prikazanih rezultata vidljivo je da se kolonska detekcija može koristiti za simultano određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ i da je pouzdan rezultat dobiven unutar 12 sati od odjeljivanja.

Tablica 20. Rezultati određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ standardnom procedurom na Sr smoli i detekcijom na koloni punjenoj sa SL.

| Analytics CC 2013 | | | | | | | | |
|--|------------------------------|---------|---|-------------------------------------|-------|-------|-------------------------------------|-------|
| $c_{a\text{ naz}}(^{89}\text{Sr}) = 327,50 \text{ Bq/L}$ | | | $c_{a\text{ naz}}(^{90}\text{Sr}) = 29,86 \text{ Bq/L}$ | | | | | |
| Sr smola | iskorištenje | 61,22 % | | $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,3354$ | | | $\epsilon(^{90}\text{Sr}) = 0,5396$ | |
| | t , h | 13 | 22 | 31,5 | 40 | 49 | 58 | 66,5 |
| | $c_a(^{89}\text{Sr})$, Bq/L | 323,0 | 328,0 | 328,0 | 328,0 | 338,2 | 328,0 | 328,0 |
| | $c_a(^{90}\text{Sr})$, Bq/L | 31,17 | 31,42 | 31,76 | 31,78 | 31,84 | 31,21 | 31,84 |
| | iskorištenje | 100 % | | $\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,3251$ | | | $\epsilon(^{90}\text{Sr}) = 0,5807$ | |
| SL | t , h | 12 | 22 | 31 | 42 | 52 | 61 | 61 |
| | $c_a(^{89}\text{Sr})$, Bq/L | 319,0 | 319,2 | 318,9 | 319,1 | 319,1 | 319,1 | 319,3 |
| | $c_a(^{90}\text{Sr})$, Bq/L | 32,28 | 29,94 | 33,65 | 31,13 | 31,89 | 31,99 | 31,92 |

ϵ = učinkovitost detekcije, t (h) - vrijeme u satima proteklo od odjeljivanja ^{90}Y do vremena brojenja, c_a / Bq/L – koncentracija aktivnosti izražena u Bq/L, $c_{a\text{ naz}}$ – nazivna koncentracija aktivnosti u uzorku

Metoda kolonske detekcije testirana je i u uzorcima različitih omjera aktivnosti $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$, a dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 21**. Iskorištenje metode je u svim slučajevima gotovo 100 %.

Tablica 21. Određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ na SL koloni ($m\text{ smole} = 0,2 \text{ g}$, $V_k = 0,38 \text{ mL}$). Vrijeme brojenja 30 min.

| Slučaj A) | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 33,14 \text{ Bq}$ | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 10,02 \text{ Bq}$ | | Omjer 3:1 |
|---------------------|---|---|--|---|------------|
| t , h | ipm | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) |
| 5 | 701 | 33,85 | 2,1 | 10,59 | 5,7 |
| 9 | 714 | 33,85 | 2,1 | 10,56 | 5,4 |
| 13,45 | 726 | 33,86 | 2,2 | 10,05 | 0,3 |
| 19,5 | 748 | 33,85 | 2,1 | 10,74 | 7,2 |
| B) Analytcs CC 2017 | $c_{a\text{ naz}}(^{89}\text{Sr}) = 296 \text{ Bq/L}$ | | $c_{a\text{ naz}}(^{90}\text{Sr}) = 34 \text{ Bq/L}$ | | Omjer 9:1 |
| t , h | ipm | $c_{a\text{ exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq/L | E_r (%) | $c_{a\text{ exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq/L | E_r (%) |
| 12 | 3107 | 298,8 | 0,9 | 41,4 | 21,8 |
| 36 | 3236 | 299,2 | 1,1 | 32,8 | -3,5 |
| 45,5 | 3279 | 299,7 | 1,2 | 31,8 | -6,5 |
| 55 | 3318 | 300,0 | 1,4 | 31,7 | -6,8 |
| 64,5 | 3384 | 300,0 | 1,4 | 33,8 | -0,6 |
| Slučaj C) | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 147 \text{ Bq}$ | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 10,29 \text{ Bq}$ | | Omjer 15:1 |
| t , h | ipm | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) |
| 3 | 2851 | 142 | -3,4 | 79,2 | 670 |
| 7,5 | 2839 | 143 | -2,7 | 26,1 | 154 |
| 18 | 2840 | 143 | -2,7 | 14,6 | 42 |
| 33 | 2881 | 143 | -2,7 | 15,5 | 51 |
| 43 | 2876 | 143 | -2,7 | 13,4 | 30 |
| 47,5 | 2871 | 143 | -2,7 | 12,6 | 22 |

Tablica 21. (nastavak I) Određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ na SL koloni ($m(\text{SL}) = 0,2 \text{ g}$, $V_k = 0,38 \text{ mL}$). Vrijeme brojenja 30 min.

| Slučaj D) | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 612 \text{ Bq}$ | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 9,15 \text{ Bq}$ | | Omjer 67:1 | |
|-----------|---|--------|--|-----------|------------|--|
| | $t, \text{ h}$ | ipm | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr}), \text{ Bq}$ | $E_r(\%)$ | | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr}), \text{ Bq}$ |
| | 13 | 10593 | 611,87 | -0,02 | 6,24 | -31,8 |
| | 28 | 10558 | 611,78 | -0,04 | 9,24 | 0,9 |
| | 37 | 10558 | 611,79 | -0,03 | 8,77 | -4,2 |
| | 47 | 10541 | 611,76 | -0,04 | 9,84 | 7,6 |
| | 55 | 10504 | 611,61 | -0,06 | 14,50 | 58,5 |
| | 65 | 10466 | 611,43 | -0,09 | 20,13 | 120,0 |
| | 75 | 10447 | 611,47 | -0,09 | 18,97 | 107,4 |
| | 84 | 10394 | 611,44 | -0,09 | 19,99 | 118,4 |
| | 400 | 5144,7 | 614,17 | 0,36 | -66,08 | -822,1 |

$t, \text{ h}$ – vrijeme od odjeljivanja uzorka do brojenja, ipm – impulsi po minuti registrirani na brojaču, E_r – odstupanje eksperimentalno dobivene aktivnosti od nazivne/dodijeljene vrijednosti

Iz rezultata je vidljivo kako je unutar nekoliko sati od odjeljivanja moguće pouzdano odrediti ^{89}Sr kolonskom detekcijom, dok se ^{90}Sr može pouzdano odrediti unutar 5 h do 36 h ukoliko je omjer $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} \leq 10$. Pri omjeru $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} \sim 15$, nakon 43 sata od odjeljivanja ^{90}Y na koloni, dobiven je zadovoljavajući rezultat određivanja ^{90}Sr (odstupanje $\leq 30 \%$), što je prihvatljivo u slučaju brzog određivanja aktivnosti. U slučaju većeg omjera aktivnosti (slučaj D, $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} \sim 67$), nije moguće pouzdano odrediti aktivnost ^{90}Sr . Naime, nakon 28 do 47 sati od odjeljivanja na koloni određena je relativno točna koncentracija aktivnosti ^{90}Sr , međutim u ostalim vremenskim razmacima nije, što ukazuje da je dobiveni rezultat više slučajnost nego što je pouzdan. Ako se uzmu u obzir detektirani impulsi u danim vremenski intervalima, vidljivo je kako se ne može uočiti prirast ^{90}Y (kolona 2 u **Tablici 21**, slučaj D). Dobiveni rezultati kao i ograničenja istovremenog određivanja oba izotopa u skladu su s njihovim određivanjem u otopini [104,153–155]. Svakako treba podsjetiti kako je kolonskom detekcijom vrijeme trajanja same analize puno kraće u odnosu na postojeće metode.

Kako bi se prevladalo spomenuto ograničenje određivanja ^{90}Sr pri većim omjerima $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$, metoda je razvijena u smjeru naknadnog eluiranja ^{90}Y s kolone. Naime, brojenjem kolone odmah nakon vezanja Sr na koloni, može se odrediti aktivnost ^{89}Sr . Naknadnim eluiranjem ^{90}Y s kolone direktno u scintilacijsku bočicu, moguće je pouzdano odrediti vrlo niske koncentracije ^{90}Sr , bez obzira na koncentraciju ^{89}Sr u uzorku. Jedino ograničenje za određivanje aktivnosti ^{90}Sr u tom slučaju je granica detekcije na korištenom instrumentu, koja je u slučaju Tri-Carb-a oko 50 mBq.

Navedeni pristup testiran je korištenjem Sr smole te SL. Na Sr smoli uzorak koji sadrži $A(^{89}\text{Sr}) = 33,14 \text{ Bq}$ i $A(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}) = 10,03 \text{ Bq}$ te izotope ^{85}Sr i ^{88}Y u 5 mol/L HNO_3 propumpnan je kroz Sr smolu ($v = 1 \text{ mL/min}$, $m(\text{Sr smola}) = 0,2 \text{ g}$, $V_k = 0,6 \text{ mL}$). Sukcesivnim brojenjem kolone sa Sr smolom, eksperimentalno izračunata aktivnost ^{89}Sr odstupa manje od 7 % od nazivne vrijednosti, međutim u slučaju ^{90}Sr , dobivena su puno veća odstupanja u promatranom vremenskom intervalu, koja su većinom preko 30 %, a određeno iskorištenje je 91 %. Nakon 22 h, s kolone je eluiran prirasli ^{90}Y propuštanjem svega $10 \text{ mL } 3 \text{ mol/L HNO}_3$, međutim osim ^{90}Y , skinuti su i $^{89,90}\text{Sr}$, jer je gama-spektrometrijski određeno kako je iskorištenje Sr na koloni nakon drugog eluiranja ^{90}Y svega 65 %. Iz navedenog se može zaključiti kako Sr smola nije pogodna za ovakav način detekcije, barem ne u ovdje testiranim uvjetima.

Isti eksperiment ponovljen je korištenjem SL kolone ($m(\text{SL}) = 0,2 \text{ g}$, $V_k = 0,38$), s razlikom da su izotopi razrijeđeni u $0,5 \text{ mol/L HNO}_3$, a dobiveni rezultat je prikazan u **Tablici 21** (Eksperiment pod oznakom A). Prirasli ^{90}Y eluiran je sa SL kolone 22 sata nakon prvog odjeljivanja pomoću $5 \text{ mL } 0,5 \text{ mol/L HNO}_3$ ($v = 1 \text{ mL/min}$), međutim nije u potpunosti eluiran s kolone, dok je sav Sr ostao i dalje vezan na koloni. Što je razlog da se Y ne može eluirati s otopinom $0,5 \text{ mol/L HNO}_3$, obzirom na činjenicu kako SL nema afinitet prema Y u danim uvjetima, ostaje pitanje jer nije poznato kako se novonastali izotop ^{90}Y generiran iz vezanog ^{90}Sr raspoređuje u koloni. Sljedeći eksperimenti bili su usmjereni na podešavanje uvjeta eluiranja ^{90}Y s kolone. U navedenu svrhu, ^{90}Sr je odijeljen od ^{90}Y na SL koloni. Nakon prirasta ^{90}Y i uspostavljanja radiokemijske ravnoteže na koloni, ^{90}Y eluiran je primjenom različitih eluensa ($v = 1 \text{ mL/min}$), a rezultati su prikazani u **Tablici 22**. Kao što se može vidjeti, svega 40 % odnosno 50 % ^{90}Y je eluirano s kolone pomoću 2 mol/L odnosno $0,5 \text{ mol/L HNO}_3$, dok se pomoću otopine $0,01 \text{ mol/L HNO}_3$ ili $0,01 \text{ mol/L EDTA}$, $\text{pH} \sim 4$ eluira gotovo kompletan ^{90}Y , $\geq 98 \%$. U frakciji ^{90}Y u otopini $0,01 \text{ mol/L EDTA}$ $\text{pH} \sim 4$ te $0,01 \text{ mol/L HNO}_3$ sukcesivnim brojenjem određeno je vrijeme poluraspada $t_{1/2} = 64,06 \text{ h}$, odnosno $64,08 \text{ h}$, što znači da je u dobivenim frakcijama čisti ^{90}Y , bez prisutnosti ^{90}Sr .

Tablica 22. Eluiranje priraslog ^{90}Y sa SL kolone različitim eluensima.

| uzorak | eluens | udio eluiranog ^{90}Y |
|--------|---|--------------------------------|
| uz 1 | 13 mL 2 mol/L HNO ₃ | 40 |
| uz 2 | 20 mL 0,5 mol/L HNO ₃ | 52 |
| uz 3 | 10 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4 | 47 |
| | 2 mL H ₂ O i 10 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4 | 98 |
| uz 4 | 10 mL 0,01 mol/L HNO ₃ | 99,5 |
| | 10 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4 | <0,3 |

Dobiveni rezultat ukazuje kako se može eluirati čisti ^{90}Y sa SL kolone. Nakon utvrđivanja optimalnih uvjeta naknadnog eluiranja ^{90}Y sa SL kolone, ^{90}Y je u eksperimentima oznake C i D u **Tablici 21** eluiran sa SL kolone pomoću 0,01 mol/L HNO_3 direktno u plastičnu scintilacijsku bočicu. U slučaju eksperimenta C, ^{90}Y eluiran s kolone pomoću 20 mL 0,01 mol/L HNO_3 , nakon manje od jednog vremena poluraspada, odnosno 48,1 sati. Korištenjem relacija iz Priloga F i registriranih impulsa u prvom brojenju frakcije ^{90}Y , izračunata je $A(^{90}\text{Sr}) = 10,0 \text{ Bq}$, što je odstupanje rezultata od svega 3 %. Treba spomenuti kako je jako bitno precizno odrediti vrijeme odnosno udio ravnoteže $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ na koloni u trenutku odjeljivanja ^{90}Y , koje je u ovom slučaju 40,55 % te korekciju raspada odijeljenog ^{90}Y . Praćenjem raspada ^{90}Y unutar 60 sati od odjeljivanja, određeno je vrijeme poluraspada $t_{1/2} = 64,53 \text{ Bq}$, što ukazuje na čistoću uzorka, a iz odsječka na osi-y određena je $A(^{90}\text{Sr}) = 9,93 \text{ Bq}$, što je i dalje odstupanje od nazivne vrijednosti 3 %. Nakon eluiranja ^{90}Y , SL kolona je ponovno brojena, a određena aktivnost $A(^{89}\text{Sr})$ je 147 Bq, što je odstupanje od -0,7 % od nazivne aktivnosti. Mogućnost dobivanja pouzdanog rezultata i nakon eluiranja priraslog ^{90}Y , omogućuje dodatnu kontrolu rezultata, kao i mogućnost korištenja SL kolone kao generatora čistog ^{90}Y .

U slučaju eksperimenta D, gdje je omjer $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr} \sim 67$, u frakciji eluiranog ^{90}Y , izračunata je aktivnost $A(^{90}\text{Sr}) = 9,55 \text{ Bq}$, što je odstupanje od nazivne vrijednosti oko 4 %, a eksperimentalno dobiveno vrijeme poluraspada ^{90}Y je $t_{1/2} = 64,18 \text{ h}$. Navedeno znači, da je moguće u vrlo kratkom vremenu, unutar svega nekoliko sati odrediti aktivnost $^{89,90}\text{Sr}$ u širokom rasponu, odnosno i kada je omjer aktivnosti $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$ veći od 10. Sličan pristup naknadnog eluiranja ^{90}Y korišten je i u tek nedavno objavljenom radu autora Holmgren-Rondhal i Ramebäck [187], koji su razvili metodu za pouzdano određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ kombinacijom odjeljivanja Sr i Y na Sr smoli i Čerenkovljevog brojenja i u slučaju kada je njihov omjer 100. Autori su naglasili da je na taj način moguće odrediti oba izotopa u svježem zagađenju nakon nuklearne eksplozije kada je omjer $^{89}\text{Sr} : ^{90}\text{Sr} = 170 : 1$.

U nastavku je ispitivana mogućnost proširenja metode kolonske detekcije u svrhu dobivanja pouzdanih rezultata određivanja oba izotopa u još kraćem roku, što je ključno, osobito u hitnim situacijama kada regulatorna tijela moraju donositi brze odluke. Ispitivana metoda se temelji na tandemu SL (ili Sr smola) - DGA kolona, gdje se Sr veže na SL (Sr smolu), a Y na DGA. Korištenjem ovakvog pristupa moguće je:

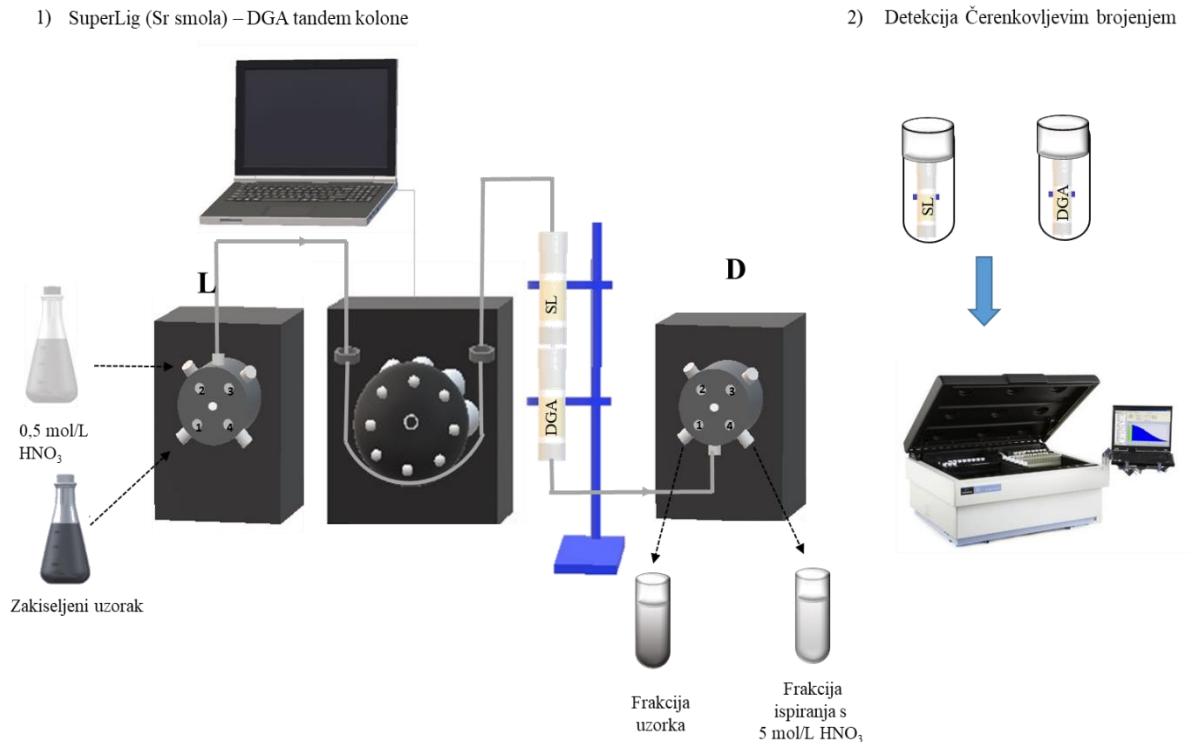
- A) ako su ^{90}Sr - ^{90}Y u radiokemijskoj ravnoteži, odrediti vrlo brzo aktivnost ^{90}Sr preko ^{90}Y , bez potrebnog čekanja prirasta ^{90}Y . Naime, na SL koloni (ili koloni punjenoj

sa Sr smolom) odredi se aktivnost ^{89}Sr iz prvog brojenja kolone, dok se aktivnost ^{90}Sr izračuna preko impulsa određenih brojenjem DGA kolone.

- B) ako ^{90}Sr - ^{90}Y nisu u radiokemijskoj ravnoteži, određivanjem ^{90}Y na DGA koloni, može se odrediti starost uzorka, odnosno koliki je pomak u ravnoteži između ^{90}Sr i ^{90}Y u uzorku u vremenu uzorkovanja, što može poslužiti za određivanje točnog vremena akcidentnog događaja.

U slučaju nuklearne nesreće, u uzorcima mogu biti prisutni i drugi izotopi stroncija i itrija, ^{91}Sr ($t_{1/2} = 2,71$ h), ^{92}Sr ($t_{1/2} = 9,62$ h), ^{91}Y ($t_{1/2} = 58,5$ dana), ^{92}Y ($t_{1/2} = 3,54$ h) i ^{93}Y ($t_{1/2} = 10,2$ h). Između navedenih izotopa ^{91}Y ima dulje vrijeme poluraspada (ostali izotopi će se raspasti unutar dva dana) i mogao bi utjecati na detekciju ($E_{\beta\text{max}} = 1544,3$ keV). Izotope $^{90,91}\text{Y}$ itrija moguće je odrediti propumpavanjem eluiranog uzorka sa SL smole na DGA smolu, što u dosad dostupnoj literaturi nije opisano. Naime, moguće je sukcesivnim brojenjem DGA kolone odrediti aktivnost oba izotopa $^{90,91}\text{Y}$, na sličan način kao što se određuju izotopi Sr. Razlika je što će se u ovom slučaju pratiti raspad oba izotopa, a zbog dovoljno različitih vremena poluraspada ^{90}Y ($t_{1/2} = 64,04$ h), ^{91}Y ($t_{1/2} = 58,5$ dana), moguće je odrediti njihove aktivnosti. Kako s jedne strane izotop ^{91}Y nije bilo moguće nabaviti, a s druge strane potomak je kratkoživućeg ^{91}Sr ($t_{1/2} = 9,65$ h) te je vrlo mala vjerojatnost da će se u slučaju nesreće detektirati u okolišu, daljnji razvoj metode nije usmjeren na njegovo određivanje. Stoga, za očekivati je da će se u uzorcima detektirati samo ^{90}Y , čija će se koncentracija aktivnosti moći odrediti.

Navedeni pristup tandem kolona – vezanje Sr na jednoj koloni i Y na drugoj koloni u seriji, isproban je korištenjem kolone koja je punjena Sr smolom (m (Sr smole) = 0,2 g, $V_k = 0,6$ mL) u seriji s DGA kolonom (m (DGA smole) = 0,2 g smole, $V_k = 0,6$ mL) te paralelno SL kolona (m (SL) = 0,2 g smole, $V_k = 0,38$ mL) u seriji s DGA kolonom, kako je shematski prikazano na **Slici 70**.



Slika 70. Shema odjeljivanja ^{89,90}Sr na tandem koloni SuperLig (ili Sr smola, vezanje Sr) – DGA (vezanje DGA).

Protok na kolonama podešen je na 1 mL/min. U slučaju eksperimenta na Sr smoli (m (Sr smole) = 0,2 g, V_k = 0,6 mL), modelna otopina 5 mol/L HNO₃ koja sadrži izotope ^{85,89}Sr, ⁹⁰Sr/⁹⁰Y i ⁸⁸Y, volumena 10 mL propuštena je kroz kolonu sa Sr smolom te DGA kolonu (v = 1 mL/min). Omjer aktivnosti ⁸⁹Sr/⁹⁰Sr = 32,33 Bq/10,03 Bq. Nakon uzorka propušteno je dodatnih 10 mL 3 mol/L HNO₃ te su kolone, zajedno sa frakcijama u kojoj je sakupljan uzorak prošao kroz kolone i od ispiranja kolone brojeni na Tri-Carb-u Čerenkovljevim brojenjem. Kolone i sakupljene frakcije brojeni su na gama brojaču (kolone 50 min, otopine 22 sata) radi određivanja iskorištenja pomoću izotopa ⁸⁵Sr i ⁸⁸Y. Svi uzorci su brojeni i na Tri-Carb-u u određenim vremenskim intervalima. U frakciji uzorka proteklog kroz kolonu registrirani impulsi po minuti su na razini osnovnog zračenja ($2,2 \pm 0,3$), a u eluatu je primijećen porast impulsa po minuti sa 7 na 10, nakon 14 dana, dok je gama-spektrometrijom utvrđeno kako u eluatu ima oko 1 % Sr, dok Y nije detektiran. Određeno je iskorištenje Sr na Sr smoli 91 %, a Sr koji se nije vezao, zadržao se na DGA smoli te nije skinut pomoću 3 mol/L HNO₃. Međutim, dobiveni rezultat na DGA smoli nije iznenađujući jer kako je vidljivo na **Slici 11**, Sr se veže na DGA iz 3 mol/L HNO₃, stoga bi trebalo prije detekcije DGA kolonu isprati sa 8 mol/L HNO₃ [94]. Izotopi ^{88,90}Y su se u potpunosti vezali na DGA smolu. Obzirom da je dio

Sr prošao kroz Sr kolonu te se vezao na DGA kolonu, određeno je vrijeme poluraspada $t_{1/2} (^{90}\text{Y}) = 105$ sati, što vidno ukazuje na postojanje nečistoća u uzorku.

Isti eksperiment ponovljen je korištenjem SL kolone ($m(\text{SL}) = 0,2$ g, $V_k = 0,38$ mL) u seriji sa DGA kolonom ($m(\text{DGA}) = 0,2$ g, $V_k = 0,6$ mL), osim što su izotopi razrijeđeni u 10 mL 0,5 mol/L HNO_3 . Kolone su kao i u eksperimentu sa Sr smolom sukcesivno brojene u više vremenskih intervala. Nakon prvog brojenja, kolone i sakupljene frakcije su brojene na gama-spektrometrijskom brojaču na isti način kao i u prethodno opisanom eksperimentu. Rezultati su potvrdili kako se sav Sr vezao na SL kolonu, a Y na DGA kolonu. U frakciji uzorka koji je prošao kroz kolonu registrirano je $(1,45 \pm 0,5)$ impulsa po minuti na Tri-Carb-u, što je na razini osnovnog zračenja, a u frakciji eluata od ispiranja kolona s 0,5 mol/L HNO_3 detektirano je 2,75 impulsa po minuti, a nakon 20 sati od odjeljivanja, naraslo na oko 5,5 impulsa po minuti, što može potjecati od vrlo male količine $^{89,90}\text{Sr}$ koji je vjerojatno zbog tzv. efekta stijenke (eng. *wall effect*) [134] prošao kroz kolonu, ali je ta aktivnost zanemariva u odnosu na onu vezanu na kolonu gdje je registrirano preko 680 impulsa. Dodatno, gama-spektrometrijskom metodom broj impulsa na energiji od 514 keV je na razini osnovnog zračenja. Također, niti ^{88}Y nije detektiran te se može zaključiti kako je udio Sr u eluatu zanemariv i da je iskorištenje Sr na SL odnosno Y na DGA gotovo 100 %.

Iz rezultata prikazanih u **Tablici 23**, slučaj A, vidljivo je kako su unutar ~ 2 h od odjeljivanja određene aktivnosti $^{89,90}\text{Sr}$ s odstupanjima od nazivnih vrijednosti za oba izotopa vrlo mala, 2,1 % te 0,3 %.

Tablica 23. Rezultati određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ u različitim omjerima aktivnosti korištenjem tandem koloni SL-DGA.

| Slučaj A | | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 33,14$ Bq | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 10,02$ Bq | | Omjer 3:1 |
|----------------------------|---------------------------------------|---|-----------|---|-----------|-------------------------------|
| t , h | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | t_Y , h | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $t_{1/2} (^{90}\text{Y})$, h |
| 0,5 | 33,84 | 2,1 | 2,1 | 10,05 | 0,3 | 63,98 |
| B) Analytcs CC 2017 | | $A_{\text{ref}}(^{89}\text{Sr}) = 296$ Bq/L | | $A_{\text{ref}}(^{90}\text{Sr}) = 34$ Bq/L | | Omjer 9:1 |
| t , h | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | t_Y , h | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $t_{1/2} (^{90}\text{Y})$, h |
| 1,5 | 301,1 | 1,7 | 2,5 | 32,4 | -4,8 | 64,78 |
| Slučaj C | | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 147$ Bq | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 10,29$ Bq | | Omjer 15:1 |
| t , h | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | t_Y , h | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $t_{1/2} (^{90}\text{Y})$, h |
| 0,5 | 143 | -5,2 | 4,5 | 10,47 | 1,7 | 64,4 |
| Slučaj D | | $A_{\text{naz}}(^{89}\text{Sr}) = 612$ Bq | | $A_{\text{naz}}(^{90}\text{Sr}) = 9,15$ Bq | | Omjer 67:1 |
| t , h | $A_{\text{exp}}(^{89}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | t_Y , h | $A_{\text{exp}}(^{90}\text{Sr})$, Bq | E_r (%) | $t_{1/2} (^{90}\text{Y})$, h |
| 2 | 609,62 | -0,4 | 1,5 | 10,87 | 18,8 | 64,18 |

t , h – vrijeme od odjeljivanja na SL koloni do brojenja, t_Y , h – vrijeme od odjeljivanja na DGA koloni do brojenja, E_r – odstupanje eksperimentalno dobivene aktivnosti od nazivne/dodijeljene vrijednosti
 $A_{\text{naz}}/A_{\text{ref}}$ – dodijeljena vrijednost aktivnosti u uzorku

Princip određivanja aktivnosti je taj da se registrirani impulsi ^{90}Y na DGA koloni u prvom brojenju koriste za izračun aktivnosti ^{90}Sr u trenutku odjeljivanja prema relaciji (147) iz Priloga F gdje je određena aktivnost $A(^{90}\text{Sr}) = 10,05 \text{ Bq}$, što je odstupanje od svega 0,3 % od nazivne vrijednosti. S druge strane, aktivnost ^{89}Sr se izračuna iz registriranih impulsa u prvom brojenju na SL koloni, korigiranih za impulse koji pripadaju priraslom ^{90}Y u vremenu od odjeljivanja do sredine prvog brojenja, prema relacijama (148-149). Na navedeni način izračunata aktivnost je $A(^{90}\text{Sr}) = 33,84 \text{ Bq}$, što je odstupanje od svega 2,1 % od nazivne vrijednosti.

Prikazani rezultati jasno pokazuju koliko se potrebno vrijeme za određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ može dodatno skratiti primjenom kolonske detekcije na tandemu koloni SL i DGA. Nakon odjeljivanja $^{89,90}\text{Sr}$ na kolonama, kolone se stavljaju u scintilacijske bočice te u detektor i broje, a pouzdani rezultat se može dobiti unutar samo nekoliko sati od preuzimanja uzorka, odnosno unutar pola ili jednog radnog vremena.

Ostali rezultati prikazani u **Tablici 23** ukazuju kako je za sve ispitivane omjere aktivnosti u vrlo kratkom roku određena zadovoljavajuća aktivnost oba izotopa. U slučaju D, izračunata aktivnost ^{90}Y na DGA koloni je $A(^{90}\text{Y}) = 10,87 \text{ Bq}$ te je dobiveno odstupanje od referentne vrijednosti < 20 % prihvatljivo u slučaju izvanrednih događaja i obzirom na brzinu dobivanja rezultata. Treba spomenuti kako je u navedenom slučaju otopina sadržavala i izotope ^{85}Sr i ^{133}Ba radi kontrole učinkovitosti odjeljivanja (Eksperiment D u **Tablicama 21 i 23**). Izotop ^{133}Ba dodan je i radi simulacije uvjeta nuklearne nezgode kada ^{140}Ba može biti prisutan u uzorku i smetati prilikom detekcije. Uzorak je propumpnan kroz tandem kolona SL i DGA u seriji ($v = 3 \text{ mL/min}$). Gama-spektrometrijskom metodom utvrđena je učinkovitost odjeljivanja izotopa na kolonama. Sav Sr i Ba su ostali vezani na SL, dok je Y vezan na DGA smolu, na kojoj niti Sr niti Ba nisu detektirani. Odvajanje Ba i Sr dobiveno je eluiranjem Sr s kolone otopinom 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6,0. Zakiseljavanjem frakcije, EDTA se istaloži, otopina se nanese na drugu SL kolonu, bez primjetnog smanjenja iskorištenja (> 99 %). Navedenim načinom, moguće je detektirati ^{140}Ba i ^{140}La u uzorku stavljanjem kolone na gama brojač.

U rezultatima je prikazano (Slučaj B) da je metoda ispitana na uzorku međulaboratorijske usporedbe. *Analytics CC uzorak 2017* (E&Z, Analytics) korišten je radi validacije metode. Pripremljeni uzorak izbrojen je na gama-spektrometrijskom brojaču kako bi se utvrdila prisutnost gama emitera. Utvrđeno je kako su u uzorku prisutni ^{141}Ce , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{59}Fe i ^{65}Zn . Brojenjem kolona i eluata, utvrđeno je kako se niti jedan od navedenih izotopa nije vezao na smole u korištenim uvjetima, osim ^{141}Ce na DGA smolu. Stoga je nakon propuštanja uzorka i ispiranja s otopinom 0,5 mol/L HNO_3 , DGA isprana i s

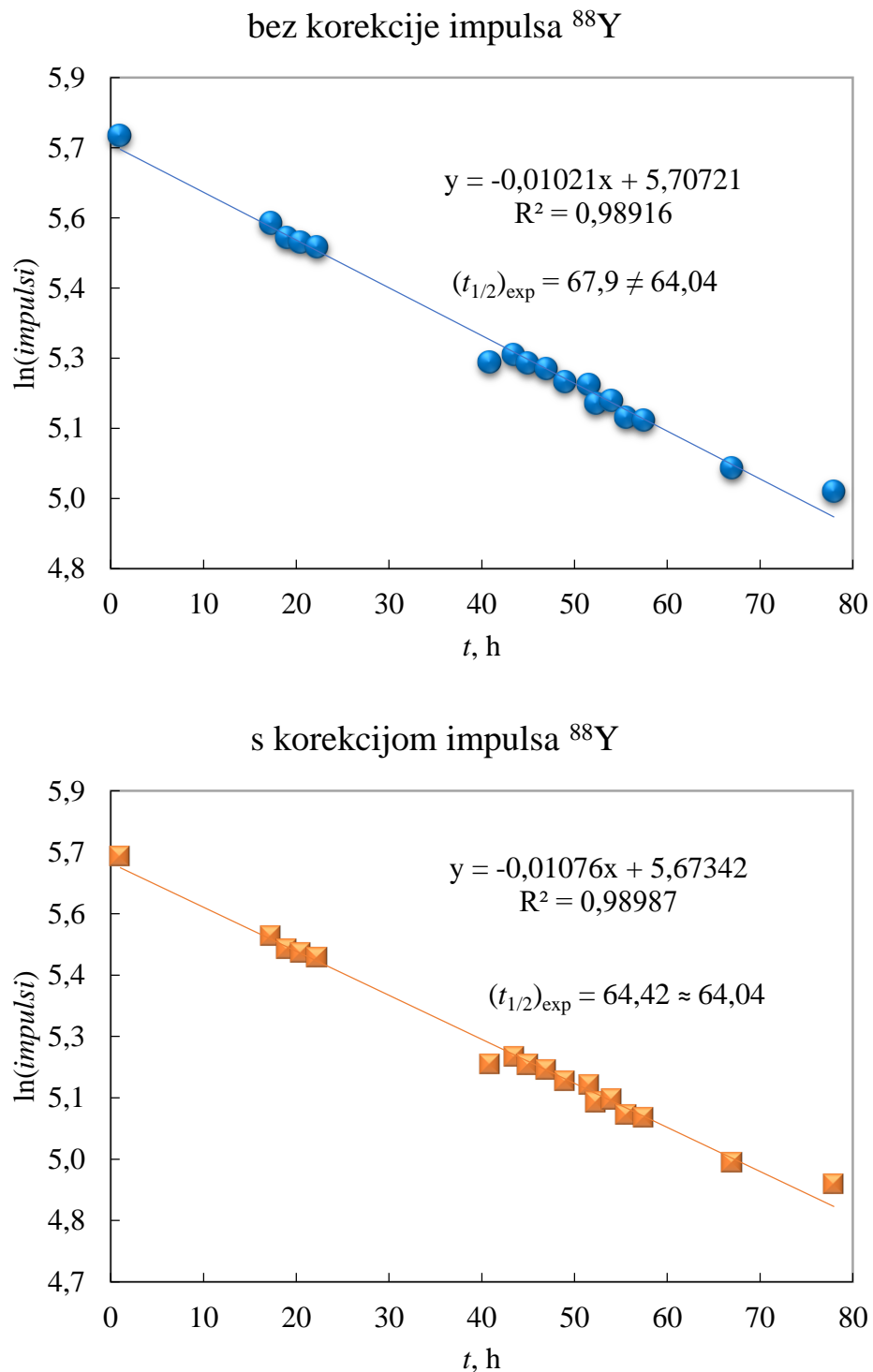
10 mL 0,02 mol/L HNO₃, radi uklanjanja ¹⁴¹Ce. Nakon određivanja aktivnosti vezanih izotopa na kolone, Sr je sa SL kolone eluiran pomoću otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6,0, a Y s DGA kolone pomoću 20 mL 0,1 mol/L HCl. Regenerirane kolone su ponovno brojene i detektirano je oko 2 impulsa po minuti, što je na razini osnovnog zračenja. Isti uzorak analiziran je i pomoću standardne procedure na Sr smoli, gdje je određena $c_a(^{89}\text{Sr}) = 290 \text{ Bq/L}$ (odstupanje - 2,0 %) te 28,4 Bq/L (-16,5 %), što je također zadovoljavajući rezultat te je prihvaćen od strane organizatora. Međutim potrebno je istaknuti kako je trajanje analize odnosno odjeljivanja Sr dugotrajnije, što je u hitnim situacijama, kada su prisutna oba izotopa Sr, od velike važnosti.

4.3.4.2. Metoda određivanja ⁹⁰Sr na koloni

U svrhu optimiranja metode određivanja ⁹⁰Sr na koloni, osim već dosad određenih utjecaja na kolonsku detekciju, bitno je znati način na koji će se odrediti iskorištenje same metode. U literaturi je spomenuto kako SL materijali vežu analite od interesa koji su prisutni u vrlo malim količinama u uzorku, čak i u prisustvu visokih koncentracija analita sličnih kemijskih osobina [76,77]. Ovaj podatak ukazuje na to da se Sr veže na SL i kada je prisutan u vrlo malim koncentracijama stoga nije nužno dodati stabilni Sr u uzorak, već se iskorištenje može odrediti pomoću izotopa ⁸⁵Sr. Dodatno, u većini literature je navedeno kako je iz uzoraka vode iskorištenje gotovo 100 % te čak nije niti potrebno posebno određivati iskorištenje ukoliko je navedeno utvrđeno tijekom validacije metode [82].

Čerenkovljevim brojenjem određene su učinkovitosti detekcije oko 0,3 % za ⁸⁵Sr i oko 1,2 % za ⁸⁸Y. Navedeno znači, ukoliko se za određivanje iskorištenja Sr koristi obilježivač ⁸⁵Sr ($A(^{85}\text{Sr}) = 20 \text{ Bq}$), impulsi po minuti osnovnog zračenja s prosječnih $1,91 \pm 0,20$ povise se na $5,84 \pm 1,06$. Korištenjem Currieove relacije [189] za izračunavanje granice detekcije LL_D , dobivene vrijednosti pokazuju kako za ⁹⁰Sr/⁹⁰Y iz 1 L uzorka i vrijeme brojenja 200 minuta, LL_D naraste s 13,65 mBq/L na 22,66 mBq/L što je povišenje za 65 %, te u slučaju uzoraka niskih aktivnosti nije prihvatljivo. S druge strane, ako se koristi ⁸⁸Y kao obilježivač, vidljiv je još veći utjecaj na povišenje osnovnog zračenja, ali i na određivanje aktivnosti ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Primjer je dan za uzorak gdje je modelna otopina izotopa ⁸⁵Sr, ⁸⁸Y, ⁹⁰Sr/⁹⁰Y u 10 mL 5 mol/L HNO₃ propumpana kroz tandem kolona SL/DGA ($v = 1 \text{ mL/min}$). Na **Slici 77** je vidljivo ako se registrirani impulsi ne korigiraju za doprinos ⁸⁸Y ($A = 20 \text{ Bq}$) vezan na DGA smolu, linearnom regresijom impulsa na DGA smoli u praćenom vremenu dobije se vrijeme poluraspada ⁹⁰Y, $t_{1/2} = 68 \text{ h}$, što je prevelika razlika u odnosu na teorijsko vrijeme poluraspada (**Slika 71a.**). Nakon korekcije registriranih impulsa za impulse koji pripadaju raspadu ⁸⁸Y, dobije se zadovoljavajući rezultat ($t_{1/2} = 64,42 \text{ h}$) kako je vidljivo na **Slici 77b** i u **Tablici 24**. Izračunata

aktivnost ^{90}Sr u promatranom intervalu odstupa u prosijeku 5,4 %, odnosno svega 0,5 %, nakon korekcije.



Slika 71. Kontrola raspada ^{90}Y na DGA koloni ($m_{\text{smole}} = 0,1 \text{ g}$)
a) bez korekcije za ^{88}Y , b) s korekcijom. $A_{\text{nazivna}}(^{90}\text{Sr}) = 10,40 \text{ Bq}$.

Tablica 24. Izračun aktivnosti ^{90}Sr preko ^{90}Y na DGA koloni u različitim vremenskim intervalima od odjeljivanja ^{90}Y do brojenja. Kolona brojena 30 minuta. Nazivna aktivnost ^{90}Sr je 10,40 Bq.

| $t, \text{ h}$ | $(N-N_b), \text{ ipm}$ | $A_{\text{exp}} (^{90}\text{Y})$ $(N-N_b)$ | Odstupanje % | $A_{\text{exp}} (^{90}\text{Y})$ $(N-N_b - N^{88}\text{Y})$ | Odstupanje % |
|-------------------------------------|------------------------|---|-----------------|--|-----------------|
| 1 | 309 | 11,00 | 5,8 | 10,61 | 2,0 |
| 17,3 | 256 | 10,88 | 4,6 | 10,42 | 0,2 |
| 19 | 249 | 10,75 | 3,4 | 10,28 | -1,1 |
| 20,5 | 246 | 10,82 | 4,0 | 10,35 | -0,5 |
| 22,3 | 244 | 10,91 | 4,9 | 10,43 | 0,3 |
| 40,9 | 191 | 10,47 | 0,3 | 9,84 | -5,4 |
| 43,5 | 194 | 10,90 | 4,8 | 10,29 | -1,0 |
| 45 | 191 | 10,88 | 4,6 | 10,27 | -1,3 |
| 47 | 188 | 10,99 | 5,7 | 10,37 | -0,3 |
| 49 | 183 | 10,93 | 5,1 | 10,29 | -1,1 |
| 51,6 | 182 | 11,16 | 7,3 | 10,50 | 1,0 |
| 52,3 | 175 | 10,81 | 3,9 | 10,15 | -2,4 |
| 54 | 176 | 11,07 | 6,4 | 10,39 | 0,0 |
| 55,6 | 170 | 10,87 | 4,6 | 10,19 | -2,0 |
| 57,5 | 169 | 11,03 | 6,1 | 10,33 | -0,6 |
| 67 | 153 | 11,03 | 6,0 | 10,25 | -1,4 |
| 78 | 145 | 11,82 | 13,7 | 10,96 | 5,4 |
| Srednja vrijednost rezultata | | 10,96 ± 0,28 | 5,4 | 10,35 ± 0,23 | -0,5 |

$N-N_b$ -Ukupni impulsi po minuti registrirani na brojaču— impulsi osnovnog zračenja

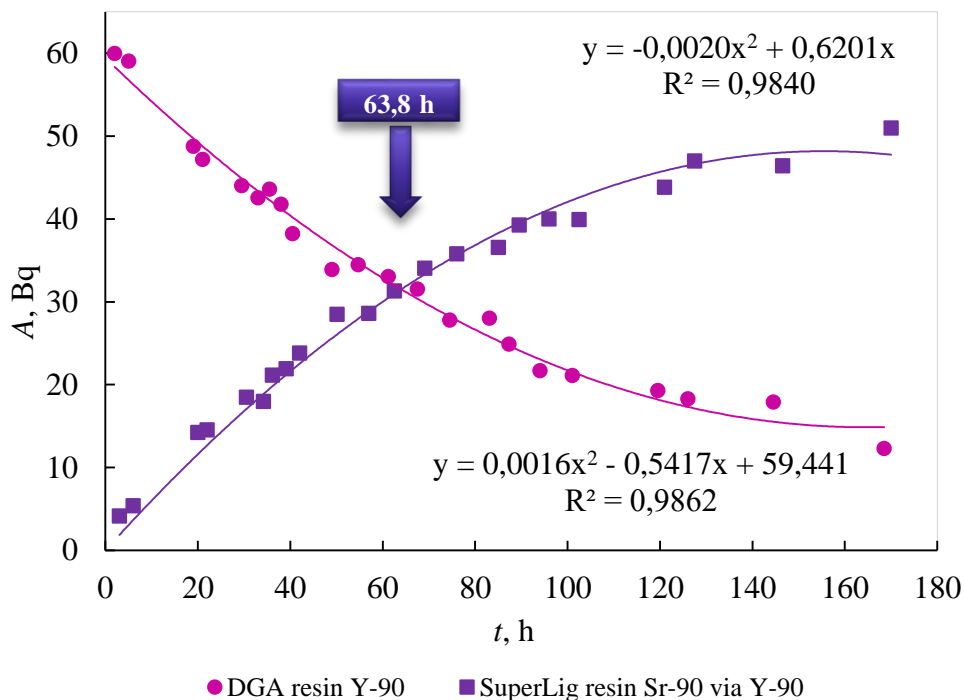
$N-N_b - N^{88}\text{Y}$ -Ukupni impulsi po minuti registrirani na brojaču— impulsi osnovnog zračenja-impulsi ^{88}Y

t_y (h) – vrijeme od odjeljivanja na DGA koloni do brojenja

Sukcesivnim brojenjem SL kolone u vremenskom intervalu od 17,5 sati do 67 sati dobivena je prosječna aktivnost $A (^{90}\text{Sr}) = 10,29 \text{ Bq} \pm 0,36 \text{ Bq}$, što je odstupanje rezultata od nazivne vrijednosti oko 1 %. Međutim, u prvom brojenju, kad je registrirano svega nekoliko impulsa na koloni, određena je aktivnost $A (^{90}\text{Sr}) = 5,7 \text{ Bq}$, što je neprihvatljivo nisko. Stoga, rezultat ponovno potvrđuje činjenicu kako je moguće korištenjem SL i DGA kolona u seriji skratiti vrijeme od odjeljivanja na koloni do izračunavanja pouzdane aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u uzorku, odnosno nije potrebno čekati prirast ^{90}Y na SL koloni, već se ^{90}Sr može odrediti preko ^{90}Y vezanog na DGA koloni. Iako je prema navedenom moguće odrediti ^{90}Sr preko ^{90}Y vezanog na DGA kolonu unutar 1 h od odjeljivanja (ovisno o aktivnosti) pa rezultat navodi na zaključak kako se ^{90}Sr može odrediti bez korištenja SL kolone, ipak korištenje obiju kolona omogućuje dvostruku kontrolu rezultata, s jedne strane rezultat dobiven na SL koloni, s druge strane na DGA koloni, što doprinosi točnosti i preciznosti same metode te određivanje i ^{89}Sr , ukoliko je prisutan u uzorku.

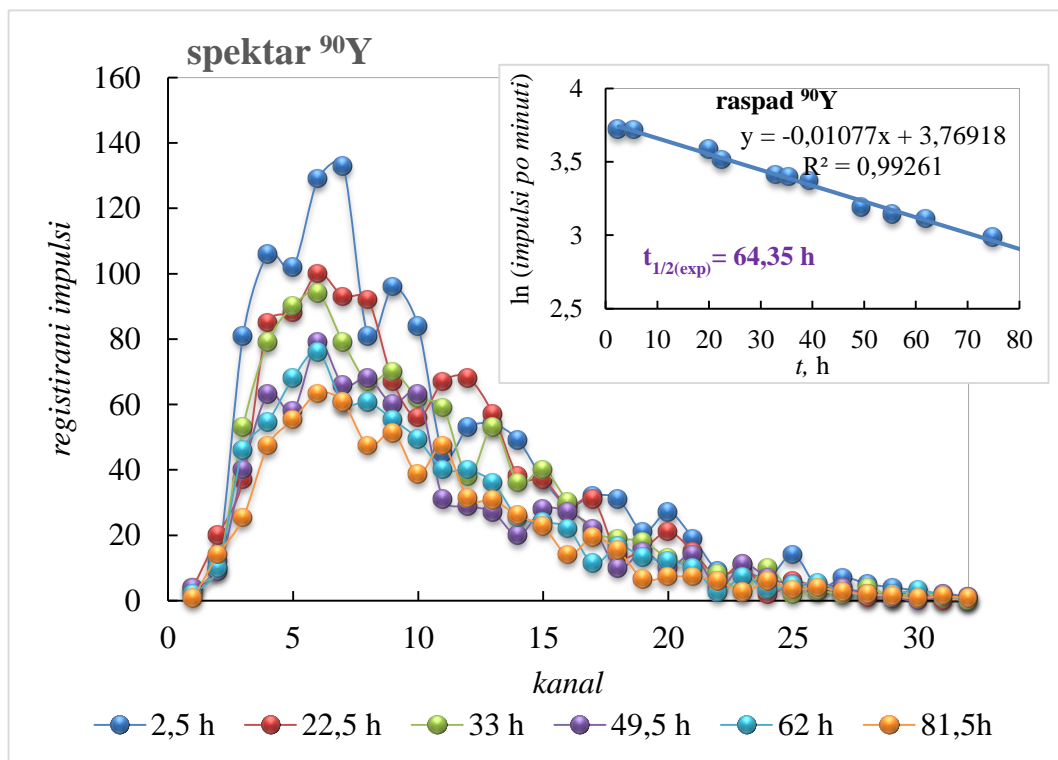
4.3.5. Testiranje metode na tekućim (interkomparacijskim) uzorcima

Metoda detekcije ^{90}Sr korištenjem SL kolone i po potrebi DGA kolone u seriji provjerena je korištenjem različitih vrsta i dobavljača interkomparacijskih uzorka (ERA, RAD Quick response samples, E&Z AnaLytics, ALMERA-IAEA), a rezultati su prikazani u nastavku. Uzorci *ALMERA-IAEA2013* volumena 30 mL razrijeđeni su na volumen 0,5 L otopine 0,5 mol/L HNO_3 odnosno vodovodne vode (radi utvrđivanja utjecaja smetajućih kationa). Sr i Y su izolirani kako je opisano u Prilogu C - *Izolacija Sr na SL koloni i Y na DGA koloni*. Na **Slici 72** prikazan je rezultat dobiven u otopini 0,5 mol/L HNO_3 . Praćen je prirast ^{90}Y na SL koloni i raspad ^{90}Y izoliranog na DGA koloni sukcesivnim brojenjem unutar 7 dana od odjeljivanja. Sjecište dviju krivulja je na 63,8 h (odstupanje $t_{1/2} (^{90}\text{Y}) = 0,4 \%$), što znači da su ^{90}Sr i ^{90}Y dobro odijeljeni na obje kolone. Nazivna koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u uzorku je $c_a (^{90}\text{Sr}) = 60,3 \text{ Bq/L}$, a eksperimentalno određena na SL koloni iz prirasta ^{90}Y je $c_a (^{90}\text{Sr}) = 62,6 \text{ Bq/L}$ (odstupanje 3,7 %), dok je na DGA koloni određena $c_a (^{90}\text{Sr}) = 60,2 \text{ Bq/L}$ (odstupanje -0,2 %).



Slika 72. Interkomparacijski uzorak *ALMERA-IAEA 2013* ($c_a (^{90}\text{Sr}) = 60,3 \text{ Bq/L}$) [214], razrijeđen na volumen 0,5 L otopine 0,5 mol/L HNO_3 . Iskorištenje (dodatak nosača Y i Sr) Y na DGA smoli 88 %, Sr na SL 100 %. Određena je $c_a (^{90}\text{Sr}) = (62,6 \pm 2,7) \text{ Bq/L}$ na SL koloni i $c_a (^{90}\text{Sr}) = (60,2 \pm 2,6) \text{ Bq/L}$ na DGA koloni.

U sličnom eksperimentu s vodovodnom vodom dobiveni su također zadovoljavajući rezultati (odstupanje rezultata na obje kolone manje je od 2,5 %). Kako je prikazano na **Slici 73** na DGA smoli izoliran je čisti ^{90}Y , gdje je eksperimentalno dobiveno vrijeme poluraspada $t_{1/2} = 64,35 \pm \text{h}$. Usporedno je prikazan spektar ^{90}Y dobiven Čerenkovljevim brojenjem na Tri-Carb-u sukcesivnim brojenjem DGA kolone gdje se vidi pad broja registriranih impulsa ^{90}Y s vremenom proteklim od odjeljivanja. Dodatak vodovodne vode, odnosno smetajućih kationa, u danim uvjetima nije utjecao na veće smanjenje iskorištenja metode (98 %).



Slika 73. Čerenkovljevi spektri ^{90}Y dobiveni sukcesivnim brojenjem DGA kolone na Tri-Carb-u i raspad ^{90}Y s vremenom. Rezultati dobiveni brojenjem interkomparacijskog uzorka *ALMERA-IAEA 2013* ($c_a(^{90}\text{Sr}) = 60,3 \text{ Bq/L}$) [214] razrijeđenog s 0,5 L vodovodne vode. Iskorištenje (dodatak nosača Y i Sr) Y na DGA smoli 87 %, Sr na SL 98 %. Određena je $c_a(^{90}\text{Sr}) = (61,8 \pm 2,4) \text{ Bq/L}$ na SL koloni i $c_a(^{90}\text{Sr}) = (58,9 \pm 2,1) \text{ Bq/L}$ na DGA koloni.

Uzorci istog dobavljača (PT18-01a, b, PT18-03a, b), ali različitog sastava analizirani su na isti način (ali je 50 do 120 mL uzorka razrijeđeno 0,5 mol/L HNO_3). U uzorcima su, između ostalog, prisutni izotopi $^{89,90}\text{Sr}$ te ^{210}Pb , stoga je sa SL kolone prije detekcije skinuto Pb na način opisan u Prilogu C - Izolacija Sr u prisustvu Pb. U seriji uzoraka *a* iskorištenje je uzeto kao 100 %, dok je u seriju uzoraka *b* dodan ^{85}Sr . Nakon prolaska uzorka kroz SL kolone ($m(\text{SL}) = 0,4 \text{ g}$, $V_k = 0,76 \text{ mL}$, $v = 3 \text{ mL/min}$), kolone su isprane s 20 mL 0,5 mol/L HNO_3 radi

uklanjanja eventualno zaostalih interferenci, zatim je Pb eluirano s 2 mL vode i 18 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4 te je kolona uronjena u staklenu scintilacijsku bočicu i brojena na detektoru unutar 64 sata. Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 25**. U svim slučajevima dobivene su prihvatljive vrijednosti koncentracija aktivnosti oba izotopa (odstupanje < 30 %) [215]. Odstupanja za ^{90}Sr su očekivano viša. Treba spomenuti kako su uzorci analizirani 6 - 7 mjeseci od datuma na koji je dana nazivna aktivnost u uzorku, stoga u recimo 100 mL uzorka PT18-03b na dan odjeljivanja, aktivnost ^{89}Sr mjerena na koloni A (^{89}Sr) = 1,33 Bq, a A (^{90}Sr) = 1,26 Bq te je stvarni omjer izotopa oko 1:1, a aktivnosti vrlo niske.

Tablica 25. Određivanje koncentracija aktivnosti $^{89,90}\text{Sr}$ u interkomparacijskim uzorcima PT18-01a, b i PT18-03a, b (m (SL) = 0,4 g, v = 3 mL/min). Iskorištene u uzorcima **a** je pretpostavljeno da je 100 %, u uzorcima **b** je određeno dodatkom obilježivača ^{85}Sr .

| UZORAK | $c_{a \text{ exp}} (^{89}\text{Sr}), \text{Bq/L}$ | Odstupanje (%) | $c_{a \text{ naz}} (^{90}\text{Sr}), \text{Bq/L}$ | Odstupanje (%) |
|----------------------------------|---|----------------|---|----------------|
| PT18-01a | 95,28 ± 4,50 | 1,60 | 8,29 ± 1,27 | -14,5 |
| PT18-01b | 101,75 ± 5,03 | 8,5 | 8,27 ± 1,74 | -14,7 |
| $c_{a \text{ naz}}, \text{Bq/L}$ | 93,8 | | 9,70 | |
| PT18-03a | 140,32 ± 9,9 | 0,8 | 13,28 ± 2,13 | 20,7 |
| PT18-03b | 145,30 ± 6,87 | 4,4 | 9,43 ± 2,16 | -14,3 |
| $c_{a \text{ naz}}, \text{Bq/L}$ | 139,2 | | 11,00 | |

$c_{a \text{ exp}}$ je srednja vrijednost svih brojenja na koloni u prvih 64 h od odjeljivanja ^{90}Y
 Iskorištenje metode za uzorke PT18-01a i PT18-03a uzeto 100 %, PT18-01b određeno preko ^{85}Sr , 97,2 %; PT18-03 97,7%.

Kao što se može vidjeti, zadovoljavajući rezultati su dobiveni u svim uzorcima. Štoviše, za vodene uzorka može se pretpostaviti iskorištenje od 100 ± 3 %, jer u uzorcima gdje je dodan ^{85}Sr utvrđena su iskorištenja od 97,2 odnosno 97,7 %, međutim navedeno mora biti uračunato u mjernu nesigurnost rezultata. Iz rezultata je vidljivo kako je mjerna nesigurnost ^{90}Sr preko, 10 %, a i odstupanja veća, iako prihvatljiva u hitnim situacijama (< 20 %) i od organizatora međulaboratorijske usporedbe.

Uzorci su naknadno brojeni 46 i 70 dana od odjeljivanja i prema dobivenim rezultatima može se reći da je sustav stabilan jer se određene koncentracije aktivnosti oba izotopa vrlo dobro slažu s referentnim vrijednostima. U uzorku PT18-01a, 85 dana nakon izolacije Sr na SL koloni, Y je odijeljen s 12 mL 0,01 mol/L HNO_3 (v = 1 mL/min). Određena je iz prvog brojenja eluata $c_a(^{90}\text{Sr}) = 9,38 \text{ Bq/L}$ (odstupanje 3,4 %), a vrijeme poluraspada $t_{1/2} (^{90}\text{Y}) = 64,05 \text{ h}$.

Obzirom da je u uzorku prisutno ^{210}Pb eluirano s kolone u posebnu frakciju s 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4, u staklenu scintilacijsku bočicu, koncentracija aktivnosti ^{210}Pb određena je gama-spektrometrijski, ali i na Tri-Carb-u nakon postizanja radiokemijske

ravnoteže, preko potomka ^{210}Bi Čerenkovljevim brojenjem, a rezultati su prikazani u **Tablici 26**.

Tablica 26. Rezultati određivanja ^{210}Pb u interkomparacijskim uzorcima u frakciji 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4.

| Metoda detekcije | PT18-01a | | PT18-03a | |
|---|--|-------------------|--|-------------------|
| | $c_{a \text{ exp}}^{210}\text{Pb}$, Bq/L | Odstupanje (%) | $c_{a \text{ exp}}^{210}\text{Pb}$, Bq/L | Odstupanje (%) |
| Gama-spektrometrijsko određivanje | 100,72 | 5,36 | 44,9 | -6,26 |
| Tri-Carb – Čerenkovljevo brojenje | 99,2 | 3,77 | 50,86 | 6,18 |
| $c_{a \text{ naz}}^{210}\text{Pb}$, Bq/L | 95,6 | | 47,9 | |

Na temelju dobivenih dobrih rezultata, može se zaključiti kako se razvijena metoda može koristiti i za određivanje ^{210}Pb u uzorcima gdje ga nije moguće direktno odrediti.

U interkomparacijskim uzorcima RAD 115 i RAD QC, određena je aktivnost $^{89,90}\text{Sr}$ izolacijom Sr korištenjem tandema kolona SL i DGA, kako je opisano u Prilogu C. Dodatno je određen i ^{90}Sr preko naknadno eluiranog ^{90}Y sa SL kolone, a dobiveni rezultati su prikazani u **Tablici 27**.

Tablica 27. Određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ u interkomparacijskim uzorcima RAD 115, RAD QC [216].

| Uzorak / metoda određivanja | $c_a(^{89}\text{Sr})$, Bq/L | E_r (%) | $c_a(^{90}\text{Sr})$, Bq/L | E_r (%) | $t_{1/2}$ |
|--|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|-----------|
| RAD 115 | | | | | |
| Dodijeljena vrijednost | 2,13 | | 1,16 | | - |
| Standardna metoda | 1,99 | -6,57 | 1,18 | 1,72 | - |
| SL-DGA u seriji* | 2,3 | - | 1,26 | 8,62 | 63,94 |
| Eluiranje ^{90}Y sa SL kolone** | - | - | 1,26 | 8,62 | 64,42 |
| RAD QC | | | | | |
| Dodijeljena vrijednost | 1,9 | | 1,53 | | - |
| SL-DGA u seriji* | 1,73 | -8,95 | 1,52 | 0,65 | 63,93 |
| Eluiranje ^{90}Y sa SL kolone** | - | - | 1,54 | 0,65 | 63,94 |

* ^{89}Sr određen na SL koloni 1,5 h od odjeljivanja, a ^{90}Y određenog na DGA koloni unutar 1 h od odjeljivanja

** određena A ^{90}Sr preko naknadno eluiranog ^{90}Y sa SL kolone 15 dana nakon odjeljivanja

Standardna metoda – metoda određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ koja se standardno koristi u Laboratoriju

E_r (%) – odstupanje eksperimentalno određene koncentracije aktivnosti i dodijeljene vrijednosti

Uspoređujući eksperimentalne rezultate korištenjem SL kolone za uzorak RAD 115 i RAD QC s dodijeljenom vrijednosti te s metodom koja se standardno koristi u Laboratoriju za radioekologiju, dobiveni su zadovoljavajući rezultati. Ponovno je pokazano kako se korištenjem tandem koloni može unutar svega 2 sata od odjeljivanja dobiti pouzdan rezultat određivanja oba izotopa $^{89,90}\text{Sr}$ i pri nižim koncentracijama aktivnosti u uzorku. Nakon 30 dana DGA kolone su ponovno brojene na kojima je registrirano oko 2 impulsa po minuti, što je na razini osnovnog zračenja i potvrda kako sa SL kolone nije eluiran Sr. Prirasli ^{90}Y je eluiran nakon 15 dana od prvog odjeljivanja pomoću 2 mL vode i 10 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4. Prema eksperimentalno određenim vremenima poluraspada eluiranog ^{90}Y , može se potvrditi čistoća dobivenih frakcija ($t_{1/2}^{90}\text{Y}$ (RAD115) = 64,42 h), $t_{1/2}^{90}\text{Y}$ (RAD QC) = 63,94 h), a po dobivenim rezultatima kako je ^{90}Y kvantitativno skinut s kolone, a izračunate aktivnosti ^{90}Sr odstupaju za 8,62 % odnosno 0,65 %. Dobivanje pouzdanih rezultata i danima nakon odjeljivanja Sr, ukazuje na stabilnost kolonskog sustava i na mogućnost određivanja oba izotopa bez korištenja DGA smole, u slučaju kada vrijeme ne igra značajniju ulogu s jedne strane, te kada nije moguće točno odrediti oba izotopa istovremeno.

4.3.6. Testiranje metode na krutim (interkomparacijskim) uzorcima

Određivanje Sr na SL koloni testirano je i na krutim interkomparacijskim uzorcima. Uzorci mlijeka, sedimenata i vegetacije, pripremljeni su kako je opisano u Prilogu C - *Priprema i izolacija uzoraka*. Sr vezan na SL kolonama određen je sukcesivnim brojenjem prirasta ^{90}Y na koloni. Rezultati prikazani u **Tablici 28** pokazuju kako su u uzorcima MRAD, koji osim ^{90}Sr sadrže i izotope ^{241}Am , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{60}Co , ^{54}Mn , $^{238,239}\text{Pu}$, ^{40}K , $^{234,238}\text{U}$ i ^{65}Zn , dobiveni prihvatljivi rezultati nakon 30 - 60 sati od odjeljivanja. Također, prihvatljiv rezultat dobiven je i na uzorku mlijeka u prahu. Usporedno su dani i rezultati korištenjem metode koja se standardno koristi u Laboratoriju za radioekologiju.

Tablica 28. Rezultati određivanja ^{90}Sr u interkomparacijskim uzorcima mlijeka, sedimenata i vegetacije kolonskom detekcijom na SuperLig koloni [217–220].

| Uzorak | $m_{\text{nosača}} \text{Sr ili } A$ $^{85}\text{Sr} /$ m SL | Iskorištenje metode (%) | $c_{a \text{ exp}} (^{90}\text{Sr}),$ Bq/kg | $c_{a \text{ sm}} (^{90}\text{Sr}),$ Bq/kg | $c_{a \text{ naz}} (^{90}\text{Sr}),$ Bq/kg | Prihvatljiv raspon $c_{a} ^{90}\text{Sr},$ Bq/kg |
|----------------------------|--|----------------------------|--|---|--|---|
| MRAD21 vegetacija-1 | 5 mg Sr/ 0,5 g SL | 90 | $65,4 \pm 4,5$ | - | 63,3 | 36,1-84,0 |
| MRAD21 vegetacija-2 | 5 mg Sr/ 0,5 g SL | 91 | $65,9 \pm 5,1$ | | | |
| MRAD29 sediment-1 | 7 Bq $^{85}\text{Sr} /$ 0,5 g SL | 99 | 170 ± 11 | | | |
| MRAD29 sediment-2 | 5 mg Sr/ 0,5 g SL | 90 | 137 ± 22 | 145 ± 11 | 161 | 109-212 |
| MRAD30 sediment | 20 mg Sr/ 0,8 g SL | 65 | $48,1 \pm 4,8$ | $50,1 \pm 4,9$ | 49,95 | 29,5-66,2 |
| MRAD29 vegetacija | 5 mg Sr/ 0,5 g SL | 80 | 217 ± 15 | $201,0 \pm 12$ | 219,4 | 126-283 |
| MRAD30 vegetacija | 10 mg Sr/ 0,7 g SL | 97 | 124 ± 9 | 143 ± 10 | 131 | 88,1-214,6 |
| Mlijeko u prahu PT17-04 | 0,5 mg / 0,5 g SL | 100 | $89,9 \pm 6$ | $85,2 \pm 4,5$ | $99,9 \pm 5$ | / |

$c_{a \text{ exp}} ^{90}\text{Sr}, \text{ Bq/kg}$ – eksperimentalno određena koncentracija aktivnosti ^{90}Sr kolonskom detekcijom (prosječna aktivnost izražena kao prosjek četiri određivanja)

$c_{a \text{ sm}} ^{90}\text{Sr}, \text{ Bq/kg}$ – eksperimentalno određena koncentracija aktivnosti ^{90}Sr korištenjem standardne metode

$c_{a \text{ naz}} ^{90}\text{Sr}, \text{ Bq/kg}$ – nazivna koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u uzorku

Dobivena iskorištenja su $\geq 90\%$ osim u slučaju uzorka sedimenta MRAD30 gdje je dodana puno veća količina nosača Sr te u jednom slučaju vegetacije (MRAD30). Razlozi smanjenja iskorištenja su vjerojatno gubitak Sr u postupku razaranja uzorka i prevođenja uzorka iz krutog u tekući oblik.

Na **Slikama 90-92** iz Priloga E shematski su prikazani postupci s okvirnim vremenima trajanja analize standardnom metodom koja se koristi u Laboratoriju i novorazvijene metode. Vidljivo je kako je priprema uzoraka za brojenje višestruko skraćena uz postizanje jednako dobrih rezultata. Treba naglasiti kako postupak korištenjem anionskih izmjenjivača traje u prosjeku tri dana. Uvođenjem Sr smole postupak određivanja radioaktivnog stroncija je skraćen, a samo odjeljivanje na koloni skraćeno je na 2 do 3 sata. Novorazvijenom metodom je postupak dodatno ubrzan (vrijeme ovisi o volumenu uzorka) iz razloga što je pročišćavanje Sr direktno na koloni, nema potrebe za dodatnim koracima poput koprecipitacije, uzorak se može direktno propumpati kroz kolonu, nije nužno uparavanje uzorka i detekcija je direktno

na koloni – nije potrebno eluiranje. Trajanje same analize je, dakle, bitno skraćeno, postupak je pojednostavljen, a udio ljudskog rada smanjen.

4.3.7. Testiranje metode na realnim uzorcima

Osim što je u dosad prikazanim rezultatima dokazano da je metodu moguće primijeniti u slučaju prisutnosti $^{89,90}\text{Sr}$, metoda je testirana i za mogućnost određivanja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u realnim uzorcima, gdje je prema usvojenoj direktivi vijeća Europske Unije [221] dopuštena koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u vodi za piće $< 4,9$ Bq/L, a granica detekcije metode propisana je na $< 0,4$ Bq/L. Rezultat određivanja ^{90}Sr u 2 L pitke vode (dodana aktivnost $A(^{90}\text{Sr}) = 0,304$ Bq/L) zakiseljene i propumpane kroz SL kolonu ($m(\text{SL}) = 0,5$ g $v = 5$ mL/min), određena je sukcesivnim brojenjem $A(^{90}\text{Y})$ u uzorku (**Tablica 29.**). Već 16 sati nakon odjeljivanja izračunata je zadovoljavajuća aktivnost ^{90}Sr u uzorku (odstupanje rezultata 2,6 %), gdje je aktivnost ^{90}Sr i niža od propisane granice detekcije.

Tablica 29. Rezultati određivanja ^{90}Sr u 2 L vode za piće (dodano 0,304 Bq/L $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) i granice detekcije postignute na koloni Čerenkovljevim brojenjem.

| t, h | Udio ^{90}Y u ravnoteži | $A(^{90}\text{Sr}), \text{Bq/L}$ | $LL_D, \text{Bq/L}$ | Odstupanje (%) |
|---------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------|
| 8,5 | 0,0879 | 0,3516 | 0,1362 | 15,7 |
| 16 | 0,1590 | 0,2960 | 0,0753 | -2,6 |
| 24 | 0,2288 | 0,3168 | 0,0523 | 4,2 |
| 35 | 0,3153 | 0,2975 | 0,0380 | -2,1 |
| 47 | 0,3987 | 0,3017 | 0,0300 | -0,8 |
| 66 | 0,5105 | 0,3116 | 0,0235 | 2,5 |

t, h – vrijeme proteklo od trenutka odjeljivanja ^{90}Y na koloni do vremena brojenja kolone

Ako se uzme u obzir predpriprema uzorka (određivanje volumena i zakiseljavanje sa 70-ak mL koncentrirane dušične kiseline) i priprema kolone koje ne traje dulje od pola sata, automatizirano odjeljivanje na koloni opisano u **Tablici 30** u trajanju od oko 7 h i brojenja uzorka, gdje je nakon 16 sati dobiven prihvatljiv rezultat, može se zaključiti kako je unutar 24 sata dobiven zadovoljavajući rezultat određivanja aktivnosti ^{90}Sr u uzorku, koji sadrži aktivnost nižu i od propisane granice detekcije.

Tablica 30. Prikaz naredbi za automatizirano odjeljivanje ^{90}Sr na SuperLig koloni iz uzorka 2 L vode za piće (rezultati su prikazani u **Tablici 29**).

| Sekvencijski korak | v , mL/min | Položaj otvorenog ulaznog ventila | Vrijeme sekvence t , min |
|---|--------------|-----------------------------------|----------------------------|
| <i>Ispiranje SL</i> • 5 mL H ₂ O | 2 | 4 | 2,75 |
| <i>Kondicioniranje</i> • 10 mL 0,5 mol/L HNO ₃ | 2 | 3 | 5,25 |
| <i>Propuštanje uzorka</i> • 2 L zakiseljene vode za piće (0,5 mol/L HNO ₃) | 5 | 1 | 415 |
| <i>Ispiranje SL</i> • 20 mL 0,5 mol/L HNO ₃ | 5 | 3 | 4,1 |

Schema uređaja je prikazana na **Slici 68.**, izlazni (desni) ventil nije nužan za uporabu kod odjeljivanja na navedeni način

Za usporedbu, konvencionalna metoda, koja se i dalje koristi u mnogim laboratorijima, sastoji se od uparavanje uzorka, odvajanje Sr i Ca višestupanjskom upotrebom dimeće dušične kiseline. Ako se uzme tržišna cijena dimeće dušične kiseline, korozija materijala u prostoriji gdje se koristi te potreba za ručni rad stručnog osoblja jer je proceduru vrlo teško odnosno čak i nemoguće automatizirati, vidljiva je prednost novorazvijene metode, pogotovo u odnosu na vrijeme utrošeno za analizu. Metoda gdje se koristi Sr smola je jednostavnija, međutim kako je uzorak na Sr smolu potrebno nanijeti iz koncentracije dušične kiseline $c(\text{HNO}_3) > 3 \text{ mol/L}$, uzorak je potrebno prethodno upariti. Kapacitet Sr smole je manji nego SL stoga bi dimenzije kolone trebale biti veće. Posljedično, kolona sa Sr smolom ne bi stala u detektorski sustav pa bi Sr trebalo eluirati s kolone, što dodatno produljuje trajanje analize. Nadalje, Sr smola višestrukim korištenjem gubi kapacitet zbog ispiranja ekstraktanta višestrukim korištenjem pa su i iskorišenja manja pri svakoj sljedećoj upotrebi [65,158], dok se SL može koristiti više puta [70]. Iako je inicijalna cijena konstrukcije automatiziranog sustava nešto veća i cijena SL iste mase viša od cijene Sr smole, uz navedene prednosti s vremenom se korištenje kolonske detekcije na SL kolonama nesumnjivo isplati.

Nakon potvrde o funkcionalnosti metode ista je proširena istraživanjem, uz pretpostavku radiokemijske ravnoteže ^{90}Sr - ^{90}Y u vodenim uzorcima, je li moguće vezati Sr i Y na SL iz neutralnog pH obzirom da je deklarirano da se smola može koristiti u uvjetima $\text{pH} < 10,8$ [222], u cilju što manjeg predtretmana uzorka i mogućnosti razvoja *on-line* terenske detekcije. Iz dobivenog rezultata izračunato je kako se 70 % ^{90}Y vezalo na kolonu, međutim kroz kolonu je propušteno svega 0,2 L uzorka u odnosu na ciljanih 0,5 L zbog nastanka otpora

i začepljivanja kolone. Je li materijal počeo gelirati ili je neki drugi razlog navedenog problema, teško je u ovom trenutku protumačiti te je zaključak kako zbog poteškoća u izvedbi eksperimenta navedeni princip nije primjenjiv.

U narednom istraživanju 0,2 g SL i 0,2 g DGA pomiješane su zajedno u jednu kolonu ($v = 3 \text{ mL/min}$), kako bi se ^{90}Sr i ^{90}Y vezali u jednom stupnju. Prema rezultatima dobivenima za uzorke 5 L podzemne vode sa lokacije Šibice kod Zaprešića i 0,5 L vode za piće (**Tablica 31.**), gdje je u uzorke dodano po $1 \text{ Bq/L } ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, određene su zadovoljavajuće koncentracije aktivnosti u oba uzorka u svim brojenjima (7 do 68 h od odjeljivanja na koloni), s prosječnim aktivnostima $A (^{90}\text{Sr}) = (1,03 \pm 0,07) \text{ Bq}$ u uzorku podzemne vode i $A (^{90}\text{Sr}) = (0,99 \pm 0,05) \text{ Bq}$ u uzorku vode za piće. Također, određena su vrlo slična iskorištenja metode za oba kationa i nešto su niža u odnosu na dosadašnja istraživanja, što je bilo za očekivati obzirom na količinu drugih kationa prisutnih u prirodnim vodama i propumpani volumen uzorka. Za oba ispitana uzorka postignute su zadovoljavajuće granice detekcije.

Tablica 31. 1) Uzorak 5 L podzemne vode u koji je dodan $1 \text{ Bq } ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, zakiseljen i uparen do volumena 0,5 L. 2) 0,5 L vode za piće u koji je dodan $1 \text{ Bq } ^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, i zakiseljen. Radi određivanja iskorištenja dodani su nosači Sr i Y.

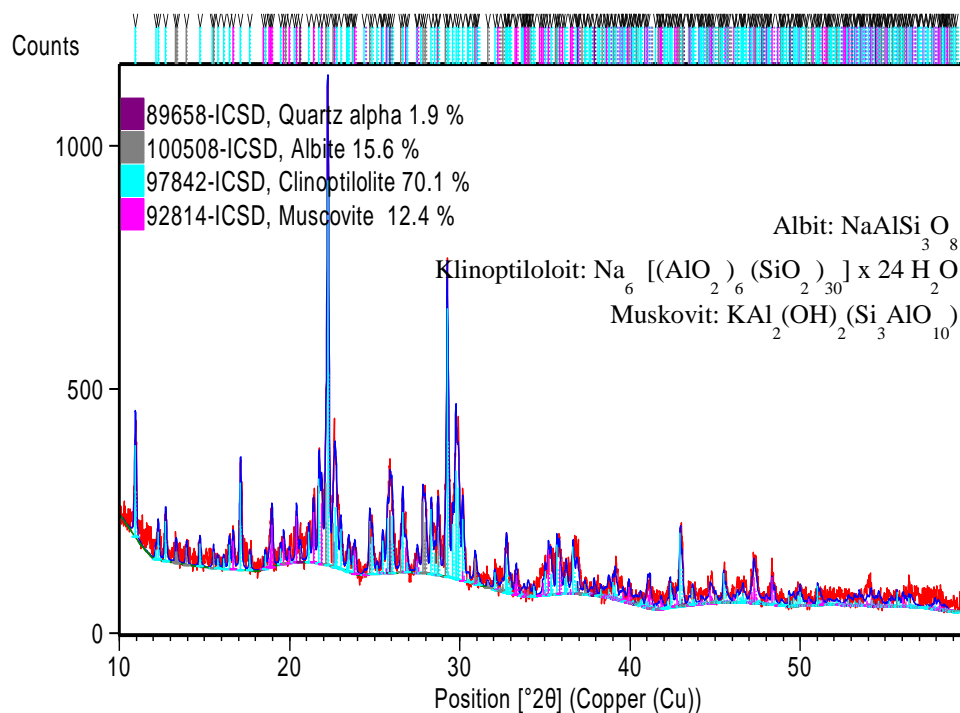
| | | $t, \text{ h}$ | $A_{\text{exp}} (^{90}\text{Sr}), \text{ Bq}$ | | | $t, \text{ h}$ | $A_{\text{exp}} (^{90}\text{Sr}), \text{ Bq}$ |
|-----------------------------------|-----------|-----------------|---|---------------------------|-----------|-----------------|---|
| Uzorak podzemne vode SIB 12-13 | | 7,1 | 1,04 | Voda za piće | | 8,0 | 1,01 |
| | | 14,0 | 1,05 | | | 14,5 | 1,05 |
| | | 20,4 | 1,04 | | | 21,3 | 1,00 |
| | | 27,2 | 1,11 | | | 28,1 | 1,00 |
| | | 33,5 | 1,00 | | | 34,4 | 0,97 |
| | | 47,1 | 1,03 | | | 41,2 | 1,02 |
| | | 53,4 | 1,01 | | | 54,3 | 0,93 |
| | | 60,2 | 0,97 | | | 61,1 | 0,97 |
| | | 66,6 | 1,00 | | | 67,5 | 0,95 |
| iskorištenje, % | | 90,5 | 0,99 | iskorištenje, % | | 91,4 | 0,98 |
| 60 % Sr | 63 % Y | 311 | 0,95 | 81 % Sr | 82 % Y | 312 | 0,99 |
| prosječna $A, \text{ Bq}$ | | $1,03 \pm 0,07$ | | prosječna $A, \text{ Bq}$ | | $0,99 \pm 0,05$ | |
| LL_D^* | | 0,012 Bq/L | | LL_D^* | | 0,124 Bq/L | |

$t, \text{ h}$ – vrijeme od odjeljivanja Sr i Y na koloni od smetajućih elemenata do brojenja kolone

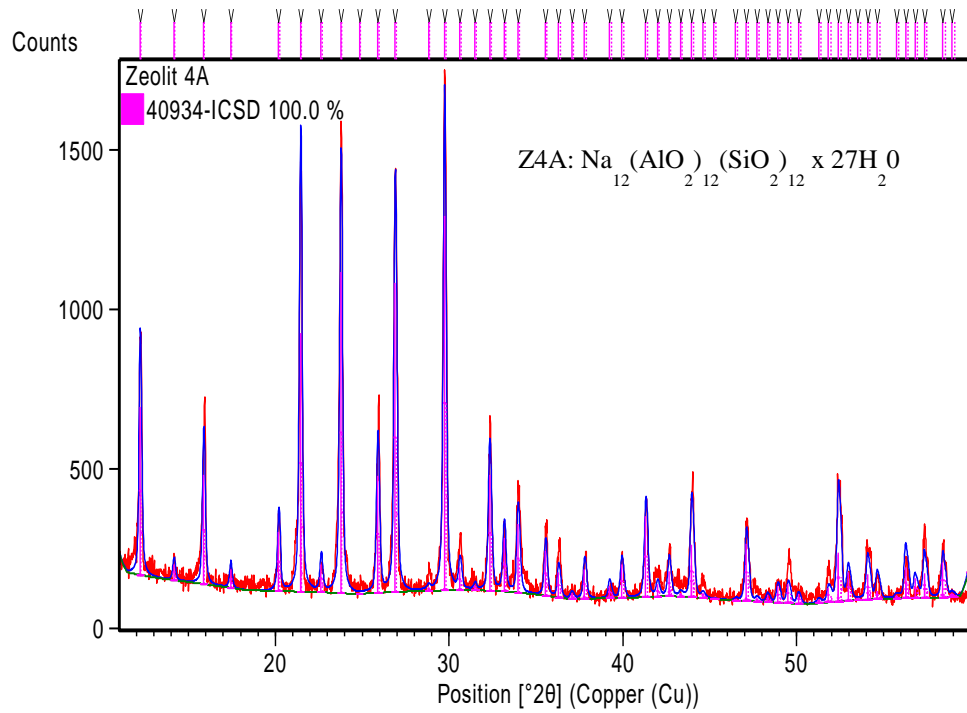
*granica detekcije

4.4. IZOLACIJA STRONCIJA IZ MORSKE VODE

Ranije je pokazano kako zbog kompleksnog sastava morske vode i visokog sadržaja smetajućih iona, nije moguće direktno vezati i detektirati Sr na SL koloni. Stoga je u nastavku ispitana mogućnost korištenja zeolita kao materijala za izolaciju i koncentriranje Sr iz morske vode. U radu su korištena dva zeolita, prirodni iz regije Zalau u Rumunjskoj (ZZ) i sintetički Z4A (Z4A). Prema rezultatima XRD analize (**Slika 74.**) vidljivo je kako je prirodni zeolit heterogena mješavina koja sadrži 70 % klinoptilolita, 12,4 % muskovita, 15,6 % albite i < 2 % ostalih silikata što je u skladu s rezultatima analize navedenog materijala u dostupnoj literaturi [223]. XRD analiza drugog uzorka (**Slika 75.**) potvrdila je da se radi o čistom sintetičkom zeolitu Z4A koji je prema specifikaciji dobavljača 100 % kristalični proizvod (36% Al_2O_3 , 22 % Na_2O , 42 % SiO_2), s uniformnom veličinom pora ($\sim 4 \mu\text{m}$), i alkalnom reakcijom u vodi (pH \sim 11) [224].

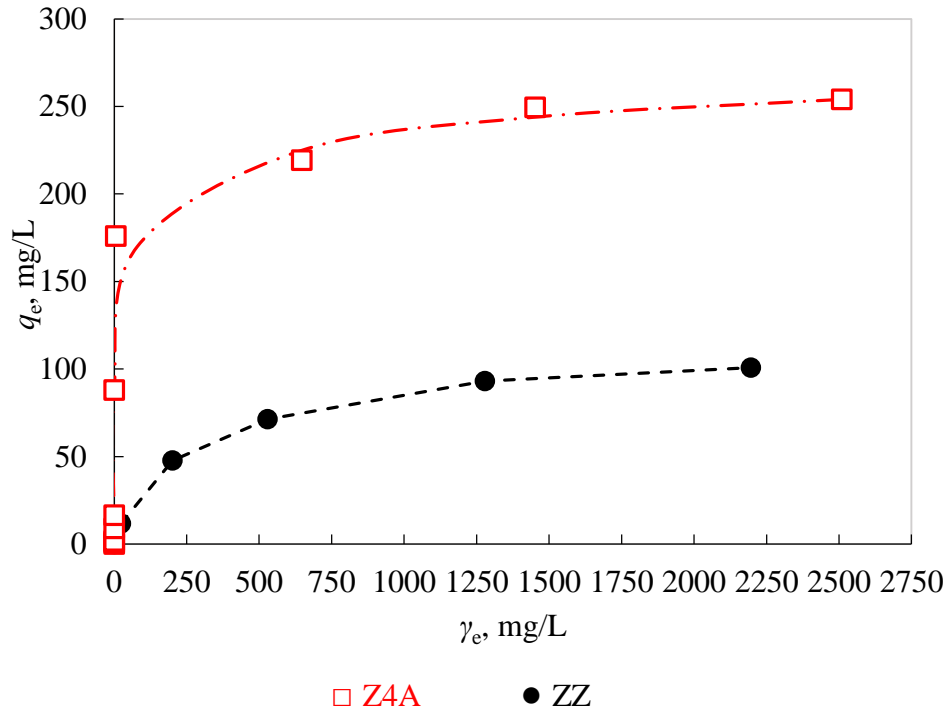


Slika 74. Rezultat XRD analize prirodnog zeolita iz Zalau regije (ZZ), Rumunjska.



Slika 75. Rezultat XRD analize sintetičkog zeolita Z4A iz tvornice za proizvodnju aluminijske, Zvornik, Bosna i Hercegovina.

Kako bi se odredila maksimalna količina stroncija koja se može vezati na zeolite određene su sorpcijske izoterme. Kao što je vidljivo na **Slici 76**, porastom koncentracije Sr u otopini, raste koncentracija adsorbiranog Sr sve do postizanja ravnoteže.



Slika 76. Sorpcijske izoterme Sr na prirodnom (ZZ) i sintetičkom zeolitu Z4A. ($m_{\text{zeolit}}: V_{\text{otopine}} = 1 \text{ g} : 20$).

Eksperimentalno dobiveni podaci su analizirani uporabom dviju sorpcijskih izoterma: Languimir-ove i Freundlich-ove. Parametri izoterma prikazani su u **Tablici 32**. Iz koeficijenta korelacije vidljivo je kako je proces sorpcije na ZZ dobro opisan primjenjujući oba modela ($R^2 > 0,97$), dok je proces sorpcije na Z4A bolje opisan Langmuir-ovom ($R^2 > 0,998$) nego Freundlich-ovom izotermom ($R^2 > 0,692$). Prema izračunatim parametrima Langmuir-ove izoterme, K_L i q_{max} , zeolit Z4A ima veći afinitet i kapacitet prema Sr u odnosu na ZZ. Određeni maksimalni sorpcijski kapacitet Z4A je 253 mg Sr/g u odnosu na 103 mg Sr/g. Iako je sorpcija na Z4A većeg intenziteta, zbog slabe korelacije, vrijednost $1/n$ je niža nego za ZZ. Bolji opis sorpcije Sr na Z4A Langmuir-ovom izotermom govori o homogenosti aktivnih centara za Sr i formiranju monosloja uz jasno definiran maksimalni sorpcijski kapacitet.

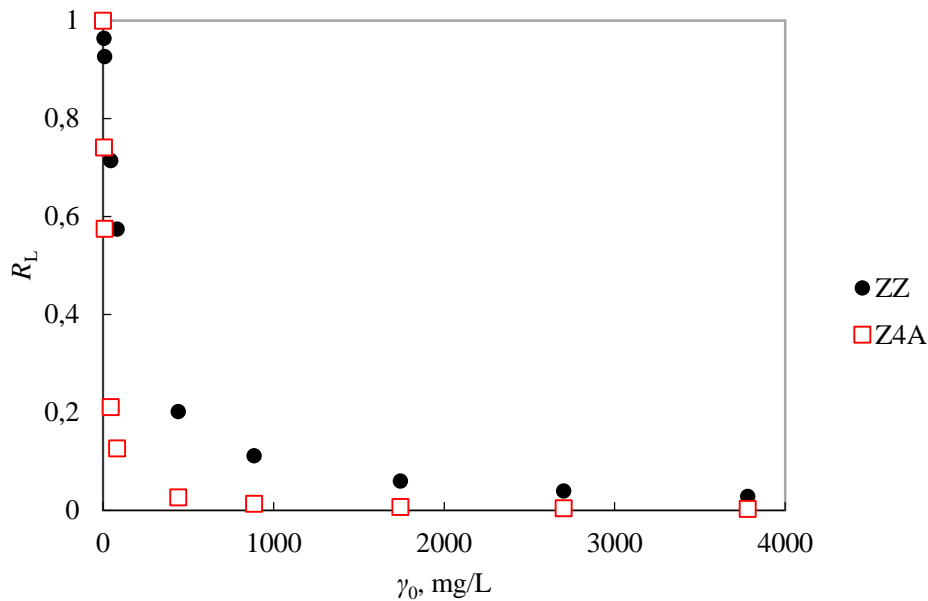
Tablica 32. Parametri izoterma dobiveni linearizacijom krivulja adsorpcije Sr na prirodni (ZZ) i sintetički (Z4A) zeolit.

| Zeolit | Langmuir-ov model | | | Freundlich-ov model | | |
|------------|-------------------------|--------------|-------|------------------------------|-------|-------|
| | q_{max} , mg/g | K_L , L/mg | R^2 | K_F , mg/g)(L/mg) $^{1/n}$ | $1/n$ | R^2 |
| ZZ | 103,1 | 0,009 | 0,985 | 3,991 | 0,437 | 0,971 |
| Z4A | 252,5 | 0,084 | 0,998 | 66,80 | 0,191 | 0,692 |

Karakteristika Langmuir-ove izoterme izražena korištenjem faktora odjeljivanja R_L , koji je definiran izrazom:

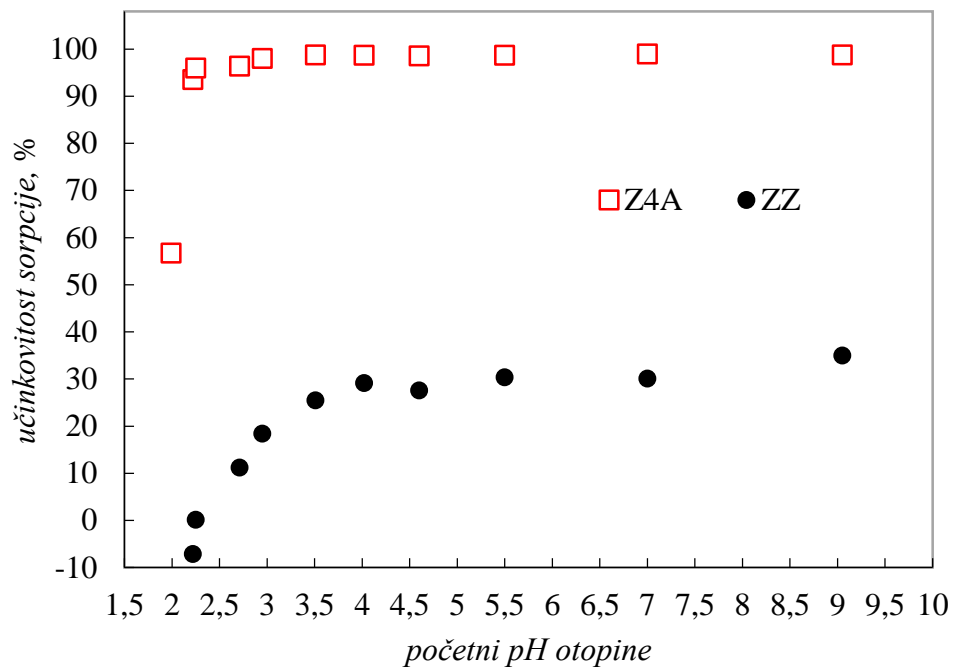
$$R_L = 1/(1+(K_L\gamma_0)), \quad (124)$$

govori da se radi o favoriziranoj izotermi za oba zeolita jer je u ispitivanom području R_L u rasponu od 0-1 (Slika 77.).



Slika 77. Vrijednosti faktora odjeljivanja, R_L za sorpciju Sr na prirodni (ZZ) i sintetički (Z4A) zeolit.

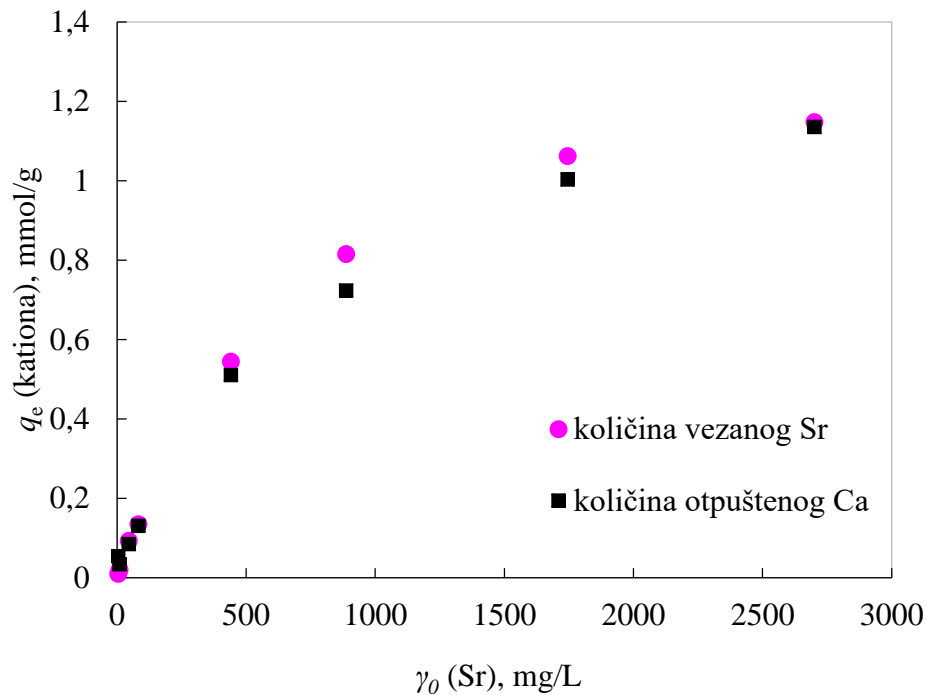
Na **Slici 78** prikazani su rezultati učinkovitosti sorpcije Sr u ovisnosti o pH početne otopine. Početna koncentracija Sr u modelnoj otopini je 876 ppm, odnosno preko 100 puta viša nego je to u 1 L morske vode. Kao što je vidljivo sorpcija Sr na Z4A je gotovo 100 % uz primjetan mali pad u pH području $2,0 < \text{pH} < 3,0$, gdje je učinkovitost sorpcije 96 %. Rezultati su usporedivi s onima koje su dobili Fang i suradnici [225], ukazujući na visoku učinkovitost uklanjanja Sr iona pri početnim pH vrijednostima u otopini u rasponu od pH 4,0 do pH 12,0. Pri pH 2,0, učinkovitost sorpcije drastično opada (57 %) jer je došlo do otapanja zeolita, koji se u otopinama nižeg pH, $\text{pH} < 1,5$, u potpunosti otopio. Razlog otapanja zeolita je visok udio Al u kristalnoj rešetci. Naime, zeoliti koji imaju nizak omjer $\text{Si}/\text{Al} < 3$ posljedično imaju veću gustoću negativnog naboja, a time i veću selektivnost prema vodikovim ionima. Adsorpciju H^+ većinom slijedi otapanje zeolita. U slučaju omjera $\text{Si}/\text{Al} \leq 1$ dolazi do potpunog otapanja zeolita, što je slučaj Z4A, nakon čega dolazi do taloženja silikata [226].



Slika 78. Učinkovitost sorpcije Sr ($c_0 = 0,01$ mol/L (876 mg/L)) na ZZ i Z4A u ovisnosti o početnom pH otopine ($m_{\text{zeolit}}: V_{\text{otopine}} = 1 : 20$).

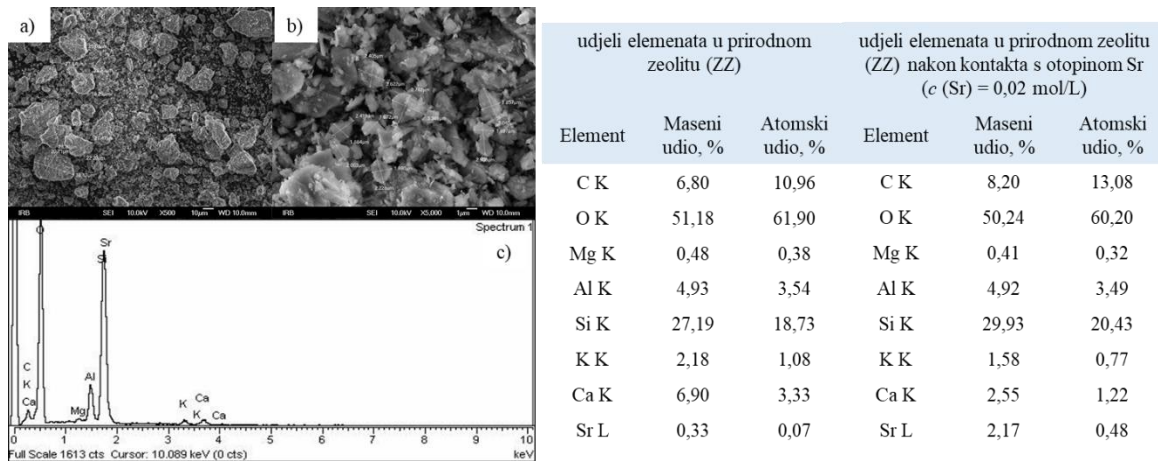
S druge strane, učinkovitost sorpcije na ZZ je oko 30 % te značajno opada pri $\text{pH} < 4,0$, a razlog je vjerojatno kompetitivna adsorpcija H^+ iona u kiseloj sredini.

Prirodni zeolit u sebi sadrži metalne ione radi kompenzacije negativnog naboja površine. Određeno je kako količina otpuštenog Ca sa ZZ odgovara količini vezanog Sr (1:1) (**Slika 79.**), međutim pri pH otopine $< 4,0$, otpušta se puno više Ca, pada količina vezanog Sr, stoga se vjerojatno Ca zamjenjuje i s vodikovim ionima iz otopine.



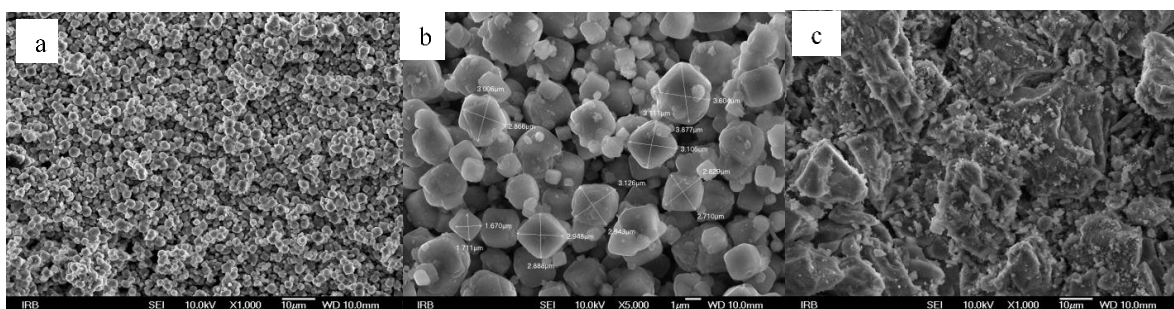
Slika 79. Usporedba količine vezanog Sr na prirodni zeolit (ZZ) i količine otpuštenog Ca sa zeolita u odnosu na početnu koncentraciju Sr u otopini ($m_{\text{zeolit}}: V_{\text{otopine}} = 1 \text{ g} : 20$).

Pri $\text{pH} < 2,0$ primijećeno je povećanje Sr u konačnoj otopini. Navedeni rezultat navodi na zaključak kako ZZ već sadrži tragove Sr. Radi potvrde, ZZ je ostavljen preko noći u DI vodi. U konačnoj otopini izmjereno je 3 ppm Sr. Dodatna potvrda dobivena je SEM - EDS analizom. Iz rezultata (**Slika 80**) je vidljivo kako ZZ sadrži Sr, ali i K, Mg te u najvećoj mjeri Ca. Utvrđen je visok omjer Si:Al $\sim 5,5$ što je karakteristika klinoptilolita zbog čega je vrlo stabilan. Nakon što je zeolit bio u kontaktu s otopinom Sr ($c(\text{Sr}) = 0,02 \text{ mol/L}$), rezultati EDS analize potvrđuju izmjenu Ca i Sr iona. Rezultati SEM analize ukazuju kako ZZ sadrži različite mineralne faze i veličine kristala.



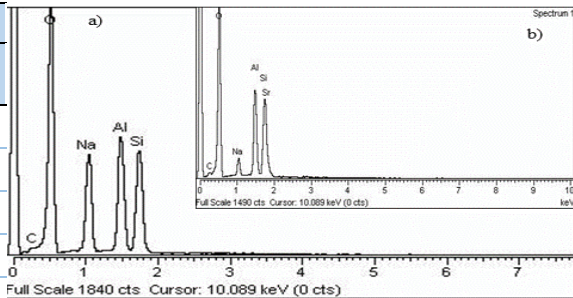
Slika 80. Rezultati dobiveni SEM - EDS analizom prirodnog zeolita (ZZ) a) uvećanje 500 x, b) uvećanje 5000 x c) spektar dobiven elementnom analizom prirodnog zeolita ZZ. U tablicama su prikazani udjeli elemenata prisutnih u zeolitu (lijeva tablica) te nakon kontakta sa Sr otopinom (desna tablica).

S druge strane, sintetički Z4A sadrži pravilne kristale obliha rubova i uniformnije veličine. EDS analiza potvrđuje kako se radi o zeolitu Z4A, gdje je omjer Si:Al oko 1:1, što ga čini vrlo reaktivnim, odnosno zbog visokog sadržaja Al iona, površina je negativno nabijena, stoga vrlo rado reagira s kationima radi kompenzacije negativno nabijene površine. U kontaktu sa Sr otopinom veže Sr ione koji se izmjenjuju s Na ionima prisutnima u zeolitu. Kako je spomenuto ranije, Z4A se u potpunosti otapa pri $\text{pH} < 1,5$. Iz SEM analize vidljivo je kako je nakon otapanja zeolita i podizanja pH, $\text{pH} > 5,0$, razorena kristalna struktura zeolita (**Slika 81. c**). Također, EDS analiza potvrđuje kako je 3 puta manje Sr vezano na Z4A nego prije razaranja. Udio Al i Si nije se promijenio (**Tablica 33., Slika 82.**).



Slika 81. SEM analiza Z4A a) uvećanje 1000 x, b) 5000 x c) Z4A nakon razaranja kiselinom i vraćanja pH u otopini 1600 mg/L Sr, uvećanje 1000 x.

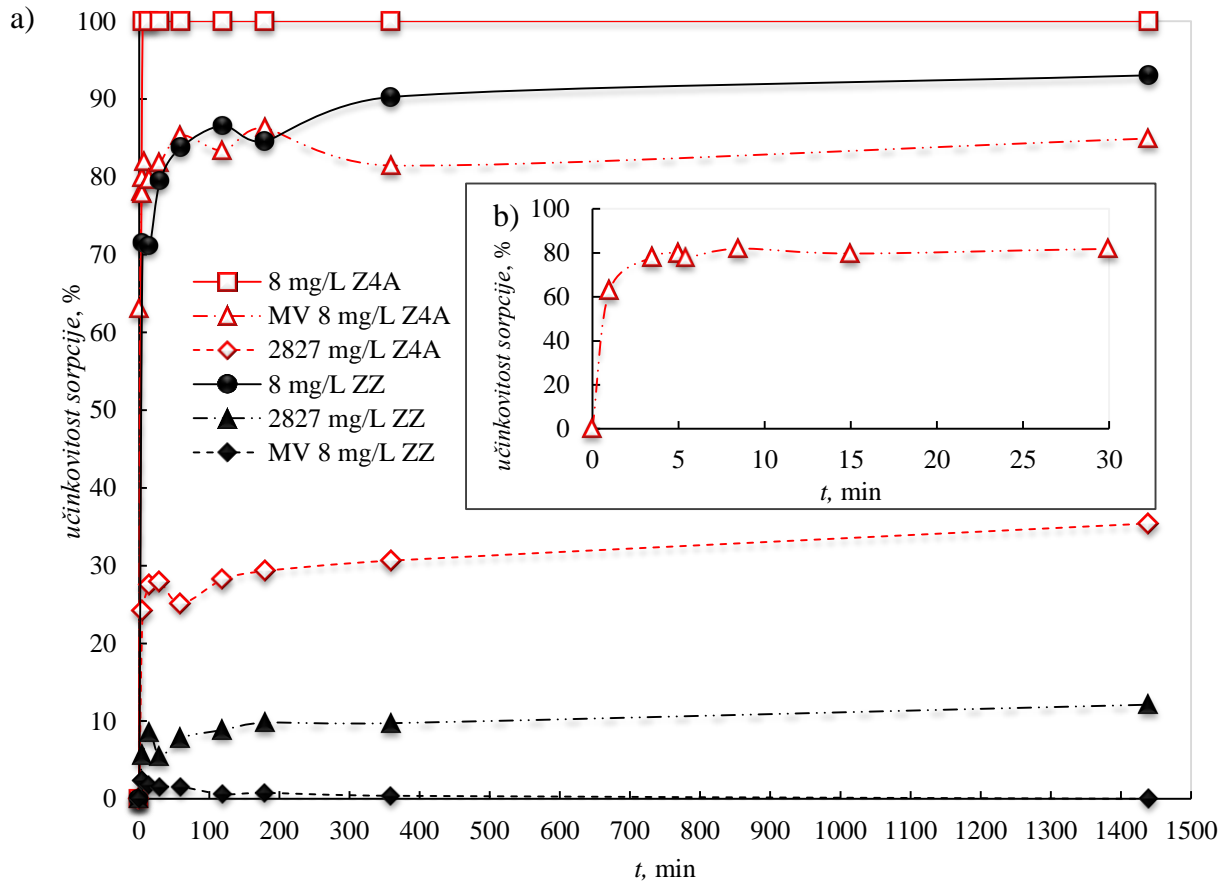
Tablica 33. Prikaz rezultata dobivenih EDS analizom a) čistog Z4A, b) nakon kontakta s otopinom $c(\text{Sr})=0,02 \text{ mol/L}$ i c) nakon kontakta s otopinom $c(\text{Sr})=0,02 \text{ mol/L}$, otapanja Z4A s kiselinom i vraćanja $\text{pH} > 5$.

| a) EDS analiza Z4A | | | Spectrum 1 | |
|--|----------------|-----------------|--|-----------------|
| Element | Maseni udio, % | Atomski udio, % | | |
| C K | 1,96 | 3,19 |  | |
| O K | 48,91 | 59,91 | | |
| Na K | 13,77 | 11,74 | | |
| Al K | 16,80 | 12,20 | | |
| Si K | 18,57 | 12,96 | | |
| | | | | |
| b) Z4A nakon kontakta s 0,02 M otopinom Sr | | | c) Z4A nakon kontakta s 0,02 M otopinom Sr, zakiseljavanja i vraćanja pH | |
| Element | Maseni udio, % | Atomski udio, % | Maseni udio, % | Atomski udio, % |
| C K | 2,11 | 4,09 | 1,96 | 3,32 |
| O K | 41,31 | 60,21 | 51,82 | 65,95 |
| Na K | 2,67 | 2,71 | 3,29 | 2,91 |
| Al K | 15,15 | 13,1 | 16,64 | 12,56 |
| Si K | 17,00 | 14,11 | 18,56 | 13,46 |
| Sr L | 21,77 | 5,79 | 7,72 | 1,79 |

Slika 82. Spektri dobiveni elementnom analizom sintetičkog Z4A a) prije i b) nakon kontakta sa otopinom $c(\text{Sr}) = 0,02 \text{ mol/L}$.

U kiselom pH, kada je u potpunosti otopljen Z4A, što se primjeti obezbojenjem otopine u kojoj se nalazi, Sr je otopljen odnosno nije vezan na Z4A i upravo navedena činjenica će biti iskorištena za razvoj metode određivanja Sr u morskoj vodi, što će biti opisano kasnije.

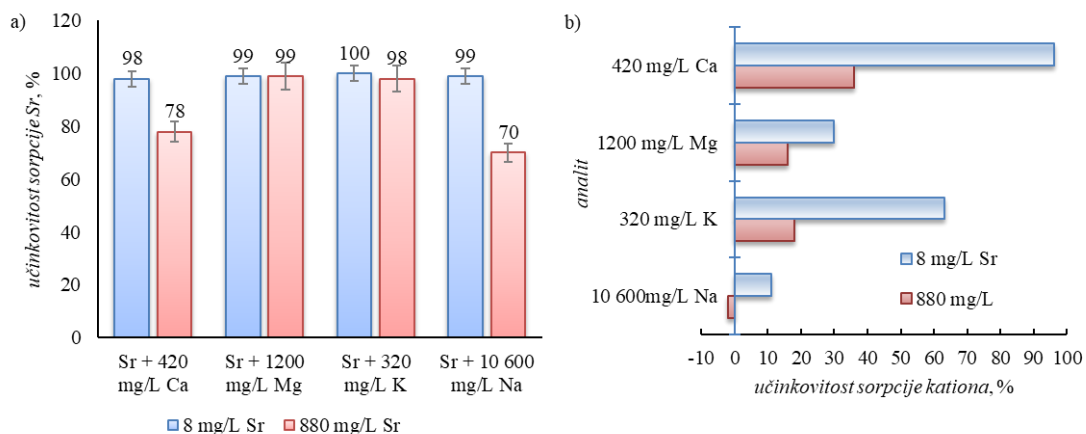
U nastavku je određena kinetika vezanja Sr na zeolite iz više ($\gamma(\text{Sr})=2640 \text{ mg/L}$) i niže početne koncentracije Sr ($\gamma(\text{Sr}) = 8 \text{ mg/L}$) u modelnoj otopini te morskoj vodi ($\gamma(\text{Sr}) = 8 \text{ mg/L}$), pri omjeru $m/V=1:20$. Kao što je prikazano na **Slici 83**, ravnoteža na Z4A uspostavljena je gotovo instantno u svim ispitivanim otopinama, dok je u slučaju ZZ uspostavljena nakon šest sati. U slučaju uzorka morske vode, Sr se gotovo nije ni vezao na ZZ. Povećanje koncentracije Sr te drugih kationa u otopini, utjecalo je na količinu sorbiranog Sr, ali ne i na brzinu sorpcije.



Slika 83. a) Kinetika vezanja Sr na ZZ i Z4A iz otopine niže i više koncentracije Sr te iz morske vode. B) uvećani prikaz sorpcije Sr iz morske vode na Z4A u vremenu od 30 min. ($m_{\text{zeolit}}: V_{\text{otopine}} = 1 : 20$).

Obzirom na činjenicu kako je smanjena količina vezanog Sr iz morske vode na Z4A, sa 100 % na 80 %, pri istom omjeru zeolita i otopine te iste inicijalne koncentracije Sr u otopini, ispitan je učinak kationa prisutnih u morskoj vodi (Ca, Mg, Na i K) na vezanje Sr. Na **Slici 84** su prikazani rezultati dobiveni određivanjem učinkovitosti sorpcije Sr, pri koncentraciji $\gamma(\text{Sr}) = 8 \text{ mg/L}$ te $\gamma(\text{Sr}) = 880 \text{ mg/L}$, u prisustvu svakog pojedinog kationa, čije su koncentracije karakteristične za morsku vodu. Paralelno, određena je i učinkovitost sorpcije samih smetajućeg kationa. U prvom slučaju, $\gamma(\text{Sr}) = 8 \text{ mg/L}$, 98 do 100 % Sr se veže na zeolit. Istovremeno, na Z4A vezalo se 96 % Ca, 75 % K odnosno 32 % Mg. Obzirom da Na ima najviše u morskoj vodi te se Sr zamjenjuje s Na koji je dio strukture Z4A, teško je procijeniti koliko je Na vezano ili otpušteno, ali ukupan rezultat pokazuje kako je u danim uvjetima udio Na smanjen za 10 %. Dobiveni rezultati upućuju kako je zanemariv učinak na vezanje Sr na Z4A svakog pojedinačnog kationa iz morske vode, bez obzira na činjenicu kako je Sr iona puno manje nego kompetitivnog iona. Uzimajući u obzir da velika količina svakog kompetitivnog

iona ostane u otopini, ovako mali učinak kompeticije ne može se objasniti velikim kapacitetom Z4A već selektivnošću strukture Z4A prema Sr ionima. U slučaju kada je koncentracija γ (Sr) = 880 mg/L u početnoj otopini, vidljivo je kako Mg i K nemaju utjecaj na vezanje Sr, dok su sami vezani u manjem postotku na Z4A (oko 20 %). S druge strane oba kationa, i Ca i Na, pri koncentracijama u morskoj vodi, utječu na smanjenje vezanja Sr na Z4A za 22 % i 30 %. Vidljivo je da je smanjena količina vezanog Ca na 38 %, dok je u krajnjoj otopini čak i povećana koncentracija Na, što je dokaz da se više Na otpustilo sa zeolita, nego vezalo.

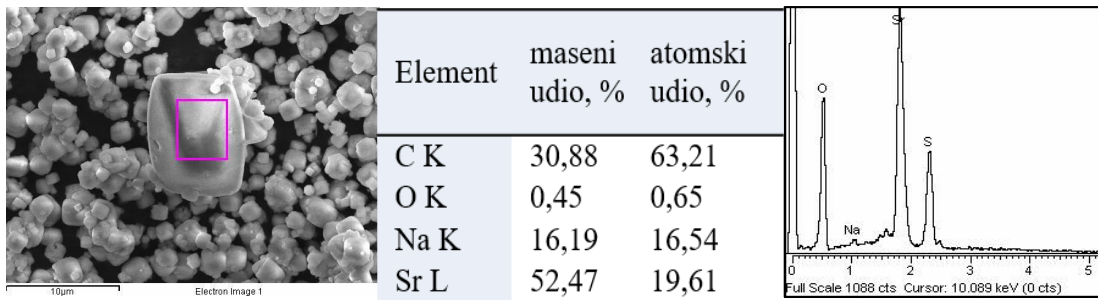


Slika 84. a) Učinkovitost sorpcije Sr na Z4A početne koncentracije γ (Sr) = 8 mg/L i γ (Sr) = 880 mg/L u prisutnosti Ca, Mg, K ili Na; b) Učinkovitost sorpcije različitih kationa na Z4A u prisutnosti početne koncentracije γ (Sr) = 8 mg/L i γ (Sr) = 880 mg/L. ($m_{\text{zeolit}}: V_{\text{otopine}} = 1 : 20$).

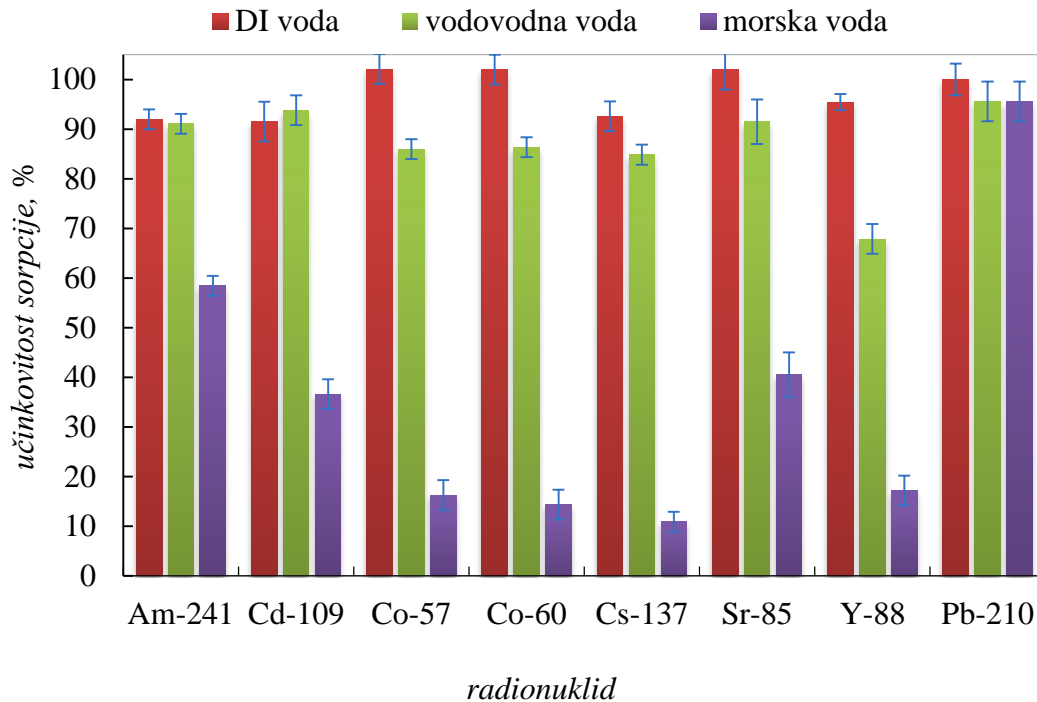
U nastavku su određene učinkovitosti sorpcije kationa pri ekvimolarnoj koncentraciji u otopini, odnosno $c(\text{Na}) = c(\text{K}) = c(\text{Mg}) = c(\text{Ca}) = c(\text{Sr}) = 0,02 \text{ mol/L}$ te u morskoj vodi gdje je $c(\text{Sr}) = 0,03 \text{ mol/L}$. U slučaju ekvimolarnih koncentracija kationa, učinkovitost sorpcije, određena AES-om i EDS-om, opadala je sljedećim redoslijedom: $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{K} > \text{Mg}$, dok je Na otpušten sa Z4A te se njegova ukupna koncentracija u otopini povećala za 40 %, u slučaju ekvimolarnih koncentracija kationa, odnosno 5 % u slučaju morske vode (**Tablica 34., Slika 85.**). SEM analiza pokazala je kako vezanje kationa nije utjecalo na morfologiju Z4A, ali su u slučaju morske vode s dodanim Sr primijećeni istaloženi kristalici SrSO_4 na površini Z4A. Rezultati pokazuju kako se u svim slučajevima vezalo najviše Sr, što je vjerojatno povezano s veličinom pora Z4A [227]. Redoslijed učinkovitosti sorpcije ostalih kationa je isti kao i u ranijem eksperimentu te je u suglasnosti s rezultatima iz literature [108].

Tablica 34. Određivanje sorpcije metala na Z4A i ekvimolarne otopine i morske vode s dodatkom Sr ($\gamma_0(\text{Sr}) = 2700 \text{ mg/L}$).

| kation | Eksperiment s ekvimolarnom koncentracijom kationa | Eksperiment s morskom vodom $c_0(\text{Sr}^{2+}) = 0,03 \text{ mol/L}$ |
|--------|---|--|
| | Učinkovitost sorpcije kationa na Z4A (%) | |
| Sr | 37 | 48 |
| Na | -35 | 4,8 |
| K | 10 | 5,8 |
| Ca | 23 | 30 |
| Mg | 6,8 | 4,7 |

**Slika 85.** Prikaz rezultata dobivenih SEM - EDS analizom. Istaloženi SrSO_4 na površini Z4A.

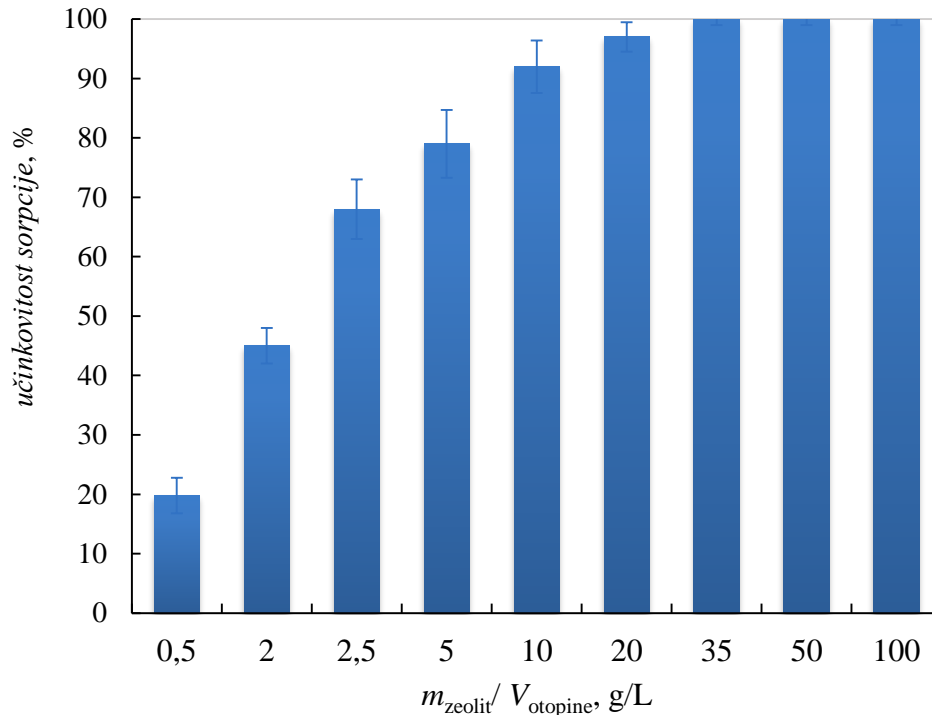
Osim utjecaja različitih kationa na uvjete sorpcije Sr na Z4A, u nastavku je određena i učinkovitost sorpcije drugih radionuklida u različitim sustavima: destilirana voda, voda za piće i morska voda, a dobiveni rezultati uspoređeni su na **Slici 86**.



Slika 86. Učinkovitost sorpcije različitih radionuklida na Z4A iz različitih otopina, (mzeolit: $V_{\text{otopine}} = 1 : 500$).

Kao što je vidljivo sa slike, povećanjem kompleksnosti sastava uzorka smanjuje se učinkovitost sorpcije svih promatranih radionuklida, osim ^{210}Pb . Visoka učinkovitost sorpcije iz vode za piće ukazuje kako je moguće Z4A koristiti i za neselektivnu sorpciju radionuklida odnosno za njihovo koncentriranje i mogućnost drastičnog smanjenja volumena, a posljedično i snižavanje granica detekcije određivanja na brojačima. Samo radi ilustracije, 10 L vode za piće pomiješano je sa 20 g Z4A. Unutar svega 5 minuta određeno je kako je gotovo 100 % Sr vezano na Z4A. Uz Sr, u potpunosti se vezao i Ca, dok Mg i K nisu, a zbog izmjene kationa s Na, njegova koncentracija u otopini povećala se gotovo 7 puta. Iz eksperimenta je vidljivo kako se vrlo brzo i učinkovito Sr može koncentrirati iz velikog volumena vode, što može dodatno skratiti potrebno vrijeme za pretpripremu uzorka. Također, metoda se može proširiti i na koncentriranje ^{210}Pb iz svih ispitivanih otopina, obzirom na vrlo visoku učinkovitost sorpcije na Z4A.

Kako je u testiranim uvjetima učinkovitost sorpcije Sr svega 40 % iz morske vode, ispitani su uvjeti omjera mase Z4A i volumena morske vode za učinkovitiju sorpciju Sr.



Slika 87. Učinkovitost sorpcije Sr na Z4A iz morske vode ovisno o omjeru mase zeolita i volumena morske vode.

Prema rezultatima prikazanim na **Slici 87.** potpuno uklanjanje Sr iz morske vode moguće je pri omjerima $m_{\text{zeolit}} : V_{\text{otopine}} > 35$. Međutim, kako je volumen koji zauzima 35 g velik uzeto je kao optimalan omjer $m_{\text{zeolit}} : V_{\text{otopine}} = 1:10$, odnosno za sorpciju Sr iz 1 L morske vode potrebno je koristiti 10 g Z4A, uz učinkovitost sorpcije od 90 ± 4 %. Treba spomenuti kako je pH morske vode nakon kontakta sa Z4A oko 8,0. Iz navedenog slijedi da je moguće koristiti Z4A direktno na mjestima uzorkovanja za koncentriranje ^{90}Sr iz morske vode. Moguće je pomoću 400 g Z4A koncentrirati 90 % Sr iz 40 L morske vode unutar svega 5 minuta. Nakon filtriranja uzorka filtrat se može vratiti u more s obzirom na sličan pH, bez ikakvog dodatnog tretmana, a veličina uzorka je značajno smanjena što uvelike doprinosi prilikom istraživanja vezana uz određivanje ^{90}Sr u morskoj vodi.

Nakon što se Sr koncentriran na Z4A, pitanje je kako ga ukloniti radi daljnjeg određivanja. Z4A čvrsto veže Sr te ga nije bilo moguće skinuti pomoću zasićene otopine NaCl ili 0,2 M KCl, koje se često koriste radi regeneriranja prirodnih zeolita, niti pomoću otopine 0,05 M EDTA (desorbirano < 5 %). Kao što je ranije spomenuto, Z4A sadrži vrlo visok udio Al, te je takva struktura podložnija otapanju [226]. Posljedično, Z4A je u potpunosti otopljen korištenjem različitih kiselina. Stoga je za korištenje Z4A radi koncentriranja Sr i uklanjanja

dijela smetajućih kationa, napravljen sljedeći eksperiment. Iz 1 L morske vode Sr je uklonjen s 10 g Z4A. Nakon filtriranja Z4A je otopljen u 2 mol/L HNO₃ ($V_{\text{otopine}} = 130 \text{ mL}$) te je otopina propumpana kroz SL ($m(\text{SL}) = 0,5 \text{ g}$). Pomoću ⁸⁵Sr određeno je iskorištenje u svakom koraku. U tri ponovljena eksperimenta određeno je iskorištenje ⁸⁵Sr nakon Z4A $90 \pm 4 \%$, a na koloni gotovo 100 %. Uvođenjem Z4A prije odjeljivanja Sr na SL, omogućeno je da se Sr koji se ne veže iz morske vode, veže gotovo 100 %, a zbog vrlo brze kinetike vezanja Sr na Z4A, omogućeno je korištenje ovog pristupa i u hitnim situacijama. Također, metoda je testirana korištenjem DGA kolone, gdje je također dobiven zadovoljavajući rezultat, uz iskorištenje Y od 74 %.

Treba spomenuti da je nakon otapanja Z4A bitno što prije provesti odjeljivanje Sr na koloni jer s vremenom materijal gelira [226], a brzina geliranja ovisi o količini Z4A i koncentraciji kiseline.

Metoda je testirana korištenjem interkomparacijskog uzorka morske vode, IAEA-RML-2017-01 gdje je dobiven zadovoljavajući rezultat (**Tablica 35.**). Postignuta granica detekcije određivanja ⁹⁰Sr nakon postizanja radiokemijske ravnoteže ⁹⁰Sr/⁹⁰Y iznosi 18,4 Bq/m³ za 1 L morske vode i 200 minuta brojenja i iskorištenje 89 %.

Tablica 35. Rezultati određivanja ⁹⁰Sr u interkomparacijskom uzorku morske vode [228].

| IAEA-RML-2017-01 | | | |
|--|--|-----------|------------------|
| $c_{a \text{ ref}}(^{90}\text{Sr}), \text{Bq/L}$ | $c_{a \text{ exp}}(^{90}\text{Sr}), \text{Bq/L}$ | $E_r, \%$ | z - vrijednost |
| $0,2748 \pm 0,0019$ | $0,2648 \pm 0,015$ | -0,04 | -0,51 |

$c_{a \text{ ref}}(^{90}\text{Sr})/ c_{a \text{ exp}}(^{90}\text{Sr})$ – referentna/izmjerena koncentracija aktivnosti ⁹⁰Sr

$E_r (\%)$ – relativno odstupanje rezultata

Korištenje Z4A u svrhu koncentriranja Sr iz kompleksnih uzoraka kao što je morska voda, omogućuje razvoj jednostavnije i brže procedure za određivanje ^{89,90}Sr. Potencijal korištenja ovog materijala je vidljiv i za koncentriranje Sr iz velike količine morske vode, kada je zbog niskog sadržaja aktivnosti ⁹⁰Sr potrebno izolirati Sr iz velikog volumena morske vode. Daljnja istraživanja omogućila bi uvid u nove spoznaje i mogućnost primjene navedenog sustava. Kako u slučaju izolacije Sr iz velikog volumena morske vode, primjerice 100 L, količina Sr je 800 mg, visokospecifični materijali korišteni u ovom radu nemaju dovoljan kapacitet stoga u trenutnoj fazi princip nije isplativ. Međutim, daljnja istraživanja omogućila bi nove spoznaje i razvoj metode bazirane na korištenju Z4A.

5. ZAKLJUČAK

Istraživanja provedena u ovom radu pokazala su sljedeće:

- ❖ određivanje koeficijenata raspodjele stroncija, K_D , provedeno statičkom metodom pokazalo je kako AnaLig Sr-01 i SuperLig 620 čvrsto vežu stroncij u širokom rasponu koncentracija kiselina neovisno o prisutnom anionu u otopini za razliku od Sr smole gdje jakost vezanja ovisi o koncentraciji kiseline i prisutnosti nitratnih iona. K_D stroncija za Sr smolu je oko dvadeset puta manji od K_D za AnaLig Sr-01 i SuperLig 620.
- ❖ eksperimentalno određene krivulje prodora na kolonama punjenima Sr smolom te SuperLig 620 poslužile su za određivanje broja teorijskih tavana (N) i faktora kapaciteta (a) primjenom rješenja za linearni model kromatografije, a dobiveni rezultati pokazali su da kolone karakterizira mala učinkovitost ($N < 35$).
- ❖ eksperimentalno određeni parametri N i a poslužili su za simulaciju rada kolona u uvjetima nelinearne izoterme sorpcije stroncija primjenom rješenja modela za paraboličnu izotermu pri čemu su dobiveni rezultati pokazali da je moguće postići zadovoljavajuće slaganje između eksperimentalno dobivenih i računatih krivulja prodora uz pretpostavku da je nelinearni član izoterme jednak negativnom odstupanju od određenog faktora kapaciteta iz linearnog modela. Izračunata i eksperimentalno određena masa vezanog stroncija za sve ispitivane uvjete pokazala je odstupanje manje od 5 %.
- ❖ eksperimentalno određeni faktori kapaciteta za Sr smolu su konstantni dok kod Analig Sr-01 i Superlig 620 ovise o koncentraciji stroncija u otopini.
- ❖ rezultati određivanja volumena prodora pokazali su kako volumen prodora ne ovisi značajno o nelinearnim uvjetima, ali ovisi o promijeni faktora kapaciteta pa se pristupom vezanja stroncija do prodora izbjegava mogućnost gubitka stroncija kod izolacije iz realnog uzorka. Volumen prodora za kolonu punjenu AnaLig Sr-01 smanjuje se s povećanjem protoka dok je kod kolona punjenih SuperLig 620 moguće primijeniti brzinu protoka i 10 mL/min bez značajnije promjene volumena prodora stroncija.
- ❖ korištenjem modela za linearnu kromatografiju moguće je matematički opisati krivulje prodora te poznavanjem mase Sr u otopini i smetajućih iona odrediti volumen uzorka koji se može propustiti kroz kolonu uz 100 % iskorištenje. Svi eksperimenti na SuperLig 620 pokazali su kako je masa vezanog stroncija po gramu sorbensa konstantna, i odgovara deklariranom kapacitetu.

- ❖ detekcija radioaktivnog stroncija pomoću Čerenkovljevog zračenja na tri različita instrumenta s 1-, 2- i 3 fotomultiplikacijske cijevi (PMT) pokazale su ovisnost učinkovitosti detekcije o sastavu otopine, koncentraciji i volumenu otopine te vrsti materijala od kojih su izrađene bočice. Učinkovitost detekcije Čerenkovljevom zračenjem raste s porastom broja PMT cijevi te s porastom volumena otopine na svim ispitanim instrumentima i najveća je pri volumenima od 8 do 14 mL.
- ❖ učinkovitost detekcije izotopa ^{89}Sr u vodi i 5 mol/L HNO_3 je približno ista, dok je najviša u metanolu, a u slučaju $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ raste u nizu: voda < 5 mol/L HNO_3 < metanol na svim ispitanim instrumentima. Najveća učinkovitost detekcije određena je na Hidex 300 SL (3 PMT za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u metanolu $0,7656 \pm 0,0032$).
- ❖ razlika između „prave“ i *triple-to-double* (TDCR) - Čerenkovljeve učinkovitosti detekcije se smanjuje s porastom energije beta čestica. TDCR - Čerenkovljeva učinkovitost detekcije niža je u staklenim nego plastičnim bočicama, a razlika između „prave“ i TDCR učinkovitosti detekcije ^{90}Y Čerenkovljevom zračenjem veća je od 15 % u staklenim bočicama, a manja od 7 % u plastičnim bočicama. TDCR-Čerenkovljeva učinkovitost detekcije može se uzeti kao apsolutna vrijednost pri određivanju ^{90}Sr preko ^{90}Y korištenjem plastičnih bočica.
- ❖ u slučaju korištenja opcije za brojenje uzoraka niskih aktivnosti na Tri-Carb 3180 TR/SL (eng. *low level counting mode*, LLCM), učinkovitost detekcije raste u nizu:
- ❖ voda < metanol < 5 mol/L HNO_3 . Korištenjem ove opcije povećana je osjetljivost detekcije. U vodi i metanolu snižena je učinkovitost detekcije u odnosu na *normal counting mode*, NCM. Prisutnost nitratnih iona povećava učinkovitost detekcije $^{89,90}\text{Sr}$ u LLCM ($\epsilon(^{89}\text{Sr}) = 0,3660 \pm 0,0110$, $\epsilon(^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}) = 0,5604 \pm 0,0168$ (plastične bočice)), dok u NCM taj efekt nije primijećen. Najvjerojatniji razlog je opcija TR-LSC (*time resolved*) koja je uključena u LLCM-u, za koju do sad nije objavljeno postojanje utjecaja na Čerenkovljevo brojenje.
- ❖ rezultati određivanja učinkovitosti detekcije na koloni pokazali su da je učinkovitost detekcije viša ako se kolona okruži vodom nego u otopini za cca. 10 % za ^{89}Sr te do 30 % za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.
- ❖ određivanjem učinkovitosti detekcije na koloni proizlazi da je najviše Čerenkovljevih fotona proizvedeno u koloni i na stijenci kolone, dok okruživanjem kolone tekućinom učinkovitost detekcije se dodatno povećava u slučaju instrumenta s dvije fotomultiplikacijske cijevi.

- ❖ stroncij se može korištenjem SuperLig 620 odjeliti od itrija, olova i barija u jednom stupnju gradijentnim eluiranjem otopinom EDTA uz promjenu pH; Pb (0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4,0-4,5), Sr (0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6), i Ba (0,05 mol/L EDTA, pH ~ 9).
- ❖ konstruirani sustav za automatsku izolaciju omogućava simultano određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ detekcijom Čerenkovljevog zračenja na koloni volumena do 1 mL (u omjeru < 10:1) unutar 24 - 60 sati od odjeljivanja.
- ❖ u slučaju većeg međusobnog omjera $^{89}\text{Sr}/^{90}\text{Sr}$, ^{90}Sr se može odrediti primjenom naknadno eluiranog ^{90}Y . ^{90}Y se može eluirati unutar nekoliko sati od odjeljivanja na koloni, ovisno o nivou aktivnosti u uzorku.
- ❖ povezivanjem kolona SuperLig i DGA u seriju, dodatno se može skratiti vrijeme potrebno za pouzdano određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ (na dva sata).
- ❖ uspoređujući novorazvijenu metodu s dosad korištenim metodama, u tekućim i krutim uzorcima, bitno je skraćeno vrijeme analize, s dva do tri dana u slučaju korištenja anionskog izmjenjivača, jednog radnog dana u slučaju korištenja Sr smole, na svega nekoliko sati (u slučaju viših aktivnosti od 1 Bq/L za dva sata), a iskorištenja metode su viša. U slučaju uzoraka s malim količinama otopljenih tvari iskorištenja su 97 do 100 %.
- ❖ u slučaju okolišnih uzoraka gdje su $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ u radiokemijskoj ravnoteži, miješanjem SuperLig-a i DGA smole u jednoj koloni moguće je odrediti ^{90}Sr odmah nakon odjeljivanja na koloni.
- ❖ novorazvijena metoda može se koristiti i za određivanje vrlo niskih aktivnosti ^{90}Sr . Propisana granica detekcije za određivanje ^{90}Sr u vodi za ljudsku potrošnju je 0,4 Bq/L. Novorazvijenom metodom, moguće je postići i granicu detekcije 10 puta nižu.
- ❖ uvođenjem sintetičkog zeolita Z4A, stroncij se može koncentrirati i odijeliti od većeg dijela smetajućih iona te korištenjem razvijene kolonske detekcije koristiti u određivanju radioaktivnog stroncija u morskoj vodi. Optimalni uvjeti izolacije stroncija iz morske vode su 10 g Z4A u 1 L morske vode, gdje je 90 % stroncija vezano na zeolit. Otapanjem zeolita u dušičnoj kiselini stroncij se veže na SuperLig 620 bez daljnjih gubitaka.
- ❖ razvijena metoda kolonske detekcije omogućava znatno brže i jednostavnije određivanje $^{89,90}\text{Sr}$, smanjenje veličine aparature, a automatizacijom postupka odjeljivanja omogućeno je dobivanje reproducibilnih rezultata uz smanjenje ljudskog rada.

6. LITERATURNI IZVORI

- [1] X. Dai, S. Kramer-Tremblay, Five-Column Chromatography Separation for Simultaneous Determination of Hard-to-Detect Radionuclides in Water and Swipe Samples, *Anal. Chem.* 86 (2014) 5441–5447. doi:10.1021/ac500572g.
- [2] Ž. Grahek, I. Eškinja, K. Košutić, S. Lulić, K. Kvastek, Isolation of radioactive strontium from natural samples: separation of strontium from alkaline and alkaline earth elements by means of mixed solvent anion exchange, *Anal. Chim. Acta.* 379 (1999) 107–119. doi:10.1016/S0003-2670(98)00655-2.
- [3] Ž. Grahek, I. Eškinja, K. Košutić, S. Lulić, K. Kvastek, Isolation of radioactive strontium from natural samples: A semi-automatic procedure, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 241 (1999) 617–626. doi:10.1007/BF02347222.
- [4] X. Hou, P. Roos, Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples, *Anal. Chim. Acta.* 608 (2008) 105–139. doi:10.1016/J.ACA.2007.12.012.
- [5] Y. Shao, G. Yang, H. Tazoe, L. Ma, M. Yamada, D. Xu, A review of measurement methodologies and their applications to environmental ⁹⁰Sr, *J. Environ. Radioact.* 192 (2018) 321–333. doi:10.1016/J.JENVRAD.2018.07.013.
- [6] N. Vajda, C.K. Kim, Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology, (2010). doi:10.1016/j.apradiso.2010.05.013.
- [7] M.F. L'Annunziata, *Handbook of radioactivity analysis*, Elsevier Science, 2012.
- [8] H. Kim, K.H. Chung, Y. Jung, M. Jang, M. ja Kang, G.-S. Choi, A rapid and efficient automated method for the sequential separation of plutonium and radiostrontium in seawater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304 (2015) 321–327. doi:10.1007/s10967-014-3595-y.
- [9] S.L. Maxwell, B.K. Culligan, R.C. Utsey, Rapid determination of radiostrontium in seawater samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298 (2013) 867–875. doi:10.1007/s10967-013-2430-1.
- [10] E. P. Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, A novel strontium-selective extraction

- chromatographic resin, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 313–336.
doi:10.1080/07366299208918107.
- [11] J. Groska, Z. Molnár, E. Bokori, N. Vajda, Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : comparison of methods and calculation techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291 (2012) 707–715. doi:10.1007/s10967-011-1418-y.
- [12] J. Qiao, X. Hou, P. Roos, M. Miró, Bead injection extraction chromatography using high-capacity lab-on-valve as a front end to inductively coupled plasma mass spectrometry for urine radiobioassay, *Anal. Chem.* 85 (2013) 2853–2859.
doi:10.1021/ac303423k.
- [13] M.J. O'Hara, S.R. Burge, J.W. Grate, Automated radioanalytical system for the determination of ^{90}Sr in environmental water samples by ^{90}Y Cherenkov radiation counting, *Anal. Chem.* 81 (2009) 1228–1237. doi:10.1021/ac8021407.
- [14] M. Miró, E. Gómez, J. M. Estela, M. Casas, V. Cerdà, Sequential injection ^{90}Sr determination in environmental samples using a wetting-film extraction method, (2002). doi:10.1021/AC010768H.
- [15] O. B. Egorov, M. J. O'Hara, J.W. Grate, Equilibration-based preconcentrating minicolumn sensors for trace level monitoring of radionuclides and metal ions in water without consumable reagents, (2006). doi:10.1021/AC060355M.
- [16] Atomic masses and abundances, u D.R. Lide (ur.) , *CRC Handbook of chemistry and physics*, Internetska verzija 2005, <<http://www.hbcpnetbase.com>>, CRC Press. Boca Raton, FL, 2005.
- [17] A.L. Nichols, D.L. Aldama, M. Verpelli, International Atomic Energy Agency International Nuclear Data Committee: Handbook of nuclear data for safeguards, 2007.
- [18] URL: http://www.nucleide.org/DDEP_WG/DDEPdata.htm
(pristup 24. siječnja 2019.).
- [19] K. Hirose, Y. Igarashi, M. Aoyama, Analysis of the 50-year records of the atmospheric deposition of long-lived radionuclides in Japan, *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 1675–1678. doi:10.1016/J.APRADISO.2007.09.019.
- [20] K.C. Stamoulis, P.A. Assimakopoulos, K.G. Ioannides, E. Johnson, P.N. Soucacos,

- Strontium-90 concentration measurements in human bones and teeth in Greece, 1999.
- [21] M. Castrillejo, N. Casacuberta, C.F. Breier, S.M. Pike, P. Masqué, K.O. Buesseler, Reassessment of ^{90}Sr , ^{137}Cs , and ^{134}Cs in the coast off Japan derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Accident, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 173–180. doi:10.1021/acs.est.5b03903.
- [22] S.K. Sahoo, N. Kavasi, A. Sorimachi, H. Arae, S. Tokonami, J.W. Mietelski, E. Łokas, S. Yoshida, Strontium-90 activity concentration in soil samples from the exclusion zone of the Fukushima daiichi nuclear power plant, *Nat. Publ. Gr.* (2016). doi:10.1038/srep23925.
- [23] P.P. Povinec, K. Hirose, M. Aoyama, Radiostrontium in the Western North Pacific: Characteristics, behavior, and the Fukushima impact, *Environ. Sci. Technol.* (2012) 120827130423002. doi:10.1021/es301997c.
- [24] N. Casacuberta, P. Masqué, J. Garcia-Orellana, R. Garcia-Tenorio, K.O. Buesseler, ^{90}Sr and ^{89}Sr in seawater off Japan as a consequence of the Fukushima Dai-ichi nuclear accident, *Biogeosciences*. 10 (2013) 3649–3659. doi:10.5194/bg-10-3649-2013.
- [25] A. Aarkrog, Input of anthropogenic radionuclides into the World Ocean, *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 50 (2003) 2597–2606. doi:10.1016/S0967-0645(03)00137-1.
- [26] Toxicological Profile for Strontium, u ATSDRs Toxicol. Profiles, CRC Press, 2002. URL:http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420061888_ch141 (pristup 11.11.2014.)
- [27] D. Feretić, Uvod u nuklearnu energetiku, 2. dopunjeno izdanje, Školska knjiga, Zagreb, 2010.
- [28] "Od rude do žutog kolača", Nuklearna elektrana Krško, 2011.
- [29] K.S. Krane, *Intoductory nuclear physics*, John Wiley, New York, 1988.
- [30] N. Tsoulfanidis, *Measurement and detection of radiation*, drugo izdanje, 1995. URL: http://faculty.kfupm.edu.sa/phys/aanaqvi/NaqEmploy_files/Nicholas_Tsoulfanidis-2-Ed.pdf (pristup 15.1.2019.)

- [31] Nuclear chemistry - Bernard G. Harvey , Prentice-Hall, Inc., 1965.
- [32] A. Giuliani, A. Poves, Neutrinoless Double-Beta Decay, *Adv. High Energy Phys.* 2012 (2012) 1–38. doi:10.1155/2012/857016.
- [33] L. Salonen, L. Kaihola, B. Carter, G.T. Cook, C.J. Passo, Environmental liquid scintillation analysis, *Handb. Radioact. Anal.* (2012) 625–693. doi:10.1016/B978-0-12-384873-4.00009-8.
- [34] Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, Determination of radioactive strontium in seawater, *Anal. Chim. Acta.* 534 (2005) 271–279. doi:10.1016/J.ACA.2004.11.050.
- [35] R. Bojanowski, D. Knapinska-Skiba, Determination of low-level ^{90}Sr in environmental materials: A novel approach to the classical method, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 138 (1990) 207–218. doi:10.1007/BF02039846.
- [36] M. Betti, Use of ion chromatography for the determination of fission products and actinides in nuclear applications, *J. Chromatogr. A.* 789 (1997) 369–379. doi:10.1016/S0021-9673(97)00784-X.
- [37] N. Aslan, Ü. Yücel, G. Kahraman, A. Kurt, E. Yeltepe, S. Özvatan, N. Kaya, G. Gündoğdu, H. Mert, Determination of ^{90}Sr via Cherenkov counting and modified Eichrom methods in bilberry matrix in the context of BIPM supplementary comparison, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2014) 2019–2026. doi:10.1007/s10967-014-3810-x.
- [38] J. Lapid, M. Miinster, S. Farhi, M. Eini, L. Lalouche, A rapid method for the determination of radiostrontium in river water, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* 86 (1984) 321–326. doi:10.1007/BF02167628.
- [39] J. Cobb, P. Warwick, R.C. Carpenter, R.T. Morrison, Determination of strontium-90 in water and urine samples using ion chromatography, *Analyst.* 119 (1994) 1759. doi:10.1039/an9941901759.
- [40] M.L. Dietz, E.P. Horwitz, D.M. Nelson, M. Wahlgren, An improved method for determining ^{89}Sr and ^{90}Sr in urine., *Health Phys.* 61 (1991) 871–7. doi:10.1097/00004032-199112000-00020.
- [41] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, Separation and preconcentration of strontium

- from biological, environmental, and nuclear waste samples by extraction chromatography using a crown ether, *Anal. Chem.* 63 (1991) 522–525.
doi:10.1021/ac00005a027.
- [42] Ž. Grahek, K. Košutić, M. Rožmarić-Mačefat, Strontium isolation from natural samples with Sr resin and subsequent determination of ^{90}Sr , *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268 (2006) 179–190. doi:10.1007/s10967-006-0152-3.
- [43] K. Koarai, Y. Kino, A. Takahashi, T. Suzuki, Y. Shimizu, M. Chiba, K. Osaka, K. Sasaki, Y. Urushihara, T. Fukuda, E. Isogai, H. Yamashiro, T. Oka, T. Sekine, M. Fukumoto, H. Shinoda, ^{90}Sr specific activity of teeth of abandoned cattle after the Fukushima accident – teeth as an indicator of environmental pollution, *J. Environ. Radioact.* 183 (2018) 1–6. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.12.005.
- [44] K. Koarai, Y. Kino, A. Takahashi, T. Suzuki, Y. Shimizu, M. Chiba, K. Osaka, K. Sasaki, T. Fukuda, E. Isogai, H. Yamashiro, T. Oka, T. Sekine, M. Fukumoto, H. Shinoda, ^{90}Sr in teeth of cattle abandoned in evacuation zone: Record of pollution from the Fukushima-Daiichi Nuclear Power Plant accident, *Sci. Rep.* 6 (2016) 24077. doi:10.1038/srep24077.
- [45] R.D. Wilken, R. Oiehl, Strontium-90 in environmental samples from northern Germany before and after the Chernobyl accident, *Radiochim. Acta.* 41 (1987) 157–162. doi:10.1524/ract.1987.41.4.157.
- [46] E. Philip Horwitz, R. Chiarizia, M.L. Dietz, A novel strontium-selective extraction chromatographic resin, *Solvent Extr. Ion Exch.* 10 (1992) 313–336. doi:10.1080/07366299208918107.
- [47] C. Hawkins, Fundamental and applied studies of metal ion extraction by crown ethers into imidazolium-based room temperature ionic liquids, disertacija (2012).
- [48] S. Siekierski, poglavlje 1: Theoretical Aspects of Extraction Chromatography, *J. Chromatogr. Libr.* 2 (1975) 1–16. doi:10.1016/S0301-4770(08)60967-7.
- [49] M. Biziuk, A. Zwir-Ferec, Solid phase extraction technique-trends, opportunities and applications, *Pol. J. Environ. Stud.* 15 (2006) 677–690.
- [50] G. Wallova, Determination of ^{90}Sr and ^{210}Pb in deer bones and soil profiles,

- disertacija (2011).
- [51] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochim. Acta Part B*. 58 (2003) 1177–1233. doi:10.1016/S0584-8547(03)00072-7.
- [52] J.A. Dean, *Extraction techniques in analytical sciences*, Wiley InterScience (Online service), 2009. (pristup 31. siječnja 2019.)
- [53] T. Braun, G. Ghersini, *Extraction chromatography*, Elsevier Scientific Pub. Co, 1975.
- [54] J.C. Giddings, *Unified separation science*, Wiley, 1991.
- [55] S.Lipanović, I. Filipović, *Opca i Anorganska Kemija I i II Dio*, Školska knjiga, Zagreb, 1991.
- [56] G. Guiochon, D.G. Shirazi, A. Felinger, A.M. Katti, *Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography*, Academic Press, 2006.
- [57] C.J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7017–7036. doi:10.1021/ja01002a035.
- [58] M. L. Dietz, R. Chiarizia, E.P. Horwitz, R.A. Bartsch, V. Talanov, Effect of crown ethers on the ion-exchange behavior of alkaline earth metals. Toward improved ion-exchange methods for the separation and preconcentration of radium, (1997). doi:10.1021/AC9700437.
- [59] J.J. Christensen, J.O. Hill, R.M. Izatt, Ion binding by synthetic macrocyclic compounds, *Science*. 174 (1971) 459–67. doi:10.1126/science.174.4008.459.
- [60] N. Vajda, A. Ghods-Esphahani, E. Cooper, P.R. Danesi, Determination of radiostrontium in soil samples using a crown ether, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 162 (1992) 307–323. doi:10.1007/BF02035392.
- [61] M.L. Dietz, M.P. Jensen, EXAFS investigations of strontium complexation by a polymer-supported crown ether, *Talanta*. 62 (2004) 109–113. doi:10.1016/S0039-9140(03)00422-3.
- [62] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, The application of novel extraction chromatographic materials to the characterization of radioactive waste solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 161 (1992) 575–583. doi:10.1007/BF02040504.

- [63] M.L. Dietz, E.P. Horwitz, R. Chiarizia, H. Diamond, Novel extraction chromatographic materials for the separation and preconcentration of radionuclides, (1993).
- [64] Sr Resin - Eichrom Technologies Inc, URL: <https://www.eichrom.com/eichrom/products/sr-resin/> (pristup 6. veljače 2019.).
- [65] R. Jakopič, L. Benedik, Tracer Studies on Sr Resin and Determination of ^{90}Sr in environmental samples, *Acta Chim. Slov.* 52 (2005) 297–302.
- [66] Ž. Grahek, I. Milanović, M. Nodilo, M. Rožmarić, Sequential separation of Fe and Sr from liquid samples by using Sr resin and rapid determination of ^{55}Fe and $^{89,90}\text{Sr}$, *Appl. Radiat. Isot.* 81 (2013). doi:10.1016/j.apradiso.2013.03.037.
- [67] M.L. Dietz, J. Yaeger, L.R. Sajdak, M.P. Jensen, Characterization of an improved extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of strontium from acidic media, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 349–366. doi:10.1081/SS-200042247.
- [68] D.W. Pawlak, J.L. Parus, T. Dziel, A. Muklanowicz, R. Mikołajczak, Determination of ^{90}Sr traces in medical ^{90}Y after separation on DGA column, *Talanta.* 114 (2013) 1–4. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.081.
- [69] G.L. Goken, R.L. Bruening, K.E. Krakowiak, R.M. Izatt, Metal-Ion Separations Using SuperLig or AnaLig Materials Encased in Empore Cartridges and Disks. *ACS Symp.* 1999;716:251–259.
- [70] J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, K.E. Krakowiak, B.J. Tarbet, M.L. Bruening, R.M. Izatt, J.J. Christensen, Preparation of silica gel-bound macrocycles and their cation-binding properties, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 0 (1988) 812. doi:10.1039/c39880000812.
- [71] J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, R. L. Bruening, J. J. Christensen, *Eur. Pat. Appl.* EP0306334A2, 3. ožujka 1989.
- [72] J.S. Bradshaw, K.E. Krakowiak, B.J. Tarbet, R.L. Bruening, J.F. Biernat, M. Bochenska, R.M. Izatt, J.J. Christensen, Silica gel-bound aza-crowns for the selective removal and concentration of metal ions, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 1619–1624.

- doi:10.1351/pac198961091619.
- [73] R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, R.L. Bruening, Accomplishment of difficult chemical separations using solid phase extraction, *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) 1237–1241.
- [74] X. X. Zhang, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, Enantiomeric recognition of amine compounds by chiral macrocyclic receptors, (1997). doi:10.1021/CR960144P.
- [75] N. E. Izatt, R. L. Bruening, K. E. Krakowiak, S.R. Izatt, Contributions of professor Reed M. Izatt to molecular recognition technology: from laboratory to commercial application, (2000). doi:10.1021/IE000355R.
- [76] R.M. Izatt, R.L. Bruening, M.L. Bruening, B.J. Tabet, K.E. Krakowiak, J.S. Bradshaw, J.J. Christensen, Removal and separation of metal ions from aqueous solutions using a silica-gel-bonded macrocycle system, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1825–1826. doi:10.1021/ac00168a035.
- [77] R.M. Izatt, Review of selective ion separations at BYU using liquid membrane and solid phase extraction procedures, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 29 (1997) 197–220. doi:10.1023/A:1007952511806.
- [78] M.L. Bruening, D.M. Mitchell, J.S. Bradshaw, R.M. Izatt, R.L. Bruening, Effect of organic solvent and anion type on cation binding constants with silica gel bound macrocycles and their use in designing selective concentrator columns, *Anal. Chem.* 63 (1991) 21–24. doi:10.1021/ac00001a004.
- [79] S.R. Izatt, R.L. Bruening, K.E. Krakowiak, R.M. Izatt, The selective separation of anions and cations in nuclear waste using commercially available molecular recognition technology (MRT) products. WM'03 Conference, Veljača 23-27, 2003, Tucson.
- [80] L.L. Smith, K.A. Orlandini, J.S. Alvarado, K.M. Hoffmann, D.C. Seely, R.T. Shannon, Application of Empore™ strontium rad disks to the analysis of radiostrontium in environmental water samples, *Radiochim. Acta.* 73 (1996) 165–170. doi:10.1524/ract.1996.73.3.165.
- [81] D.C. Seely, J.A. Osterheim, Radiochemical analyses using Empore™ Disk technology, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 236 (1998) 175–180. doi:10.1007/BF02386338.
- [82] M. Uesugi, R. Watanabe, H. Sakai, A. Yokoyama, Rapid method for determination of

- ^{90}Sr in seawater by liquid scintillation counting with an extractive scintillator, *Talanta*. 178 (2018) 339–347. doi:10.1016/J.TALANTA.2017.09.041.
- [83] S.K. Fiskum, R.G. Riley, C.J. Thompson, Preconcentration and analysis of strontium-90 and technetium-99 from Hanford groundwater using solid phase extraction, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 245 (2000) 261–272. doi:10.1023/A:1006789816945.
- [84] K.J. Swearingen, N.A. Wall, Batch comparisons of Sr and Ba retention and capacities on AnaLig® Sr-01 and Eichrom Sr Resins, *Solvent Extr. Ion Exch.* 34 (2016) 355–361. doi:10.1080/07366299.2016.1187528.
- [85] D.M. Beals, K.J. Hofstetter, V.G. Johnson, G.W. Patton, D.C. Seely, Development of field portable sampling and analysis systems, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248 (2001) 315–319. doi:10.1023/A:1010655420102.
- [86] G. Wallova, N. Kandler, G. Wallner, Monitoring of radionuclides in soil and bone samples from Austria, *J. Environ. Radioact.* 107 (2012) 44–50. doi:10.1016/J.JENVRAD.2011.12.007.
- [87] J. Ometáková, S. Dulanská, M. L'ubomír, B. Remenec, A comparison of classical ^{90}Sr separation methods with selective separation using molecular recognition technology products AnaLig SR-01 gel, 3M Empore™ Strontium Rad Disk and extraction chromatography Sr Resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 290 (2011) 319–323. doi:10.1007/s10967-011-1338-x.
- [88] L.L. Smithl, K.A. Orlandini, Radiochemical analysis using Empore Rad Disks, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 236 (1998) 175–180.
- [89] S.F. Fang, T.W. Wang, J.H. Chiu, Measurement of strontium-90 in environmental samples by using rapid Sr sampler, IRPA-10 Proceedings of the 10th international congress of the International Radiation Protection Association on harmonization of radiation, human life and the ecosystem, (p. 1v). Japan: Japan Health Physics Society.
- [90] T. Miura, Y. Minai, Radiometric analysis of ^{90}Sr in fish bone ash samples by liquid scintillation counting after separation by extraction chromatographic resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 313 (2017) 343–351. doi:10.1007/s10967-017-5319-6.
- [91] T.A. DeVol, J.P. Clements, A. Farawila, M.J. O'Hara, O.B. Egorov, J.W. Grate,

- Characterization and application of SuperLig® 620 solid phase extraction resin for automated process monitoring of ^{90}Sr , *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282 (2009) 623–628. doi:10.1007/s10967-009-0219-z.
- [92] B. Remenec, The selective separation of ^{90}Sr and ^{99}Tc in nuclear waste using molecular recognition technology products, *Czech J Phys* (2006) 56 D645-D651. <https://doi.org/10.1007/s10582-006-1078-2>
- [93] Z. Zhang, K. Ninomiya, N. Takahashi, T. Saito, K. Kita, Y. Yamaguchi, A. Shinohara, Rapid isolation method for radioactive strontium using Empore™ Strontium Rad Disk, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* 16 (2016) 15–21. doi:10.14494/jnrs.16.15.
- [94] H. Tazoe, H. Obata, T. Yamagata, Z. Karube, H. Nagai, M. Yamada, Determination of strontium-90 from direct separation of yttrium-90 by solid phase extraction using DGA Resin for seawater monitoring, *Talanta*. 152 (2016) 219–227. doi:10.1016/J.TALANTA.2016.01.065.
- [95] H. Hoshi, Y.-Z. Wei, M. Kumagai, T. Asakura, Y. Morita, Group separation of trivalent minor actinides and lanthanides by TODGA extraction chromatography for radioactive waste management, *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 451–455. doi:10.1016/J.JALLCOM.2003.11.144.
- [96] S.A. Ansari, P.N. Pathak, M. Husain, A.K. Prasad, V.S. Parmar, V.K. Manchanda, Extraction chromatographic studies of metal ions using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide as the stationary phase, *Talanta*. 68 (2006) 1273–1280. doi:10.1016/J.TALANTA.2005.07.042.
- [97] A. Zhang, E. Kuraoka, M. Kumagai, Group partitioning of minor actinides and rare earths from highly active liquid waste by extraction chromatography utilizing two macroporous silica-based impregnated polymeric composites, *Sep. Purif. Technol.* 54 (2007) 363–372. doi:10.1016/J.SEPPUR.2006.10.009.
- [98] S. Dutta, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, Separation of ^{90}Y from ^{90}Sr by a solvent extraction method using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) as the extractant, *Appl. Radiat. Isot.* 69 (2011) 158–162. doi:10.1016/J.APRADISO.2010.09.016.
- [99] S.L. Maxwell, B. Culligan, J. B. Hutchison, R.C. Utsey, R. Sudowe, D.R. McAlister,

- Rapid method to determine $^{89/90}\text{Sr}$ in steel samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (2017) 439–450. doi:10.1007/s10967-017-5402-z.
- [100] Y. Jung, H. Kim, J.M. Lim, K.H. Chung, Feasibility study of an analytical method for detecting ^{90}Sr in soil using DGA resin and Sr resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 313 (2017) 401–408. doi:10.1007/s10967-017-5328-5.
- [101] E.P. Horwitz, D.R. McAlister, A.H. Bond, R.E. Barrans, Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: characterization and potential applications, *Solvent Extr. Ion Exch.* 23 (2005) 319–344. doi:10.1081/SEI-200049898.
- [102] DGA resin, URL: <https://www.triskem-international.com/catalog/products/resins-and-accessories/dga-resin/bl,product,399,0> (pristup 04. lipanj 2019.).
- [103] C.K. Vyas, P.M. Joshirao, V.K. Manchanda, Perchloric acid: a promising medium for the chromatographic separation of ^{90}Y from ^{90}Sr , *Sep. Purif. Technol.* 124 (2014) 179–185. doi:10.1016/J.SEPPUR.2014.01.026. doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.026
- [104] M. Tayeb, X. Dai, S. Sdraulig, Rapid and simultaneous determination of Strontium-89 and Strontium-90 in seawater, *J. Environ. Radioact.* 153 (2016) 214–221. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.01.003.
- [105] M. Tayeb, X. Dai, E.C. Corcoran, D.G. Kelly, Rapid determination of ^{90}Sr from ^{90}Y in seawater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304 (2015) 1043–1052. doi:10.1007/s10967-015-3935-6.
- [106] H. Tazoe, H. Obata, M. Tomita, S. Namura, J. Nishioka, T. Yamagata, Z. Karube, M. Yamada, Novel method for low level Sr-90 activity detection in seawater by combining oxalate precipitation and chelating resin extraction, *Geochem. J.* 51 (2017) 193–197. doi:10.2343/geochemj.2.0441.
- [107] Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, S. Lulić, Isolation of lead from water samples and determination of ^{210}Pb , *Anal. Chim. Acta.* 560 (2006) 84–93. doi:10.1016/J.ACA.2005.12.057.
- [108] K.M.A. El-Rahman, A.M. El-Kamash, M.R. El-Sourougy, N.M. Abdel-Moniem, Thermodynamic modeling for the removal of Cs^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} ions from

- aqueous waste solutions using zeolite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 268 (2006) 221–230.
doi:10.1007/s10967-006-0157-y.
- [109] E.H. Lee, K.Y. Lee, K.W. Kim, I.S. Kim, D.Y. Chung, J.K. Moon, J.W. Choi, Adsorption removal of Sr by barium impregnated 4A Zeolite (BaA) from high radioactive seawater waste, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.* 14 (2016) 101–112.
doi:10.7733/jnfcwt.2016.14.2.101.
- [110] A.M. Egorin, T.A. Sokolnitskaya, M. V. Tutov, E.A. Tokar, M.Y. Matveikin, V.A. Avramenko, Composite selective sorbents for sea water decontamination from cesium and strontium radionuclides, *Dokl. Phys. Chem.* 460 (2015) 10–14.
doi:10.1134/S0012501615010030.
- [111] R.O.A. Rahman, H.A. Ibrahim, Y.-T. Hung, R.O.A. Rahman, H.A. Ibrahim, Y.-T. Hung, Liquid Radioactive Wastes Treatment: A Review, *Water.* 3 (2011) 551–565.
doi:10.3390/w3020551.
- [112] A.M. El-Kamash, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 432–445. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2007.06.009.
- [113] H. Faghihian, M. G. Marageh, H. Kazemian, The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Ba²⁺ from municipal wastewater, *Appl. Radiat. Isot.* 50 (1999) 655–660. doi:10.1016/S0969-8043(98)00134-1.
- [114] A. Dyer, J. Hriljac, N. Evans, I. Stokes, P. Rand, S. Kellet, R. Harjula, T. Moller, Z. Maher, R. H. Branson, J. Austin, S. W. Owens, M. H. Bos, K. Smith, L. O'Brien, N. Smith, N. Bryan, The use of columns of the zeolite clinoptilolite in the remediation of aqueous nuclear waste streams, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 2473–2491.
doi:10.1007/s10967-018-6329-8.
- [115] J.L. Palmer, M.E. Gunter, The effects of time, temperature, and concentration on Sr²⁺ exchange in clinoptilolite in aqueous solutions, *Am. Mineral.* 86 (2001) 431–437.
doi:10.2138/am-2001-0406.
- [116] S.M. Seneca, A.J. Rabideau, Natural zeolite permeable treatment wall for removing Sr-90 from groundwater, *Environ. Sci. Technol.* (2013) 130117145422000.

- doi:10.1021/es304008r.
- [117] H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Iravani, Synthesis of a novel magnetic zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 393 (2013) 445–451. doi:10.1016/J.JCIS.2012.11.010.
- [118] A. Merceille, E. Weinzaepfel, Y. Barré, A. Grandjean, The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes, *Sep. Purif. Technol.* 96 (2012) 81–88. doi:10.1016/J.SEPPUR.2012.05.018.
- [119] H. Faghihian, M. Iravani, M. Moayed, M. G. Maragheh, Preparation of a novel PAN–zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 41–48. doi:10.1016/J.CEJ.2013.02.035.
- [120] N. Guérin, K. Nadeau, S. Potvin, J.-M. Hardy, D. Larivière, Automated pressurized injection system for the separation of actinides by extraction chromatography, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 1803–1811. doi:10.1007/s10967-012-2102-6.
- [121] Y. Fajardo, J. Avivar, L. Ferrer, E. Gómez, V. Cerdà, M. Casas, Automation of radiochemical analysis by applying flow techniques to environmental samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1399–1408. doi:10.1016/J.TRAC.2010.07.018.
- [122] R. Rodríguez, J. Avivar, L.O. Leal, V. Cerdà, L. Ferrer, Strategies for automating solid-phase extraction and liquid-liquid extraction in radiochemical analysis, 76 (2015) 145–152. doi:10.1016/j.trac.2015.09.009.
- [123] M.D. Luque de Castro, J. Ruiz-Jiménez, J.A. Pérez-Serradilla, Lab-on-valve: a useful tool in biochemical analysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 118–126. doi:10.1016/J.TRAC.2008.01.004.
- [124] K. Kołacińska, M. Trojanowicz, Application of flow analysis in determination of selected radionuclides, *Talanta.* 125 (2014) 131–145. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.057.
- [125] J.W. Grate, R. Strebin, J. Janata, O. Egorov, J. Ruzicka, Automated analysis of

- radionuclides in nuclear waste: rapid determination of ^{90}Sr by sequential injection analysis, *Anal. Chem.* 68 (1996) 333–340. doi:10.1021/ac950561m.
- [126] J.W. Grate, O.B. Egorov, M.J. O'hara, T.A. Devol, Radionuclide sensors for environmental monitoring: from flow injection solid-phase absorptiometry to equilibration-based preconcentrating minicolumn sensors with radiometric detection, *Chem Rev.* 108 (2008) 543-562. (2008). doi:10.1021/cr068115u.
- [127] O. Egorov, M. J. O'Hara, J. Ružička, J. W. Grate, Sequential injection separation system with stopped-flow radiometric detection for automated analysis of ^{99}Tc in nuclear waste, *Anal. Chem.* 70 (1998) 5977-5984. doi:10.1021/AC971121T.
- [128] O. Egorov, M. J. O'Hara, J.W. Grate, J. Ruzicka, Sequential injection renewable separation column instrument for automated sorbent extraction separations of radionuclides, *Anal. Chem.* 71 (1999) 345-352. doi:10.1021/AC980623J.
- [129] O. B. Egorov, M. J. O'Hara, J.W. Grate, Microwave-assisted sample treatment in a fully automated flow-based instrument: oxidation of reduced technetium species in the analysis of total technetium-99 in caustic aged nuclear waste samples, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3869-3877. doi:10.1021/AC0497196.
- [130] O.B. Egorov, M.J. O'Hara, J.W. Grate, Automated radioanalytical system incorporating microwave-assisted sample preparation, chemical separation, and online radiometric detection for the monitoring of total ^{99}Tc in nuclear waste processing streams, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3090–3098. doi:10.1021/ac300418b.
- [131] M.J. O'Hara, S.R. Burge, J.W. Grate, Quantification of technetium-99 in complex groundwater matrixes using a radiometric preconcentrating minicolumn sensor in an equilibration-based sensing approach, *Anal. Chem.* 81 (2009) 1068–1078. doi:10.1021/ac8021604.
- [132] E. Glueckauf, Theory of chromatography. Part 9. The “theoretical plate” concept in column separations, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 34–44. doi:10.1039/TF9555100034.
- [133] G. Guiochon, B. Lin, Modeling for preparative chromatography, Academic Press, 2003.

-
- [134] U. Wenzel, Evaluation of frontal chromatograms, *J. Chromatogr. A.* 928 (2001) 1–12. doi:10.1016/S0021-9673(01)01114-1.
- [135] G. Houghton, Band shapes in non-linear chromatography with axial dispersion, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 84–88. doi:10.1021/j100795a019.
- [136] Osobna korespondencija s dr. sc. Željkom Grahekom (2017).
- [137] M. Trojanowicz, K. Kołacińska, J.W. Grate, A review of flow analysis methods for determination of radionuclides in nuclear wastes and nuclear reactor coolants, *Talanta*. 183 (2018) 70–82. doi:10.1016/J.TALANTA.2018.02.050.
- [138] X. Hou, Liquid scintillation counting for determination of radionuclides in environmental and nuclear application, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 318 (2018) 1597–1628. doi:10.1007/s10967-018-6258-6.
- [139] M.J. Kessler, Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice, *Handb. Radioact. Anal.* (2012) 423–573. doi:10.1016/B978-0-12-384873-4.00007-4.
- [140] Alpha-Beta Discrimination PerkinElmer. URL: <https://www.perkinelmer.co.uk/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/alpha-beta.html> (pristup 15. veljača 2019.).
- [141] URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cherenkov.png> (pristup 15. veljača 2019.).
- [142] V.L. Ginzburg, Radiation by uniformly moving sources (Vavilov–Cherenkov effect, transition radiation, and other phenomena), *Physics-Uspekhi*. 39 (1996) 973–982. doi:10.1070/PU1996v039n10ABEH000171.
- [143] I. Supek, G. Alaga, N. Bilić, B. Jakšić, *Teorijska fizika i struktura materije*. Dio 2, Školska knjiga, 1990.
- [144] A.P. Kobzev, On the radiation mechanism of a uniformly moving charge, *Phys. Part. Nucl.* 45 (2014) 628–653. doi:10.1134/S1063779614030046.
- [145] A.P. Kobzev, The mechanism of Vavilov-Cherenkov radiation, *Phys. Part. Nucl.* 41 (2010) 452–470. doi:10.1134/S1063779610030044.
- [146] V.L. Ginzburg, Remarks on D. V. Skobel'tsyn's paper, *Paradoxes of the quantum*

- theory of the Vavilov-Cerenkov and Doppler effects, *Sov. Phys. Uspekhi*. 20 (1977) 546–546. doi:10.1070/PU1977v020n06ABEH005408.
- [147] J. V. Jelley, Čerenkov radiation: Its origin, properties and applications, *Contemp. Phys.* 3 (1961) 45–57. doi:10.1080/00107516108204445.
- [148] R.J. Valenta, Reduced background scintillation counting, US Pat. Appl. US4651006A, 8. travnja 1985.
- [149] C.J. Passo, G.T. Cook, *Handbook of environmental liquid scintillation spectrometry*, Meriden, 1994.
- [150] S. Temple, Liquid scintillation counting: how has it advanced over the years and what does the future hold?, *Bioanalysis*. 7 (2015) 503–505. doi:10.4155/bio.15.10.
- [151] B.E. Zimmerman, T. Altzitzoglou, D. Rodrigues, R. Broda, P. Cassette, L. Mo, G. Ratel, B. Simpson, W. van Wyngaardt, C. Wätjen, Comparison of triple-to-double coincidence ratio (TDCR) efficiency calculations and uncertainty assessments for ^{99}Tc , *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1477–1481. doi:10.1016/j.apradiso.2009.11.046.
- [152] R. Broda, P. Cassette, K. Kossert, Radionuclide metrology using liquid scintillation counting, *Metrologia*. 44 (2007) S36–S52. doi:10.1088/0026-1394/44/4/S06.
- [153] Ž. Grahek, G. Karanović, M. Nodilo, Rapid determination of $^{89,90}\text{Sr}$ in wide range of activity concentration by combination of yttrium, strontium separation and Cherenkov counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292 (2012) 555–569. doi:10.1007/s10967-011-1441-z.
- [154] A. Tovedal, U. Nygren, P. Lagerkvist, A. Vesterlund, H. Ramebäck, Methodology for determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radiological emergency: II. Method development and evaluation, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282 (2009) 461–466. doi:10.1007/s10967-009-0179-3.
- [155] A. Tovedal, U. Nygren, H. Ramebäck, Methodology for determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in radiological emergency: I. Scenario dependent evaluation of potentially interfering radionuclides, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282 (2009) 455–459. doi:10.1007/s10967-009-0177-5.
- [156] A. Tovedal, U. Nygren, H. Ramebäck, Determination of ^{90}Sr in preparedness:

- Optimization of total analysis time for multiple samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 276 (2008) 357–362. doi:10.1007/s10967-008-0512-2.
- [157] J. Qiao, S. Salminen-Paatero, S.H. Rondahl, M. Bourgeaux-Goget, P. Roos, P. Lagerkvist, E. Strålborg, H. Ramebäck, Inter-laboratory exercise with an aim to compare methods for ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ determination in environmental soil samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (2017) 813–826. doi:10.1007/s10967-017-5385-9.
- [158] Ž. Grahek, S. Dulanská, G. Karanović, I. Coha, I. Tucaković, M. Nodilo, L. Mátel, Comparison of different methodologies for the ^{90}Sr determination in environmental samples, *J. Environ. Radioact.* 181 (2018). doi:10.1016/j.jenvrad.2017.10.012.
- [159] K. Buchtela, M. Tschurlovits, A new method for determination of Sr-89, Sr-90 and Y-90 in aqueous solution with the aid of liquid scintillation counting, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 26 (1975) 333–338.
- [160] T.C. Chu, J.J. Wang, Y.M. Lin, Radiostrontium Analytical Method using Crown-ether Compound and Cerenkov Counting and Its Applications in Environmental Monitoring, *Appl Radiat Isot.* 49 (1998) 1671-1675. doi.org/10.1016/S0969-8043(98)00053-0.
- [161] D.D. Rao, S.T. Mehendarge, S. Chandramouli, A.G. Hegde, U.C. Mishra, Application of Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples, *J. Environ. Radioact.* 48 (2000) 49–57. doi:10.1016/S0265-931X(99)00053-3.
- [162] A. Laissaoui, S. Mulsow, M. Benmansour, J.J. La Rosa, M. IbnMajah, A sensitive method based on HDEHP extraction and LSS for the determination of ^{90}Sr in solid samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253 (2002) 335–337. doi:10.1023/A:1019682716673.
- [163] L. Popov, X. Hou, S.P. Nielsen, Y. Yu, Determination of radiostrontium in environmental samples using sodium hydroxide for separation of strontium from calcium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269 (2006) 161–173. doi:10.1007/s10967-006-0246-y.
- [164] K.C. Stamoulis, K.G. Ioannides, D.T. Karamanis, D.C. Patiris, Rapid screening of ^{90}Sr activity in water and milk samples using Cherenkov radiation, *J. Environ. Radioact.* 93 (2007) 144–156. doi:10.1016/J.JENVRAD.2006.12.007.

- [165] S. Holmgren, A. Tovedal, S. Jonsson, U. Nygren, H. Ramebäck, Handling interferences in ^{89}Sr and ^{90}Sr measurements of reactor coolant water: A method based on strontium separation chemistry, *Appl. Radiat. Isot.* 90 (2014) 94–101. doi:10.1016/J.APRADISO.2014.03.022.
- [166] J.J. Harrison, A. Zawadzki, R. Chisari, H.K.Y. Wong, Separation and measurement of thorium, plutonium, americium, uranium and strontium in environmental matrices, *J. Environ. Radioact.* 102 (2011) 896–900. doi:10.1016/J.JENVRAD.2010.05.010.
- [167] International Atomic Energy Agency, Rapid Simultaneous Determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr in Milk: A Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting, 2013.
- [168] S. Dulanská, B. Remenec, D. Galanda, N. Mojmír, L. Dvorská, Statistical suitability testing of 3M Empore TM Sr disc and AnaLig Sr -01 use for ^{90}Sr determination, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293 (2012) 965–971. doi:10.1007/s10967-012-1785-z.
- [169] S. Dulanská, B. Remenec, M. Lubomír, D. Galanda, A. Molnár, Pre-concentration and determination of ^{90}Sr in radioactive wastes using solid phase extraction techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 288 (2011) 705–708. doi:10.1007/s10967-011-1019-9.
- [170] V. Drábová, J. Strišovská, L. Dvorská, J. Kuruc, Validation of ^{90}Sr separation method using molecular recognition product AnaLig® Sr01 gel and extraction chromatography Sr® resin, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292 (2012) 1141–1145. doi:10.1007/s10967-011-1577-x.
- [171] S. Dulanská, B. Remenec, J. Bilohuštin, M. Labaška, D. Galanda, Rapid determination of ^{90}Sr in urine samples using AnaLig® Sr-01, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 2189–2192. doi:10.1007/s10967-012-2318-5.
- [172] S. Tsroya, B. Dolgin, U. German, O. Pelled, Z.B. Alfassi, Fast determination of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ activity in milk by Cherenkov counting, *Appl. Radiat. Isot.* 82 (2013) 332–339. doi:10.1016/J.APRADISO.2013.09.012.
- [173] S. Tsroya, U. German, O. Pelled, E. Katorza, Z.B. Alfassi, Determination of ^{90}Sr – ^{90}Y activity in urine samples by using Cherenkov counting, *Appl. Radiat. Isot.* 73 (2013) 12–16. doi:10.1016/J.APRADISO.2012.11.011.
- [174] M. Tayeb, X. Dai, E.C. Corcoran, D.G. Kelly, Evaluation of interferences on

- measurements of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ by TDCR Cherenkov counting technique, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2014) 409–414. doi:10.1007/s10967-013-2910-3.
- [175] J.M. Olfert, X. Dai, S. Kramer-Tremblay, Rapid determination of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in water samples by liquid scintillation and Cherenkov counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2014) 263–267. doi:10.1007/s10967-013-2913-0.
- [176] T. Kubota, Y. Shibahara, S. Fukutani, T. Fujii, T. Ohta, M. Kowatari, S. Mizuno, K. Takamiya, H. Yamana, Cherenkov counting of ^{90}Sr and ^{90}Y in bark and leaf samples collected around Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 39–46. doi:10.1007/s10967-014-3348-y.
- [177] K.H. Chung, H. Kim, J.M. Lim, Y.-Y. Ji, G.-S. Choi, M.J. Kang, Rapid determination of radiostrontium in milk using automated radionuclides separator and liquid scintillation counter, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304 (2015) 293–300. doi:10.1007/s10967-014-3594-z.
- [178] I. Milanović, Ž. Grahek, Semi-automated procedure for the determination of $^{89,90}\text{Sr}$ in environmental samples by Cherenkov counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015). doi:10.1007/s10967-014-3614-z.
- [179] H. Amano, H. Sakamoto, N. Shiga, K. Suzuki, Method for rapid screening analysis of Sr-90 in edible plant samples collected near Fukushima, Japan, *Appl. Radiat. Isot.* 112 (2016) 131–135. doi:10.1016/j.apradiso.2016.03.026.
- [180] S. Holmgren, A. Tovedal, O. Björnham, H. Ramebäck, Time optimization of ^{90}Sr measurements: sequential measurement of multiple samples during ingrowth of ^{90}Y , *Appl. Radiat. Isot.* 110 (2016) 150–154. doi:10.1016/J.APRADISO.2016.01.011.
- [181] S.H. Rondahl, A. Tovedal, O. Björnham, H. Ramebäck, Time optimization of ^{90}Sr determinations: sequential measurement of multiple samples during decay of ^{90}Y , *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 311 (2017) 1143–1148. doi:10.1007/s10967-016-5062-4.
- [182] J. Pan, K. Emanuele, E. Maher, Z. Lin, S. Healey, P. Regan, Analysis of radioactive strontium-90 in food by Čerenkov liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot.* 126 (2017) 214–218. doi:10.1016/j.apradiso.2017.01.034.
- [183] H. Kim, J.-M. Lim, K.H. Chung, W. Lee, Analytical method for the determination of

- gross beta, ^{90}Sr , ^{226}Ra and Pu isotopes in environmental samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 312 (2017) 523–529. doi:10.1007/s10967-017-5240-z.
- [184] S. Dulanská, B. Remenec, E. Mátel, E. Darážová, D. Galanda, Determination of ^{90}Sr in bone samples using molecular recognition technology product AnaLig®Sr-01, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 311 (2017) 29–33. doi:10.1007/s10967-016-4877-3.
- [185] Y. Yang, L. Song, M. Luo, X. Dai, X. Guo, A rapid method for determining ^{90}Sr in leaching solution from cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314 (bez dat.). doi:10.1007/s10967-017-5380-1.
- [186] Ž. Grahek, M. Nodilo, Continuous separation of Sr, Y and some actinides by mixed solvent anion exchange and determination of $^{89,90}\text{Sr}$, $^{238,239}\text{Pu}$ and ^{241}Am in soil and vegetation samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293 (2012) 815–827. doi:10.1007/s10967-012-1740-z.
- [187] S.H. Rondahl, H. Ramebäck, Evaluation of different methods for measuring ^{89}Sr and ^{90}Sr : Measurement uncertainty for the different methods as a function of the activity ratio, *Appl. Radiat. Isot.* 140 (2018) 87–95. doi:10.1016/j.apradiso.2018.06.016.
- [188] PerkinElmer, GC Vials URL: <https://www.perkinelmer.co.uk/category/vials-caps-septa> (pristup 22. ožujak 2019.).
- [189] L.A. Currie, Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry, *Anal. Chem.* 40 (1968) 586–593. doi:10.1021/ac60259a007.
- [190] I. Coha, S. Neufuss, Ž. Grahek, M. Němec, M. Nodilo, J. John, The effect of counting conditions on pure beta emitter determination by Cherenkov counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310 (2016). doi:10.1007/s10967-016-4853-y.
- [191] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, D.E. Fisher, Extraction of strontium from nitric acid solutions using dicyclohexano-18-crown-5 and its derivatives, *Solvent Extr. Ion Exch.* 8 (1990) 557–572. doi:10.1080/07366299008918017.
- [192] S. Golshan-Shirazi, G. Guiochon, Modeling of preparative liquid chromatography, *J. Chromatogr. A.* 658 (1994) 149–171. doi:10.1016/0021-9673(94)80013-8.
- [193] A. Grau Carles, A. Grau Malonda, Radionuclide standardization by Cherenkov

- counting, *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995) 799–803. doi:10.1016/0969-8043(95)00019-A.
- [194] I. Frank, I. Tamm, Coherent visible radiation of fast electrons passing through matter, u: *Sel. Pap.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1991: str. 29–35. doi:10.1007/978-3-642-74626-0_2.
- [195] K. Kossert, A. Grau Carles, O.J. Nähle, Improved Čerenkov counting techniques based on a free parameter model, *Appl. Radiat. Isot.* 86 (2014) 7–12. doi:10.1016/J.APRADISO.2013.12.022.
- [196] K. Kossert, Activity standardization by means of a new TDCR-Čerenkov counting technique, *Appl. Radiat. Isot.* 68 (2010) 1116–1120. doi:10.1016/J.APRADISO.2009.12.038.
- [197] H.H. Ross, Measurement of beta-emitting nuclides using Čerenkov radiation, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1260–1265. doi:10.1021/ac60279a011.
- [198] M.S. Al-Masri, Čerenkov counting technique, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 207 (1996) 205–213. doi:10.1007/BF02036540.
- [199] I.Z. Kozma, P. Krok, E. Riedle, Direct measurement of the group-velocity mismatch and derivation of the refractive-index dispersion for a variety of solvents in the ultraviolet, *J. Opt. Soc. Am. B.* 22 (2005) 1479. doi:10.1364/JOSAB.22.001479.
- [200] M. Daimon, A. Masumura, Measurement of the refractive index of distilled water from the near-infrared region to the ultraviolet region, *Appl. Opt.* 46 (2007) 3811. doi:10.1364/AO.46.003811.
- [201] A. Grau Malonda, A. Grau Carles, The anisotropy coefficient in Čerenkov counting, *Appl. Radiat. Isot.* 49 (1998) 1049–1053. doi:10.1016/S0969-8043(97)10018-5.
- [202] A.C. Razdolescu, P. Cassette, Standardization of tritiated water and ^{204}Tl by TDCR liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isot.* 60 (2004) 493–497. doi:10.1016/J.APRADISO.2003.11.065.
- [203] B. Carmon, A. Dyer, Čerenkov spectroscopic assay of fission isotopes, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* 98 (1986) 265–273. doi:10.1007/BF02037089.
- [204] F. S. Wissner, Hidex (2016), osobna korespodencija, 17. veljače 2016.

- [205] F. Vaca, G. Manjón, M. Garcia-León, Efficiency calibration of a liquid scintillation counter for ^{90}Y cherenkov counting, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 406 (1998) 267–275. doi:10.1016/S0168-9002(98)91986-6.
- [206] T.F. Kellogg, The effect of sample composition and vial type on Čerenkov counting in a liquid scintillation counter, *Anal. Biochem.* 134 (1983) 137–143. doi:10.1016/0003-2697(83)90275-0.
- [207] M.F. L'Annunziata, Cherenkov Counting, u: *Handb. Radioact. Anal.*, Elsevier, 2012: str. 935–1019. doi:10.1016/B978-0-12-384873-4.00015-3.
- [208] S. Wiederseiner, N. Andreini, G. Epely-Chauvin, C. Ancey, Refractive-index and density matching in concentrated particle suspensions: a review, *Exp. Fluids.* 50 (2011) 1183–1206. doi:10.1007/s00348-010-0996-8.
- [209] T. Szymborski, P. Jankowski, D. Ogó Nczyk, P. Garstecki, micromachines An FEP Microfluidic Reactor for Photochemical Reactions, (2018). doi:10.1016/j.snb.2017.09.035.
- [210] F. Heynen, E. Minne, I.S. Hallez, EmporeTM strontium rad disks: validation procedure for strontium-90 analysis in radioactive wastes, *Radiochim. Acta.* 95 (2007) 529–534. doi:10.1524/ract.2007.95.9.529.
- [211] J.A. Dean, N.A. Lange, Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill, 1992.
- [212] A. Pourmand, N. Dauphas, Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry, *Talanta.* 81 (2010) 741–753. doi:10.1016/J.TALANTA.2010.01.008.
- [213] M. Štok, B. Smodiš, D. Mazej, ^{210}Bi – from interference to advantage in ^{210}Pb determination with liquid scintillation counter, *Appl. Radiat. Isot.* 109 (2016) 296–300. doi:10.1016/J.APRADISO.2015.12.049.
- [214] I.R.M. Group, Individual evaluation report for the world wide open proficiency test IAEA-TEL-2013-03, 2013.
- [215] I.R.M. Group, Individual evaluation report for the world wide open proficiency test IAEA-TEL-2018-03 Part II, 2018.

- [216] ERA, Radiochemistry PT Scheme, 2018.
- [217] ERA, MRAD-21 Konačno izvješće o sudjelovanju u MLU, 2014.
- [218] ERA, MRAD-29 Konačno izvješće o sudjelovanju u MLU, 2018.
- [219] ERA, MRAD-30 Konačno izvješće o sudjelovanju u MLU, 2019.
- [220] I.R.M. Group, Individual evaluation report for the world wide open proficiency test IAEA-TEL-2017-03, 2017.
- [221] Direktiva Vijeća 2013/51/Euratom od 22. listopada 2013. o utvrđivanju zahtjeva za zaštitu zdravlja stanovništva od radioaktivnih tvari u vodi namijenjenoj za ljudsku potrošnju.
- [222] IBC Technologies, Material Safety Data Sheet, 2012.
- [223] S. Neagoe, O. Pântea, E. Trâmbiñașu, D. Popovici, D. Bomboș, F. Bacalum, D. Matei, C. Neagoe, T. Jugănar, M. Hotinceanu, Conditioning of zeolite stone from Zalau. Physical-chemical studies, 2004.
URL: <http://gw-chimie.math.unibuc.ro/anunivch/2004/AUBCh2004XIII12255262.pdf> (pristup 6. lipnja 2019.).
- [224] Alumina d.o.o, URL:<https://aluminazv.ba/category-products/6> (pristup 6. lipnja 2019.).
- [225] X.-H. Fang, F. Fang, C.-H. Lu, L. Zheng, Removal of Cs^+ , Sr^{2+} , and Co^{2+} Ions from the Mixture of Organics and Suspended Solids Aqueous Solutions by Zeolites, Nucl. Eng. Technol. 49 (2017) 556–561. doi:10.1016/j.net.2016.11.008.
- [226] R.L.H. and, H.S. Fogler, Understanding the Dissolution of Zeolites, Langmuir. 23 (2007) 5477-5484. doi:10.1021/LA063699G.
- [227] M.A.S.D. Barros, P.A. Arroyo, E.F. Sousa-Aguiar, C.R.G. Tavares, Thermodynamics of the Exchange Processes between K^+ , Ca^{2+} and Cr^{3+} in Zeolite NaA, Adsorption. 10 (2004) 227–235. doi:10.1023/B:ADSO.0000046359.58855.9f.
- [228] IAEA-RML-2017-01 Proficiency test for determination of radionuclides in sea water (nacrt izvještaja), IAEA, BEČ, 2018.
- [229] ISO 11929:2010 - Determination of the characteristic limits (decision threshold,

detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation -- Fundamentals and application.

- [230] K. Weise, K. Hübel, E. Rose, M. Schläger, D. Schrammel, M. Täschner, R. Michel, Bayesian decision threshold, detection limit and confidence limits in ionising-radiation measurement, *Radiat. Prot. Dosimetry*. 121 (2006) 52–63. doi:10.1093/rpd/ncl095.
- [231] ISO 13160:2012 - Water quality - Strontium 90 and strontium 89 - Test methods using liquid scintillation counting or proportional counting.

7. PRILOZI

PRILOG A

U literaturnom pregledu pokazano je kako se nelinearna Burgersova može svesti na jednadžbu difuzije:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = E_c \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \quad (125)$$

Koja se može riješiti Laplaceovom transformacijom. U Laplaceovoj domeni jednadžba (8) se izražava kao obična diferencijalna jednadžba:

$$s\phi(s, \xi) - \phi(0, \xi) = E_c \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi^2} \quad (126)$$

S početnim i rubnim uvjetom u Laplaceovoj domeni

$$c(0, t) = c_0 = \frac{2E_c}{\lambda U} \frac{\phi_\xi(0, t)}{\phi(0, t)}; \frac{\lambda U c_0}{2E_c} \phi(0, s) = \phi_\xi(0, s)$$

Jednadžba ima opće rješenje u Laplaceovoj domeni koje glasi

$$\phi(s, \xi) = B_1 e^{-\sqrt{\frac{s}{E_c}} \xi} + B_2 e^{\sqrt{\frac{s}{E_c}} \xi} + \frac{E_c}{s} \quad (127)$$

Rješenje je ograničeno pa je $B_2 = 0$.

Iz (126) slijedi $\phi(0, s) = B_1 + \frac{E_c}{s}$ i $\phi_\xi(0, s) = -B_1 \sqrt{\frac{E_c}{s}}$.

Uvođenjem u (124) dobiva se $B_1 = -\frac{\lambda U c_0}{2s \left(\frac{\lambda U c_0}{2E_c} + \sqrt{\frac{E_c}{s}} \right)}$ (128)

zamjenom $\alpha = \frac{\lambda U c_0}{2E_c}$ i uvođenjem (127) u (126) dobiva se rješenje u Laplaceovoj domeni

$$\phi\left(\frac{s}{E_c}, \xi\right) = \mp \frac{\alpha}{\frac{s}{E_c} \left(\sqrt{\frac{s}{E_c}} \pm \alpha \right)} e^{-\sqrt{\frac{s}{E_c}} \xi} + \frac{2}{s} \quad (129)$$

Iz Abramovic-Stegun "Handbook of inverse Laplace transform" proizlazi

$$\phi(t, \xi) = e^{\alpha \xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc}\left(\alpha \sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}}\right) - \operatorname{erfc}\left(\frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}}\right) + 2 \quad (130)$$

Prva derivacija po prostornoj koordinati od (129) je

$$\phi_{\xi}(t, \xi) = \alpha e^{\alpha \xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}} \right) \quad (131)$$

Iz Cole-Hopf transformacije (72) slijedi: $c = \frac{2E_c}{\lambda U} \frac{\phi_{\xi}}{\phi} = \frac{c_0 \phi_{\xi}(t, \xi)}{\alpha \phi(t, \xi)}$.

Supstitucijom (129) i (130) u (72) dobiva se rješenje (81) koje opisuje krivulju prodora za slučaj paraboličke izoterme sorpcije [136]

$$\frac{c}{c_0} = \frac{e^{\alpha \xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}} \right)}{e^{\alpha \xi} e^{\alpha^2 E_c t} \operatorname{erfc} \left(\alpha \sqrt{E_c t} + \frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{\xi}{2\sqrt{E_c t}} \right) + 2}$$

Kada je izoterma linearana $\lambda=0$, jednadžba (81) daje dobro poznato rješenje

$$c/c_0 = 1/2 \operatorname{erfc} \left(\xi / 2\sqrt{E_c t} \right) \quad (132)$$

Jednadžba (132) korištena je za izračunavanje profila prodora.

Prametar E_c je izračunat iz relacije $E_c = E/a$ pri čemu je $E = uL/2N$. Koeficijent a je izračunat iz eksperimentalno dobivene krivulje prodora za linearnu izotermu (malo opterećenje kolone) $a = V_{0,5}/V$, gdje su $V_{0,5}$ volumen pokretne faze koncentracije Sr c_0 u trenutku kad je $c/c_0 = 0,5$ i V volumen stupca kojeg zauzima sorbens u koloni. $V_{0,5}$ je izračunat linearnom interpolacijom između dvije susjedne točke, a volumen stupca iz visine stupca i unutarnjeg promjera kolone $V = l r^2 \pi$. Broj teorijskih tavana N je također izračunat iz eksperimentalno određene krivulje prodora, a za računanje su upotrebljeni Glueckauf-ov i Wenzel-ov izraz iz razloga navedenih u Literaturnom pregledu.

$$N = \frac{2\bar{v}v_{0,158}}{(\bar{v} - v_{0,158})^2} \text{ Glueckauf} \quad (133)$$

$$N = \frac{\pi}{2} \frac{\bar{v}^2}{(\bar{v} - v_i)^2} \text{ Wenzel} \quad (134)$$

$V_{0,158}$ izračunat je linearnom interpolacijom između dvije susjedne točke na eksperimentalnoj krivulji, a V_i je dobiven linearnom regresijom iz nagiba pravca i odsječka koji su izračunati iz eksperimentalnih podataka središnjeg dijela krivulje prodora (obično dvije točke ispod i iznad $c/c_0 = 0,5$). N je upotrebljen za izračunavanje E odnosno E_c . Linearna brzina izračunata je iz brzine protoka i površine presjeka kolone $u = F/r^2 \pi$. Parametar α je izračunat iz izraza

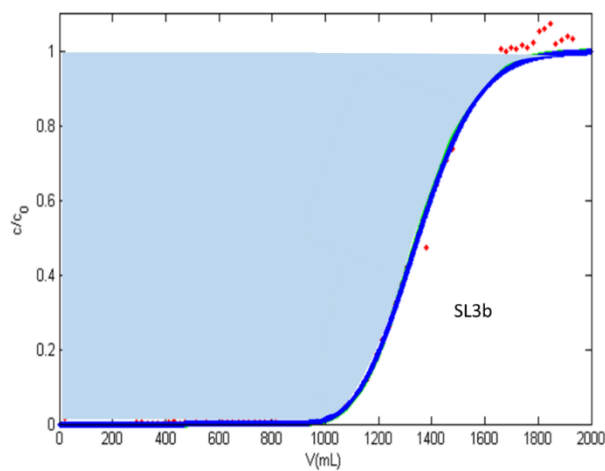
$\alpha = \frac{\lambda U c_0}{2E_c}$ pri čemu je λ računat kao udio w od $a \lambda = 2wa/a$ (devijacija od linearnosti). Za

proračun je izrađen Excel protokol. Za proračun N i a korišten je također MATLAB-ov *CF tool* uz pomoć relacije (132).

Simboli i kratice koji su korišteni:

| | |
|------------------|---|
| c | - koncentracija, mg/mL |
| c_0 | - početna koncentracija, mg/mL |
| z | - prostorna varijabla (duljina stupca) |
| a | - faktor zadržavanja (Glueckauf) |
| E | - disperzijski koeficijent definiran prije, cm^2/min (Houghton) |
| E_c | - reducirani disperzijski koeficijent definiran prije (Houghton) |
| N | - broj teorijskih tavana |
| L | - duljina stupca, cm |
| ξ | - prostorna varijabla, duljina stupca ($z-ut$) |
| A | - površina presjeka kolone, cm^2 |
| F | - volumni protok, ml/min |
| u | - linearna brzina protoka (F/A), cm/min |
| U | - reducirana linearna brzina protoka (F/aA), cm/min |
| t | - vrijeme, min |
| V | - volumen (slobodne kolone), mL |
| $v_{0,158}$ | - volumen kad je $C = 0,158C_0$ (prodor), mL |
| v_i | - volumen kad je $C = 0$ (odječak, Wenzel), mL |
| \bar{v} | - volumen kad je $C = 0,5C_0$ (prodor), mL |
| $\text{erf}(x)$ | - error funkcija |
| $\text{erfc}(x)$ | - komplementarna error funkcija $1 - \text{erf}(x)$ |
| s | - Laplaceova varijabla |
| B_1, B_2 | - konstante integracije |
| Φ | - pomoćna funkcija |

Određivanje mase vezanog Sr korištenjem funkcije $A = \text{trapz}(x,y)$ u MATLAB-u ($m \text{ Sr}^{2+}_{\text{teor}}$ u **Tablici 5**) odgovara površini lijevo od teorijske krivulje prodora.



Slika 88. Primjer krivulja prodora gdje je označena površina koja odgovara količini vezanog stroncija na kromatografsku kolonu.

PRILOG B

Proračun broja fotona:

broj fotona izračunat je iz izraza

$$N = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \cdot \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) l \quad (135)$$

gdje je: λ i λ_2 valna duljina fotona, α konstanta fine strukture (1/137), l doseg, n indeks loma, a $\beta = v/c$ omjer brzine svjetlosti u sredstvu i vakuumu.

Za izračunavanje dosega korištena je relacija [201]

$$l = 0,11(\sqrt{1 + 22,4E^2} - 1) / \rho \quad (136)$$

gdje je ρ gustoća sredstva.

β je izračunat iz izraza

$$\beta = \left[1 - \left(\frac{1}{(E_k/m_0c^2) + 1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (137)$$

$$\beta = \left[1 - \left(\frac{1}{(E_k / 511 \text{ keV}) + 1} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (138)$$

a energetski prag iz izraza

$$E_{\text{th}} = m_0c^2 \left[\left(1 - \frac{1}{n^2} \right)^{-1/2} - 1 \right] \quad (139)$$

pri čemu su m_0c^2 energija elektrona 511 keV.

PRILOG C

Postupci pripreme i određivanja Sr na SL koloni

Priprema modelnih otopina

U modelne otopine dodavani su izotopi ^{85}Sr ($A = 5\text{-}20\text{ Bq}$), ^{133}Ba ($A = 30\text{ Bq}$) i ^{210}Pb ($A = 50\text{ Bq}$) ili različite aktivnosti te omjeri aktivnosti ^{89}Sr i ^{90}Sr koje su potom razrijeđene s $0,5\text{ mol/L HNO}_3$ do konačnog volumena $10\text{ - }50\text{ mL}$.

Priprema uzoraka vode

U uzorak vode za piće ($0,5\text{ L}$) ili interkomparacijske uzorke, pripremljene prema uputi organizatora (RAD - Cross check uzorci, Analytcs, ALMERA-IAEA) dodano je $5\text{ - }20\text{ Bq }^{85}\text{Sr}$ i/ili $0,25\text{ - }0,5\text{ mL}$ nosača stroncija i $0,25\text{ mL}$ nosača itrija (koncentracije 10 mg/mL) te su uzorci zakiseljeni kako bi konačna koncentracija dušične kiseline bila $c(\text{HNO}_3) = 5\text{ mol/L}$.

Priprema uzoraka morske vode

1 L morske vode pomiješana je s 10 g zeolita Z4A. Nakon barem 5 minuta otopina je odijeljena filtriranjem. Talog je otopljen sa $150\text{ mL } 2\text{ mol/L HNO}_3$.

Priprema uzoraka sedimentata (ERA)

10 g uzorka sedimenta je stavljeno u teflonsku (PTFE) čašu od 250 mL , dodano je $20\text{ Bq }^{85}\text{Sr}$ i/ili $0,5\text{ mL}$ nosača stroncija i itrija (svaki koncentracije 10 mg/mL) te 150 mL deionizirane vode. Sve je miješano otprilike 1 h . Potom je dodano $10,0\text{ g}$ kationskog izmjenjivača IR-120 u H^+ obliku (čestice $> 250\text{ }\mu\text{m}$) i miješano naredna 2 h uvođenjem struje dušika, kako bi se izbjegla upotreba magnetske miješalice i eventualno drobljenje izmjenjivača. Izmjenjivač je zatim odijeljen od sedimenta na situ veličine otvora $250\text{ }\mu\text{m}$ i ispran mlazom deionizirane vode te prenesen u staklenu kolonu. Vezani kationi su eluirani s $150\text{ - }200\text{ mL } 5\text{ mol/L HNO}_3$.

Priprema uzoraka vegetacije (ERA) i mlijeka u prahu (ALMERA-IAEA)

Uzorak je upepeljen spaljivanjem na 600°C . U $1,0\text{ g}$ pepela (mlijeko) ili $3,0\text{ g}$ pepela (vegetacija), dodano je $0,5\text{ mL}$ nosača stroncija i itrija (svaki koncentracije 10 mg/mL), a potom je pepeo otopljen u $50\text{ mL } 5\text{ mol/L HNO}_3$ zagrijavanjem na miješalici uz miješanje na 130°C . Otopina je potom filtrirana na G-4 sinter lijevku ili centrifugirana.

Izolacija iz uzoraka vode, sedimentata i vegetacije na SuperLig koloni

Pripremljeni uzorak korištenjem konstruirane aparature za kromatografsko odjeljivanje propumpan je kroz kolonu ($\phi = 0,9$ cm, $v = 3$ mL/min) punjenu s 0,2 g, 0,5 g ili 0,7 g SuperLig 620 ($h = 0,6$ cm, $h = 1,5$ cm odnosno $h = 2,1$ cm), odnosno 0,4 g za uzorke vegetacije i sedimentata. Kolona je potom isprana s dodatnih 10 mL (0,2 g smole) odnosno 20 mL otopine 0,5 mol/L HNO₃ kako bi se skinuli zaostali elementi i Y. U uzorcima sedimentata slijedi **Izolacija Sr u prisustvu Pb**. Kolona je potom uronjena u staklenu scintilacijsku bočicu napunjenu s 15 mL vode.

Izolacija Sr u prisustvu Pb

Nakon ispiranja kolone s 0,5 mol/L HNO₃, uzorak je ispran s 5 mL 0,01 mol/L HNO₃ te 20 mL 0,01 mol/L EDTA, pH 4-4,5 ($v = 1$ mL/min). Kolona je potom uronjena u staklenu scintilacijsku bočicu napunjenu s 15 mL vode.

Izolacija Sr u prisustvu Ba

Nakon ispiranja kolone s 0,5 mol/L HNO₃, ili 0,01 mol/L EDTA, pH 4,0-4,5 radi izolacije Pb, Sr je skinut sa SuperLig smole s 2 mL H₂O i 18 mL 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6,0 ($v = 1$ mL/min). Filtrat se zakiseli s nekoliko kapi 5 mol/L HNO₃ i promiješa radi razaranja kompleksa Sr-EDTA. Sr ostane u otopini koja se propumpa kroz drugu SuperLig kolonu punjenu s 0,4 g SuperLig 620 ($h = 1,2$ cm).

Izolacija priraslog ⁹⁰Y sa SuperLig kolone

Nakon prirasta ⁹⁰Y kroz kolonu je propušteno 12 mL 0,01 mol/L HNO₃ ili 2 mL vode i 12 mL 0,01 mol/L EDTA, pH ~ 4 radi eluiranja ⁹⁰Y, dok Sr ostane vezan na kolonu.

Izolacija Sr na SuperLig koloni i Y na DGA koloni

SuperLig kolona (m (SL) = 0,2 g, $\phi = 0,9$ cm, $h = 0,6$ cm) spoji se u seriju s DGA kolonom (m (DGA) = 0,2 g, $\phi = 0,9$ cm, $h = 1$ cm). Pripremljeni uzorak propumpa se kroz kolone ($v = 3$ mL/min), nakon čega se kolone isperu s 20 mL 0,5 mol/L HNO₃. DGA kolona se dodatno ispere s 10 mL 8 mol/L HCl, radi uklanjanja Bi te s 20 mL 0,02 mol/L HNO₃, ukoliko je La prisutan u uzorku.

Regeneriranje kolona

SuperLig kolona je regenerirana s 2 mL vode i 18 mL otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 6. Ukoliko je i Ba vezan na kolonu, kolona je regenerirana s 10 mL vode i 50 mL otopine 0,05 mol/L EDTA, pH ~ 9, nakon čega je isprana s 10 mL vode i 10 mL 0,5 mol/L HNO₃.

Mjerenje

Kolona sa ekstrakcijskim materijalom, kroz koju je prošao uzorak, se začepi i uranja u scintilacijsku bočicu napunjenu s 15 mL vode. Razlog tomu je što tekućina oko uzorka povećava učinkovitost detekcije. Za određivanje aktivnosti mjerni instrument koji se koristi u ovoj metodi je tekućinski scintilacijski brojač niskog osnovnog zračenja, Tri-Carb 3180 TR/SL. Metoda detekcije je Čerenkovljevo brojenje.

Pripremljeni uzorak, odnosno kolona u scintilacijskoj bočici, broji se sukcesivno na scintilacijskom brojaču unutar jednog vremena poluraspada priraslog ⁹⁰Y. Zajedno sa uzorkom broji se i osnovno zračenje, odnosno kolona kroz koju je propuštena 0,5 mol/L HNO₃. Ukoliko se određuje iskorištenje metode preko ⁸⁵Sr, uzorak se broji i na gama brojaču.

PRILOG D

Određivanje kemijskog iskorištenja

Kemijsko iskorištenje je određeno mjerenjem koncentracije Sr pomoću AAS/AES ili određivanjem aktivnosti ^{85}Sr gama-spektrometrijskom tehnikom. Iskorištenje ^{90}Y izračunato je preko iskorištenja ^{88}Y .

U uzorak je na početku postupka dodano 20 - 30 Bq $^{85}\text{Sr}/^{88}\text{Y}$ ili 0,5 mL nosača Sr/Y koncentracije 10 mg/mL, te se detekcijom na gama brojaču odnosno AAS/AES odrede impulsi/koncentracija u eluatu poznate mase. Kemijsko iskorištenje izračunato je iz omjera aktivnosti/koncentracije ($^{85}\text{Sr}/^{88}\text{Y}$) na početku i u eluatu. U slučaju određivanja iskorištenja korištenjem izotopa, ono je određeno korištenjem sljedeće relacije:

$$A_{izm} = \frac{N}{t \cdot \varepsilon \cdot V \cdot P_{\gamma}} \quad (140)$$

pri čemu je:

A_{izm} -izračunata aktivnost $^{85}\text{Sr}/^{88}\text{Y}$ (Bq)

t - vrijeme brojenja

ε -učinkovitost detekcije na 514 keV za ^{85}Sr , 925 keV za ^{88}Y

P_{γ} – intenzitet zrake za 514 keV, $P_{\gamma} = 0,992$

V - volumen uzorka (L)

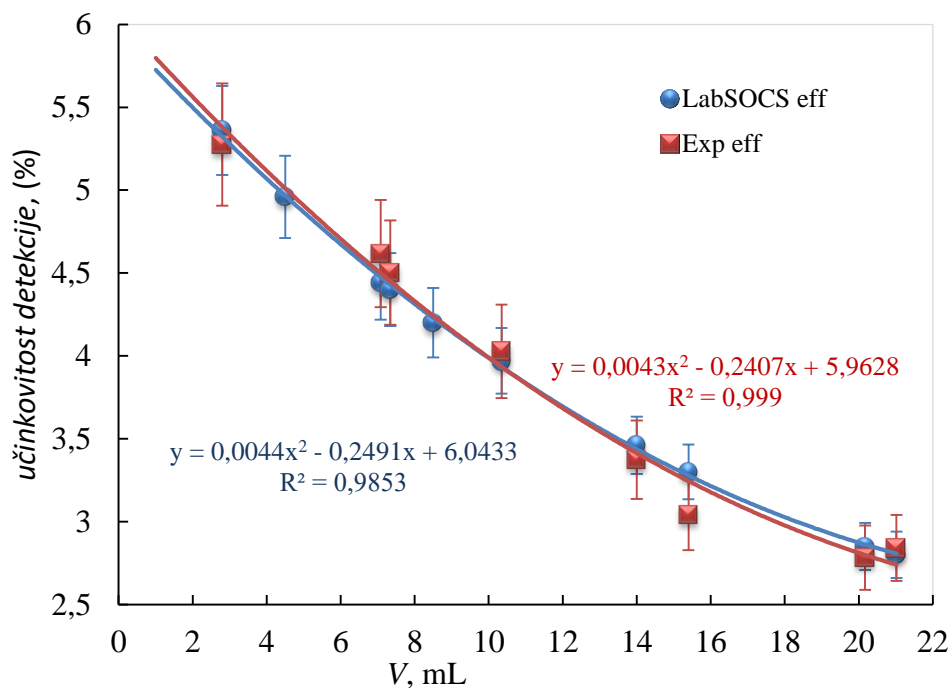
Određivanje učinkovitosti detekcije gama-spektrometrijskom metodom

Određena je učinkovitost detekcije u staklenim scintilacijskim bočicama ovisno o visini uzorka. Dobivena krivulja određena je eksperimentalno za izotop ^{85}Sr i matematički korištenjem LabSOCS programa. Geometrija koja je modelirana pomoću *Geometry Composer* aplikacije, korištena je za određivanje koncentracije aktivnosti gama emitera u ispitivanim uzorcima. Učinkovitost detekcije direktno na koloni, pri čemu je kolona uronjena u staklenu u scintilacijskoj bočicu, određena je eksperimentalno. Koncentracije aktivnosti ^{210}Pb određivane su preko linije na 46,5 keV, ^{133}Ba na 356 keV, ^{85}Sr na 514 keV i ^{88}Y na 925 keV.

Izolirano ^{210}Pb određivano je i brojenjem ^{210}Bi Čerenkovljevim brojenjem, nakon postizanja radiokemijske ravnoteže (30 dana).

Učinkovitost detekcije za staklenu scintilacijsku bočicu određena je vaganjem poznate koncentracije izotopa ^{85}Sr ($A = 55$ Bq) i povećavanja volumena otopine 0,5 mol/L HNO_3 prije mjerenja ($t = 3\ 000$ s). Matematička kalibracija provedena je korištenjem LabSOCS programa.

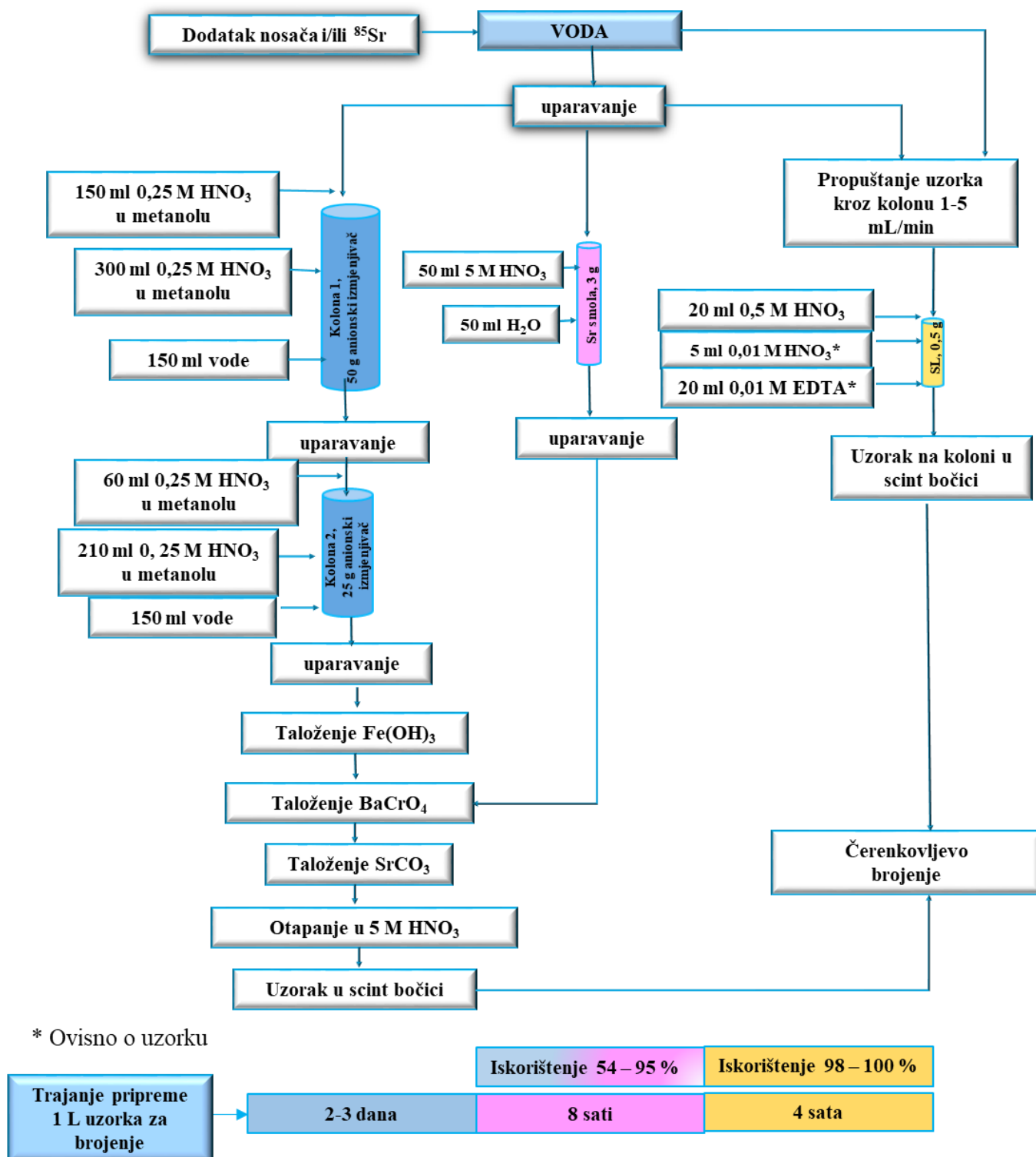
Podaci o dimenziji i materijalu bočice opisani su u *geometry composer* programu koji služe za matematičko određivanje učinkovitost detekcije. Krivulja učinkovitosti detekcije ^{85}Sr za danu geometriju, ovisno o volumenu otopine prikazanja je na **Slici 89**.



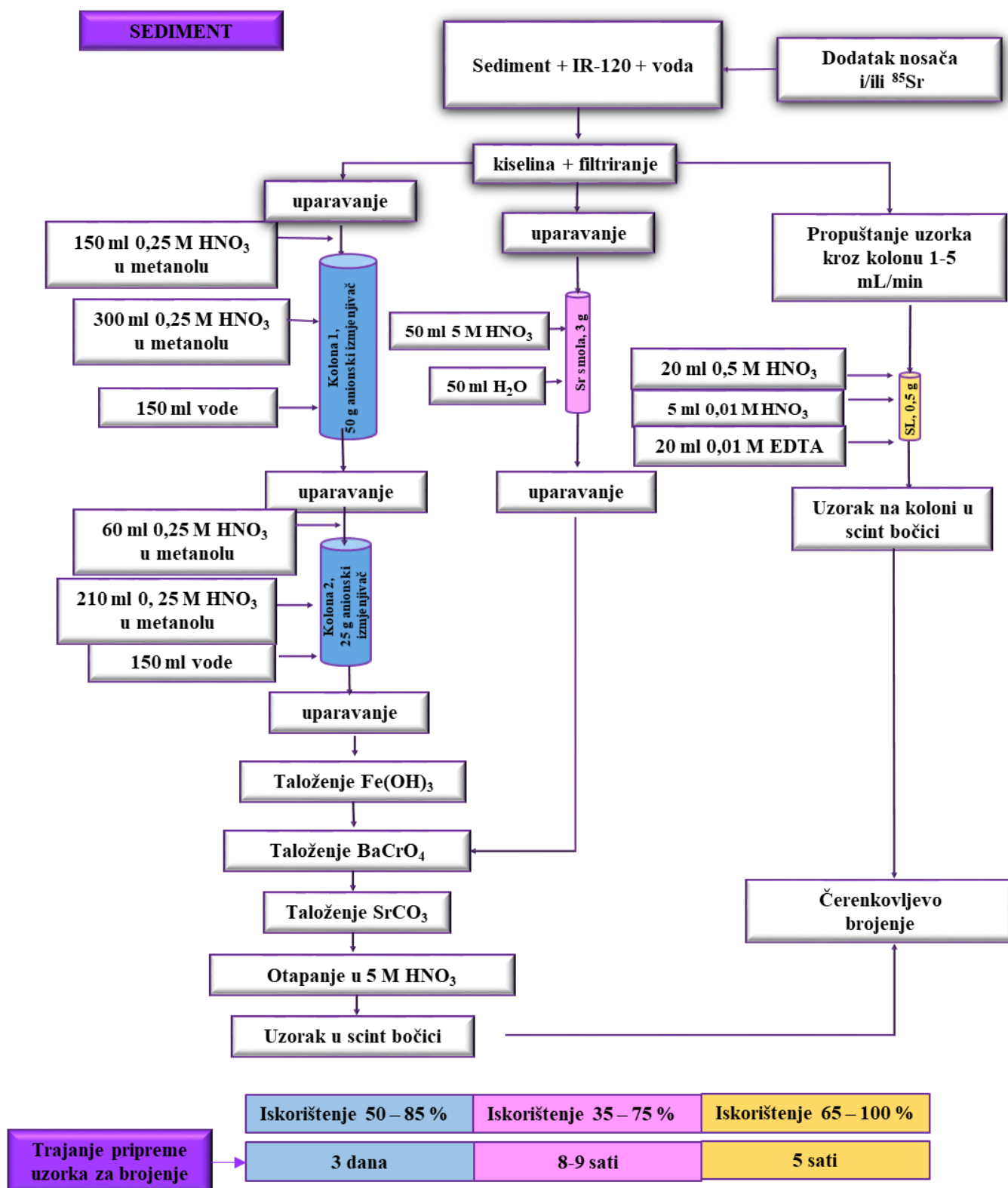
Slika 89. Učinkovitost detekcije ^{85}Sr u staklenoj scintilacijskoj bočici, ovisno o volumenu otopine eksperimentalno određivanje (crveno) i matematičkim modelom (plavo).

Učinkovitost detekcije ^{85}Sr Čerenkovljevim zračenjem na koloni određena je eksperimentalno i iznosi $(1,98 \pm 0,197)$ %.

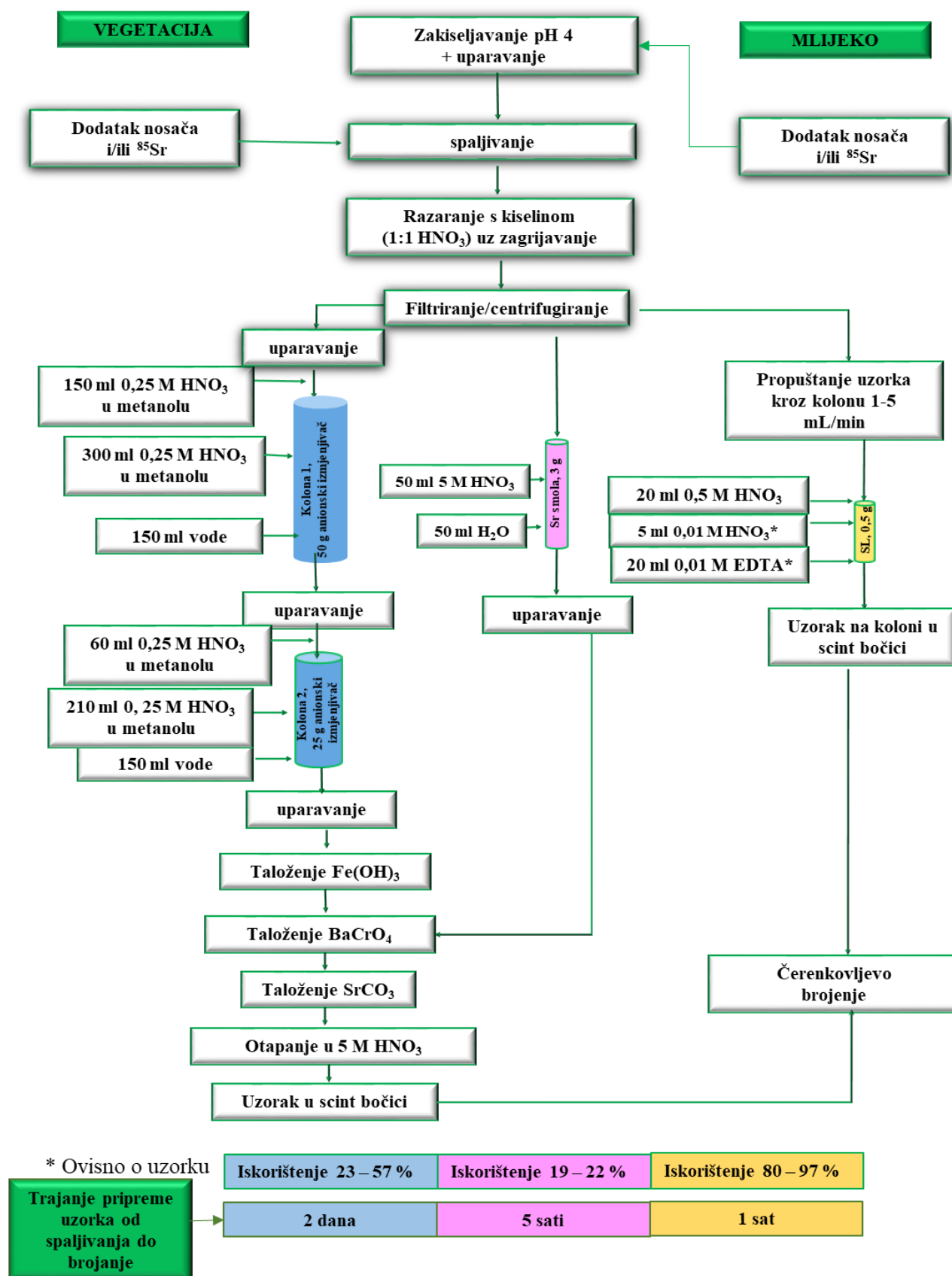
PRILOG E



Slika 90. Shematski prikaz metoda za odjeljivanje stroncija u vodi metodom na anionskom izmjenjivaču (0,25 mol/L HNO₃ u metanolu), Sr smoli i novorazvijene metode određivanja na SuperLig koloni.



Slika 91. Shematski prikaz metoda za odjeljivanje stroncija u uzorcima sedimenta/tla metodom na anionskom izmjenjivaču (0,25 mol/L HNO_3 u metanolu), Sr smoli i novorazvijene metode određivanja na SuperLig koloni.



Slika 92. Shematski prikaz metoda za odjeljivanje stroncija u uzorcima vegetacije/mljeka metodom na anionskom izmjenjivaču (0,25 mol/L HNO₃ u metanolu), Sr smoli i novorazvijene metode određivanja na SuperLig koloni.

PRILOG F

Za simultano određivanje $^{89,90}\text{Sr}$ na SuperLig koloni, modelne otopine pripremljene na način opisan u dodatku, s različitim omjerima aktivnosti $^{89,90}\text{Sr}$ propumpane su kroz kolonu koja je potom uronjena u scintilacijsku bočicu napunjenu s 15 mL vode. Uzorci su brojeni uzastopno tijekom 64 sata. Aktivnost izotopa izračunata je korištenjem sljedećih relacija:

$$A_{T_1} = \varepsilon_1 \cdot f_{11} \cdot A_{^{89}\text{Sr}} + \varepsilon_2 \cdot f_{21} \cdot w_1 \cdot A_{^{90}\text{Y}} \quad (141)$$

$$A_{T_2} = \varepsilon_1 \cdot f_{12} \cdot A_{^{89}\text{Sr}} + \varepsilon_2 \cdot f_{22} \cdot w_2 \cdot A_{^{90}\text{Y}} \quad (142)$$

Aktivnost ^{89}Sr i ^{90}Y se izračuna iz izraza:

$$A_{^{89}\text{Sr}} = \frac{(A_{T_1} - A_B) f_{22} w_2 - (A_{T_2} - A_B) f_{21} w_1}{\varepsilon_1 (f_{11} f_{22} w_2 - f_{12} f_{21} w_1)} \quad (143)$$

$$A_{^{90}\text{Y}} = \frac{(A_{T_2} - A_B) f_{11} - (A_{T_1} - A_B) f_{12}}{\varepsilon_2 (f_{11} f_{22} w_2 - f_{12} f_{21} w_1)} \quad (144)$$

a koncentracija aktivnosti iz izraza:

$$Ac(^{89}\text{Sr}) = \frac{A_{^{89}\text{Sr}}}{R \cdot Q} \cdot e^{-\lambda t} \quad ; \quad Ac(^{90}\text{Sr}) = \frac{A_{^{90}\text{Y}}}{R \cdot Q} \cdot e^{-\lambda t} \quad (145-146)$$

gdje je: A_{T_1} – aktivnost određena na brojaču u vremenu t_1 ,

A_{T_2} – aktivnost određena na brojaču u vremenu t_2 ,

$A_{^{89}\text{Sr}}$ – aktivnost ^{89}Sr ,

$A_{^{90}\text{Y}}$ – aktivnost $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$,

A_B – osnovno zračenje,

ε_1 – efikasnost brojača za ^{89}Sr ,

ε_2 – efikasnost brojača za $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$,

$f_{11} = e^{-\lambda t_1}$ – faktor korekcije zbog raspada ^{89}Sr u vremenu t_1 ,

$f_{12} = e^{-\lambda t_2}$ – faktor korekcije zbog raspada ^{89}Sr u vremenu t_2 ,

$f_{21} = e^{-\lambda t_1}$ – faktor korekcije zbog raspada ^{90}Sr u vremenu t_1 ,

$f_{22} = e^{-\lambda t_2}$ – faktor korekcije zbog raspada ^{90}Sr u vremenu t_2 ,

λ – konstanta radioaktivnog raspada pojedinog izotopa,

w_1 – udio ravnoteže $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vremenu t_1 ,

w_2 – udio ravnoteže $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vremenu t_2 ,

$w = 1 - e^{-\lambda t}$,

t_c – vrijeme brojenja,

R – kemijsko iskorištenje ,
 Q – količina uzorka (kg ili L).

Granice detekcije računane su iz izraza (120)

$$LLD = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{oz}}{\varepsilon t}$$

Ovaj izraz korišten je umjesto izraza iz ISO 11929 zbog toga što izraz ISO 11929[229] je istovjetan kada se mjerna nesigurnost parametara kao što su efikasnost, volumen i iskorištenje ne uzimaju u obzir. Značajnija razlika u granici detekcije nastaje tek kad kombinirana nesigurnost određivanja ovih parametara premaši 10% . Treba napomenuti da se ova dva pristupa principijelno razlikuju iako u praksi ne daju vidljivu razliku u izračunatim granicama detekcije. Jedan se oslanja na apriornu vjerojatnost dok drugi koristi Bayesov teorem[230] i *a posteriori* vjerojatnost.

Za razvoj brze metode određivanja $^{89,90}\text{Sr}$ SL kolona i DGA kolona spojene su u seriju (priprema i izolacija uzoraka opisani su u Prilogu C). Izotopi $^{89,90}\text{Sr}$ su vezani na SL, a ^{90}Y na DGA smolu. Ukoliko su ^{90}Sr i ^{90}Y u radiokemijskoj ravnoteži prije odjeljivanja, aktivnost ^{90}Sr izračunata je preko aktivnosti ^{90}Y na DGA koloni dobivene iz prvog brojenja kolone:

$$A\ ^{90}\text{Sr} = A\ ^{90}\text{Y} = (N - N_b) * f_y / (60 * \varepsilon * V) \quad (147)$$

Pri čemu je:

N – broj registriranih impulsa po minuti na koloni

N_b – broj registriranih impulsa po minuti osnovnog zračenja

$f^{90}\text{Y}$ – faktor korekcije raspada ^{90}Y od odjeljivanja do sredine vremena brojenja

$$f^{90}\text{Y} = e^{(-\ln 2 / 64,04 \text{ h} * t_2)},$$

t_2 = vrijeme proteklo od trenutka odjeljivanja /do sredine vremena brojenja.

U slučaju većih aktivnosti ili duljeg vremena brojenja, potrebno je provesti korekciju raspada ^{90}Y kako je opisano u ISO standardu[231] gdje se u obzir uzima korekcija raspada za cijeli interval brojenja kolone. Dobivena aktivnost se koristi za korekciju registriranih impulsa dobivenih prvim brojenjem SL kolone.

$$A\ (^{89}\text{Sr}) = ((N - N_b - N_Y) * f^{89}\text{Sr}) / (60 * \varepsilon * V) \quad (148)$$

pri čemu je:

$f^{89}\text{Sr}$ – faktor korekcije raspada ^{89}Sr od vremena uzorkovanja do sredine vremena brojenja,

$$f^{89}\text{Sr} = e^{(-\ln(1 - 213,68 \text{ h}) * t_1)},$$

t_1 = vrijeme proteklo od trenutka odjeljivanja do trenutka brojenja.

$$N_Y = f_2^{90Y} * A^{90Y} * 60 * \varepsilon * V \quad (149)$$

f_2^{90Y} je udio ravnoteže $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vremenu t_1 ,

$$f_2^{90Y} = 1 - e^{(-\ln 2 / 64,04 \text{ h} * t_1)}.$$

Aktivnost ^{90}Y izoliranog na DGA koloni ili eluiranog sa SL kolone i čistoća uzorka kontrolirani su uzastopnim brojenjem DGA kolone/frakcije ^{90}Y u intervalu od 64 h. Iz eksperimentalnih podataka linearnom regresijom određena je konstanta raspada ^{90}Y i početna aktivnost u trenutku odjeljivanja (odsječak na osi-y). Ukoliko izračunato vrijeme poluraspada odstupa od teorijskog vremena poluraspada ^{90}Y , $t_{1/2} = 64,04$ h, za više od greške brojenja (u prosjeku 2,5 %), može se zaključiti kako ^{90}Y nije dobro odijeljen.

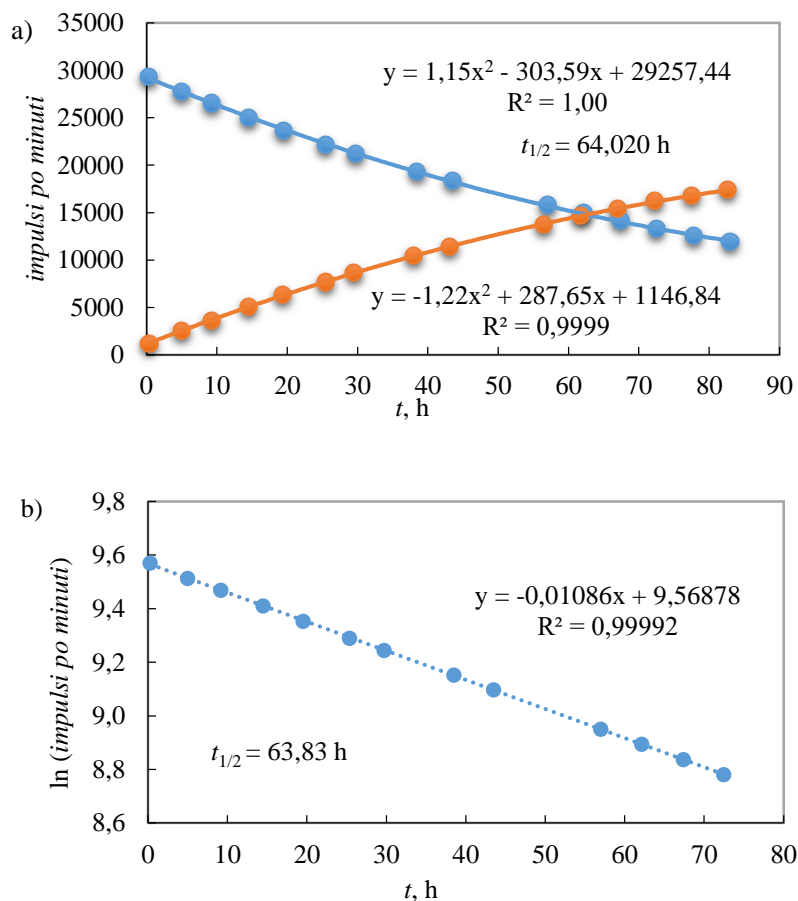
PRILOG G

Tablica 36. Primjer izračuna koncentracija aktivnosti $^{89,90}\text{Sr}$ u uzorku Čerenkovljevim brojenjem na Tri-Carb 3180.

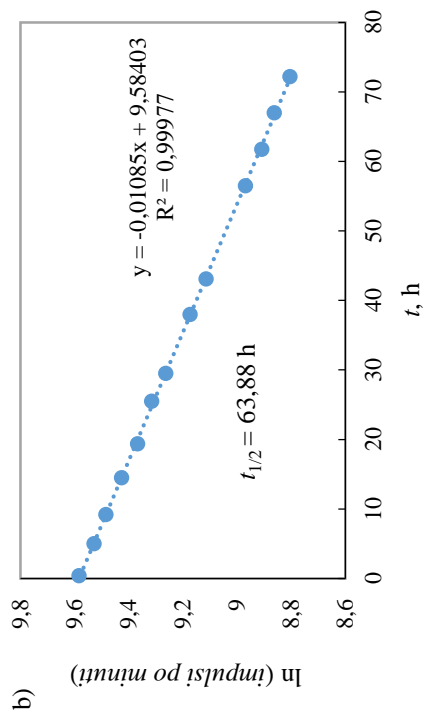
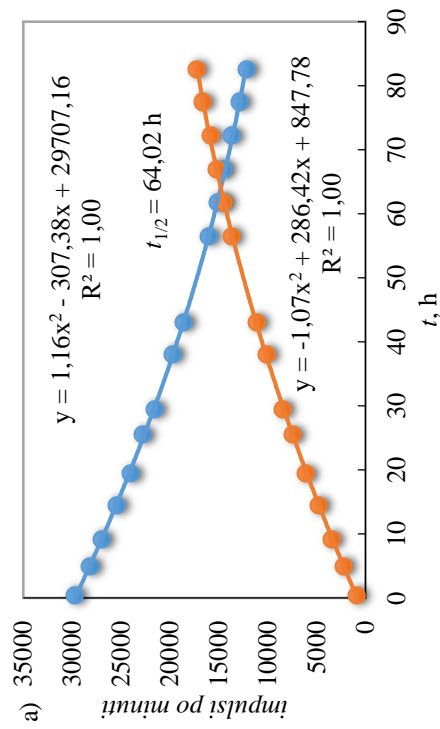
| Uzorak | | Analytics cc 2013 | | | |
|--|-----|-------------------|-----------------|----------------|--------------------------|
| Datum uzorkovanja: | | 29.5.2014. | 327,5 i 29,86Bq | Ref vrijednost | |
| Datum mjerenja: | | 2.9.2014 | | | |
| Vrsta instrumenta: | | Tri-Carb 3180 | 49 | dani | |
| Volumen (L) | | | 0,5 | | |
| Iskorištenje | | | 1 | 20 | |
| Aktivnost T_1 imp/min | | | 1648,57 | 20 | |
| Aktivnost T_2 imp/min | | | 1805,31 | 0 | |
| OZ (imp/min) | | | 2,25 | 0 | |
| Vrijeme brojenja (min) | | | 90 | | |
| Efikasnost ^{89}Sr | | | 0,3251 | E1 | |
| Efikasnost $^{90}\text{Y}(\text{Sr})$ | | | 0,5807 | E2 | |
| Vrijeme 1 (sati) | | | 12 | 9,9316E-01 | |
| Vrijeme 2 (sati) | | | 61 | 9,9997E-01 | |
| Udio rav W_1 | | | 1,2187E-01 | 9,6572E-01 | |
| Udio rav W_2 | | | 4,8349E-01 | 9,9983E-01 | |
| C1(E1) | u1 | 0,0038 | 1,5044E+04 | 3,2679E+03 | 90,83 |
| C2(AT1) | u2 | 4,279888368 | 4,1030E+00 | 3,0836E+02 | 8,57 |
| C3(AT2) | u3 | 4,478727498 | -1,0344E+00 | 2,1462E+01 | 0,60 |
| C4(AB) | u4 | 0,158113883 | -3,0686E+00 | 2,3540E-01 | 0,01 |
| C11(E2) | u11 | 0,0042 | -1,2805E+03 | 2,8925E+01 | 3,27 |
| C12(AT1) | u12 | 4,279888368 | -4,7192E+00 | 4,0795E+02 | 46,17 |
| C13(AT2) | u13 | 4,478727498 | 4,7192E+00 | 4,4673E+02 | 50,56 |
| C14(AB) | u14 | 0,158113883 | 3,2340E-02 | 2,6147E-05 | 0,00 |
| C23(A89) | u23 | 59,98278833 | 2,0000E+00 | 1,4392E+04 | 84,76 |
| C24(V) | u24 | 0,005 | -9,9829E+03 | 2,4914E+03 | 14,67 |
| C25(I) | u25 | 0 | -4,9914E+03 | 0,0000E+00 | 0,00 |
| C26(D) | u26 | 0,001 | -9,7795E+03 | 9,5638E+01 | 0,56 |
| C23(A90) | u23 | 29,72552672 | 2,0000E+00 | 3,5344E+03 | 90,63 |
| C24(V) | u24 | 0,005 | 3,8051E+03 | 3,6197E+02 | 9,28 |
| C25(I) | u25 | 0 | 1,9026E+03 | 0,0000E+00 | 0,00 |
| C26(D) | u26 | 0,001 | -1,9088E+03 | 3,6434E+00 | 0,09 |
| | | | | 1,6979E+04 | D(89) |
| | | | | 3,9000E+03 | D(90) |
| | | | | 3,5979E+03 | 5,1040E-01 |
| | | | | 8,8361E+02 | 9,9674E-01 |
| Aktivnost ^{89}Sr (imp/min) | | | 4,89E+03 | | |
| Mje Nes. ^{89}Sr (imp/min) | | | 6,00E+01 | | |
| Aktivnost ^{90}Sr (imp/min) | | | 9,54E+02 | | |
| Mje Nes. ^{90}Sr (imp/min) | | | 2,97E+01 | | |
| DT(^{89}Sr) (Bq/L) | | | 2,53E-01 | | |
| DL(^{89}Sr) (Bq/L) | | | 5,05E-01 | | |
| DT(^{90}Sr) (Bq/L) | | | 5,73E-01 | | |
| DL(^{90}Sr) (Bq/L) | | | 1,14E+00 | | |
| K. Aktivnosti ^{89}Sr (Bq/mL) | | | 3,19E+02 | 3,19E+05 | (Bq/m ³) |
| Mj. Nes. ^{89}Sr (Bq/mL) | | | 4,25E+00 | 8,51E+03 | (Bq/m ³) k=2 |
| K. Aktivnosti ^{90}Sr (Bq/mL) | | | 3,19E+01 | 3,19E+04 | (Bq/m ³) |
| Mj. Nes. ^{90}Sr (Bq/mL) | | | 1,04E+00 | 2,09E+03 | (Bq/m ³) k=2 |
| Analizirao | | | Datum: | | |
| Pregledao | | | Datum: | | |

PRILOG H

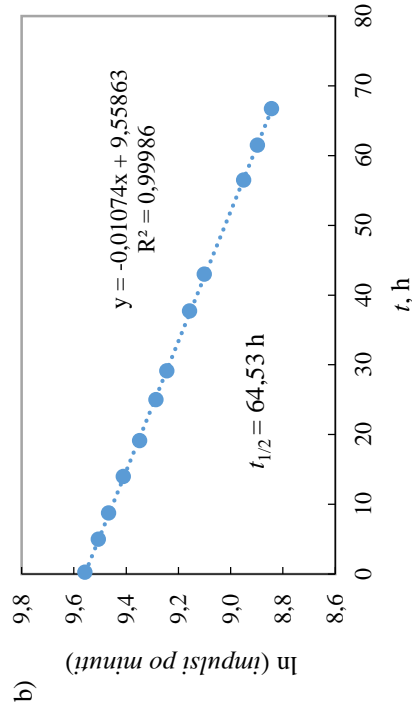
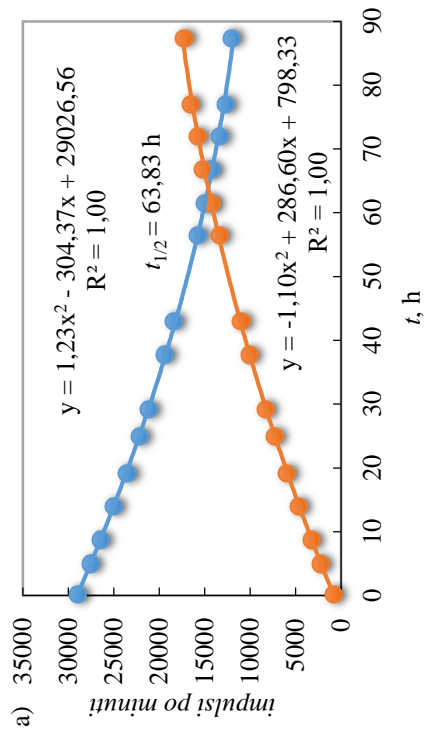
Primjer kontrole čistoće priraslog ^{90}Y na SuperLig koloni i eluiranog sa SuperLig kolone. Kolone punjene različitom količinom SL poslužile su radi određivanja učinkovitosti detekcije ovisno o volumenu kolone, ali i radi određivanja uvjeta eluiranja priraslog ^{90}Y . Prikazani rezultati su povezani s rezultatima u **Tablici 14**.



Slika 93. a) Određivanje prirasta ^{90}Y na SuperLig koloni ($m(\text{SL}) = 0,2$ g) i raspad eluiranog ^{90}Y . B) Kontrola čistoće eluiranog ^{90}Y .



Slika 94. a) Određivanje prirasta ^{90}Y na SuperLig koloni ($m(\text{SL}) = 0,5 \text{ g}$) i raspad eluiranog ^{90}Y . B) Kontrola čistoće eluiranog ^{90}Y .



Slika 95. a) Određivanje prirasta ^{90}Y na SuperLig koloni ($m(\text{SL}) = 0,7 \text{ g}$) i raspad eluiranog ^{90}Y . B) Kontrola čistoće eluiranog ^{90}Y .

Životopis

Ivana Coha [REDACTED] Maturirala je 2004. godine u zagrebačkoj XVI. jezičnoj gimnaziji te upisala Fakultet Prehrambenog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je 2009. godine s radom „*Polifenolni spojevi i antioksidacijski kapacitet kadulje (Salvia officinalis L.) s mediteranskog dijela Republike Hrvatske*“. Početno radno iskustvo stekla je u *Laboratoriju za fizičku kemiju vodenih sustava Instituta Ruđer Bošković* kao stručna suradnica na UKF projektu „*Modeliranje nanočestica metalnih sulfida prisutnih u vodenom okolišu i njihova karakterizacija kombiniranjem voltametrijskih metoda i metoda dinamičkog raspršenja svjetlosti te pretražna elektronska mikroskopija; određivanje sumpornih spojeva u vodenom okolišu*“, pod vodstvom dr. sc. Irene Ciglencečki-Jušić. Od 2011. godine zaposlena je u *Laboratoriju za radioekologiju Instituta Ruđer Bošković* kao stručna suradnica, a od 2017. kao viša stručna suradnica na poslovima koji uključuju rad s radioaktivnim izvorima zračenja te rad unutar sustava upravljanja prema normi HRN EN ISO/IEC 17025. Znanstveni interes usmjeren je na određivanje radioaktivnih izotopa u različitim vrstama uzoraka, optimizaciji i razvoju automatiziranog radiokemijskog postupka za određivanje ^{89,90}Sr; razvoju novih tehnika detekcije za brzo određivanje alfa i beta emitera u kompleksnim uzorcima (iz okoliša) i nuklearnim ispuštima. U sklopu Erasmus+ programa 2015. godine provela je tri mjeseca na Fakultetu nuklearnih znanosti i fizikalnog inženjeringa, Češkog Tehnološkog Sveučilišta u Pragu (*Training in analysis of radionuclides*) u svrhu stručnog usavršavanja. Uspješno je organizirala 12. simpozij Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja s međunarodnim sudjelovanjem (predsjednica organizacijskog odbora) u Varaždinu 2019. godine. Sudjeluje kao suradnik na raznim znanstveno-istraživačkim i gospodarskim projektima. Koaautor je nekoliko znanstvenih radova te je sudjelovala s predavanjima i posterima na znanstvenim skupovima u zemlji i inozemstvu. Ministarstvo unutarnjih poslova 2019. godine potvrđuje ju stručnjakom za zaštitu od ionizirajućeg zračenja za područje praćenja stanja okoliša i okoliša objekta.

POPIS RADOVA

Uredničke knjige

Zbornik radova Dvanaestog simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja / Popić, Jelena; **Coha, Ivana**; Krajcar Bronić, Ines; Knežević Medija, Željka (ur.). Zagreb : HDZZ, 2019 (zbornik).

Izvorni znanstveni i pregledni radovi

1. Stanić, Goran; Nikolov, Jovana; Tucaković, Ivana; Mrđa, Dušan; Todorović, Nataša; Grahek, Željko; **Coha, Ivana**; Vraničar, Andrej. Angle vs. LabSOCS for HPGe efficiency calibration. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 920 (2019) ; 81-87.

2. Grahek, Željko; Dulanská, Silvia; Karanović, Gorana; **Coha, Ivana**; Tucaković, Ivana; Nodilo, Marijana; Mátel, Lubomír. Comparison of different methodologies for the ^{90}Sr determination in environmental samples. // *Journal of Environmental Radioactivity*. 181 (2018); 18-31.
3. **Coha, Ivana**; Neufuss, Soběslav; Grahek, Željko; Mojmir; Nodilo, Marijana; John, Jan. The effect of counting conditions on pure beta emitter determination by Cherenkov counting. // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 310 (2016), 2; 891-903.
4. Grahek, Željko; Breznik, Borut; Stojković, Ivana; **Coha, Ivana**; Nikolov, Jovana; Todorović, Nataša. Measurement of tritium in the Sava and Danube Rivers. // *Journal of environmental radioactivity*. 162-163 (2016) ; 56-67.
5. Marguš, Marija; **Coha, Ivana**; Ciglencečki, Irena. Voltammetric, dynamic light scattering (DLS) and electrophoretic mobility characterization of FeS nanoparticles (NPs) in different electrolyte solutions. // *Journal of solid state electrochemistry*. 20 (2016) , 11; 2981-2980.
6. Bura-Nakić, Elvira; Marguš, Marija; Jurašin, Darija; **Milanović (Coha), Ivana**; Ciglencečki, Irena. Chronoamperometric study of elemental sulphur (S) nanoparticles (NPs) in NaCl water solution: new methodology for S NPs sizing and detection. // *Geochemical transactions*. 16 (2015) ; 1-1-1-9.
7. **Milanović (Coha), Ivana**; Grahek, Željko. Semi-automated Procedure for the Determination of $^{89,90}\text{Sr}$ in Environmental Samples by Cherenkov Counting. // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 303 (2015) , 2; 1453-1457.
8. Selmani, Atiđa; **Coha, Ivana**; Magdić, Katja; Čolović, Božana; Jokanović, Vukoman; Šegota, Suzana; Gajović, Srećko; Gajović, Andreja; Jurašin, Darija; Dutour Sikirić, Maja. Multiscale study of the cationic surfactants influence on amorphous calcium phosphate precipitation. // *Crystal engineering communication*. 17 (2015) ; 8529-8548.
9. Bura-Nakić, Elvira; Marguš, Marija; **Milanović (Coha), Ivana**; Jurašin, Darija; Ciglencečki-Jušić, Irena. The development of electrochemical methods for determining nanoparticles in the environment. Part II: chronoamperometric study of FeS in sodium chloride solutions. // *Environmental chemistry*. 11 (2013) , 2; 187-195.
10. Grahek, Željko; **Milanović (Coha), Ivana**; Nodilo, Marijana; Rožmarić, Martina. Sequential separation of Fe and Sr from liquid samples by using Sr resin and rapid determination of ^{55}Fe and $^{89,90}\text{Sr}$. // *Applied radiation and isotopes*. 81 (2013) ; 42-48.
11. **Milanović (Coha), Ivana**; Krznarić, Damir; Bura-Nakić, Elvira; Ciglencečki, Irena. Deposition and dissolution of metal sulfide layers at a Hg electrode surface in seawater electrolyte conditions. // *Environmental chemistry*. 11 (2013), 2; 167-175.

12. Ciglencečki, Irena; Marguš, Marija; Bura-Nakić, Elvira; **Milanović (Coha), Ivana**. Electroanalytical methods in characterization of sulfur species in aqueous environment. // Journal of Electrochemical Science and Engineering. 4 (2014); 155-163.

Radovi u zbornicima skupova

1. **Coha, Ivana**; Karanović, Gorana; Grahek Željko. Čerenkovljev efekt u određivanju ^{89,90}Sr // Proceedings of XXX Symposium RPSSM. Beograd: Institut za nuklearne nauke Vinča, 2019. 337-343 (predavanje, objavljeni rad, znanstveni).
2. **Coha, Ivana**; Smičiklas, Ivana; Grahek, Željko; Šljivić Ivanović, Marija; Jović, Mihajlo. Novi materijali za separaciju radioaktivnog stroncijuma iz morske vode // Proceedings of XXX Symposium RPSSM. Beograd: Institut za nuklearne nauke Vinča, 2019. 330-336 (poster, objavljeni rad, znanstveni).
3. Ivković, Martina; Nodilo, Marijana; Grahek, Željko; **Coha, Ivana**. Optimizacija detekcije radioaktivnog stroncija Čerenkovljevim brojenjem // Zbornik radova 12. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. 336-341.
4. Karanović, Gorana; **Coha, Ivana**; Tucaković, Ivana; Volčanšek, Aleš; Breznik, Borut; Grahek, Željko. Retrospektivni prikaz radioaktivnosti tekućih efluenta in Nuklearne elektrane Krško // Zbornik radova 12. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. 251-256.
5. Poje Sovilj, Marina; Nikolov, Jovana; **Coha, Ivana**; Pavlačić, Ana; Tucaković, Ivana; Todorović, Nataša; Radolić, Vanja. Interkomparacija metoda mjerenja radona u vodi // Zbornik radova 12. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. 301-306.
6. Smičiklas, Ivana; Nodilo, Marijana; **Coha, Ivana**; Jović, Mihajlo; Šljivić-Ivanović, Marija; Tucaković, Ivana; Grahek, Željko. Removal/preconcentration of Cs and Pb ions by natural clinoptilolite and synthetic Zeolite 4A // Zbornik radova 12. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja. 326-330. (predavanje)
7. Nodilo, Marijana; **Coha, Ivana**; Karanović, Gorana. Primjena teorijskog modela linearne kromatografije u određivanju čistih beta emitera // Zbornik radova desetog Simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja / Petrinec, Branko ; Bituh, Tomislav ; Milić, Mirta ; Kopjar, Nevenka (ur.). Zagreb : HDZZ - Hrvatsko društvo za zaštitu od zračenja, 2015. 366-371.
8. **Milanović (Coha), Ivana**; Nodilo, Marijana; Grahek, Željko. Metodologija i interpretacija rezultata određivanja ukupne alfa i beta aktivnosti u tekućim uzorcima // Zbornik radova 9. simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja / Knežević, Željka ; Majer, Marija; Krajcar Bronić, Ines (ur.). Zagreb : HDZZ - CRPA, 2013. 483-488 (predavanje).

Sažeci u zbornicima skupova

1. **Coha, Ivana**; Smičiklas, Ivana; Nodilo, Marijana; Tucaković, Ivana; Ivković, Martina; Grahek, Željko. Novel approach for strontium preconcentration from seawater // Book of Abstracts - RANC - 2nd International Conference on Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 115-115 (predavanje).
2. **Coha Ivana**; Dulanská Silvia; Grahek Željko; Štofaničková Michaela; Tucaković Ivana. Synergy of sequential injection analysis and molecular recognition technology for low-level ⁹⁰Sr activity determination // Czech Chemical Society Symposium Series Symposium Series RadChem 18. 2018. 121-121. (predavanje).
3. Tucaković Ivana; **Coha Ivana**; Grahek Željko. Combination of an automated isolation method and gamma spectrometry for determination of Fe-55 in complex samples // Czech Chemical Society Symposium Series 2 RadChem 18. 2018. 170-170.
4. Ciglencečki, Irena; Marguš, Marija; **Milanović (Coha), Ivana**; Lovrić, Mario; Krznarić, Damir. Electroanalytical methods in characterization of metal sulphide nanoparticles in water environment //1-1.
5. Grahek, Željko; **Coha, Ivana**. An Analytical Solution of Non--linear Equation of Chromatography and Its Application in Determination of Radioactive Strontium. // Tenth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry.
6. **Coha, Ivana**; Grahek, Željko. On Column Cherenkov Detection of Sr-89,90. // Tenth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry. 2015. 35-35.
7. Karanović, Gorana; **Milanović (Coha) Ivana**; Grahek Željko. Simultaneous use of anion exchanger and Sr resin for efficient strontium isolation from complex matrices // 4th International Nuclear Chemistry Congress / Vasconcellos, Marina B. A. (ur.). Sao Paulo, 2014. 182.
8. **Milanović (Coha), Ivana**; Grahek, Željko. Semi-automated Procedure for Rapid Determination of ⁹⁰Sr in Water Samples by Cherenkov Counting // 17th Radiochemical Conference - Booklet of Abstracts. 2014.
9. **Milanović (Coha), Ivana**; Grahek Željko. Semi-automated procedure for the determination of ^{89,90}Sr in environmental samples by Cherenkov counting // APSORC'13 - 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry. 2013. (predavanje)
10. Nodilo, Marijana; **Milanović (Coha), Ivana**; Grahek, Željko. Determination of ⁵⁵Fe and ^{89,90}Sr in liquid samples using Sr and/or Pb resins for the mutual separation of Fe and Sr // 5th

Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry APSORC 13 Book of Abstracts. 2013. 23-ENP-01.

11. Ciglencečki, Irena; Bura-Nakić, Elvira; Marguš, Marija; **Milanović (Coha), Ivana**; Batina, Nikola; Avalos-Perez, Angelica; Krznarić, Damir. Nanoparticles in aqueous environment: electrochemical, nanogravimetric, STM, AFM and DLS studies // .

12. Marguš, Marija; **Milanović (Coha), Ivana**; Batina, Nikola; Bura-Nakić, Elvira; Ciglencečki, Irena. Electrochemical and STM studies of FeS nanoparticles in NaCl model solutions // Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe : Program and Book of Abstracts / Ungureanu, Eleonora M. (ur.). Bucharest : Romanian Chemical Society, 2012. 71-71.

13. Dragović-Uzelac, Verica; **Milanović (Coha), Ivana**; Elez, Ivona; Jukić, Marijana; Levaj, Branka; Halambek, Jasna. Comparative study of polyphenols and antioxidant capacity of sage (*Salvia officinalis* L.) from Mediterranean part of Croatia // IUFOST 2010 15th World Congress of Food Science and Technology / Robertson, Gordon ; Lupien, John (ur.). IUFOST, 2010.

14. Elez, Ivona; Dragović-Uzelac, Verica; **Milanović (Coha), Ivana**; Jukić, Marijana; Levaj, Branka; Halambek, Jasna. Microwave Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Sage (*Salvia officinalis* L.) // IUFOST 2010 15th World Congress of Food Science and Technology / Robertson, Gordon ; Lupien, John (ur.). IUFOST, 2010.