

# Kromatografska separacija stroncija i olova iz kompleksnih uzoraka praćena izotopskom analizom

---

Šuša, Maja

Master's thesis / Diplomski rad

2016

*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:149:731834>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Maja Šuša**

**DIPLOMSKI RAD**

**Zagreb, rujan 2016.**

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU**

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

**SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ**

**Maja Šuša**

**Kromatografska separacija stroncija i olova iz  
kompleksnih uzoraka praćena izotopskom analizom**

**DIPLOMSKI RAD**

**Voditelj rada:** izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger  
**Članovi ispitnog povjerenstva:** izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger  
dr. sc. Željko Grahek, znan. suradnik  
izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

**Zagreb, rujan 2016.**

Ovaj rad je izrađen u Laboratoriju za radioekologiju, Zavod za istraživanje mora i okoliša, Instituta Ruđera Boškovića u Zagrebu, akademske godine 2015./2016.



*Rad je izrađen pod vodstvom dr. sc. Željka Graheka, i u Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Danijele Ašperger.*

*Zahvaljujem se svim djelatnicima Laboratorija za radioekologiju koji su mi olakšali izradu diplomskog rada, davali savjete i upute pri radu u laboratoriju, a prije svega veliko hvala dipl. inž. Gorani Karanović na neizmjernej pomoći u svim fazama izvedbe eksperimenata. Također se zahvaljujem i dr. sc. Željku Graheku na korisnim literaturnim izvorima za pisanje rada, vremenu uloženom u eksperimentalni dio tijekom rada s radioaktivnim uzorcima i brojnim teorijskim objašnjenjima tijekom rada.*

*Zahvaljujem i bližnjima na strpljenju koje je bilo potrebno da dočekaju završetak mog studija.*

*Nadam se da će ovaj rad, ili bilo koji njegov dio, biti koristan za buduća slična istraživanja na području kemije.*

*Maja Šuša*

# SAŽETAK

## **Kromatografska separacija stroncija i olova iz kompleksnih uzoraka praćena izotopskom analizom**

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti kromatografske izolacije stroncija i olova iz kompleksnih smjesa pomoću izmjenjivaču Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I koji je uveden kao zamjena za Amberlite CG-400. Ispitivan je utjecaj sastava otopine na vezanje kationa, polarnosti alkohola, koncentracije dušične i klorovodične kiseline te udio vode u otopinama. Određena je krivulja prodora i eluiranja stroncija i olova na kolonama punjenim izmjenjivačima Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I te je krivulja prodora uspoređena s teorijskom krivuljom. Kreiran je postupak izolacije olova i stroncija od kalcija i ostalih elemenata u modelnog uzorku. Koncentracije svih kationa određenu su atomskom apsorpcijskom spektrometrijom a aktivnost izotopa gama spektrometrijom.

**Ključne riječi:** olovo, stroncij, kromatografija, Amberlite CG 400, Serdolite CG 400 I, izotopi, koeficijent raspodjele, AAS, gama spektrometrija

## ABSTRACT

### Chromatographic separation of strontium and lead from complex samples followed by isotopic analysis

The intention of this work is to examine the possibilities of chromatographic isolation of strontium and lead from a complex mixture by using exchanger Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I which was introduced as a replacement for the Amberlite CG-400. Influence of solution composition on the binding of cations, the polarity of the alcohol, the concentration of nitric and hydrochloric acid and water content of the solutions are also determined. Curve of penetration and elution curve of lead and strontium are done on column of Amberlite CG-400 and Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I and the curve of penetration is compared with the theoretical curve. A procedure of isolation lead and strontium from calcium and other elements on model sample is created. The concentrations of cations were measured by means of specific atomic absorption spectrometry and activity of isotopes by gamma spectrometry.

**Key words:** lead, strontium, chromatography, Amberlite CG 400, Serdolite CG 400 I, isotopes, distribution coefficient, AAS, gamma spectrometry

# Sadržaj

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>3</b>
2.1. Stroncij .....	4
2.2. Olovo .....	6
2.3. Izotopi .....	8
2.4. Kromatografija .....	9
2.4.1. Općenito o kromatografiji .....	9
2.4.2. Ionsko-izmjenjivačka kromatografija .....	14
2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija .....	18
2.6. Gama spektrometrija .....	22
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>25</b>
3.1. Materijali .....	26
3.1.1. Anionski izmjenjivači .....	26
3.1.2. Standardne otopine .....	26
3.1.3. Alkoholi, kiseline i ostale kemikalije .....	27
3.1.4. Morska voda .....	27
3.2. Instrumenti .....	28
3.2.1. Analitička vaga .....	28
3.2.2. Atomska apsorpcijski/emisijski spektrometar .....	28
3.2.3. Gama spektrometar .....	29
3.3. Metode rada .....	30
3.3.1. Određivanje koeficijenta raspodjele .....	30
3.3.2. Pripremanje kolone punjene anionskim izmjenjivačem Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I .....	31
3.3.3. Određivanje krivulje prodora stroncija .....	31
3.3.4. Određivanje krivulje eluiranja stroncija .....	31
3.3.5. Odjeljivanje kalcija, stroncija, olova i rubidija na modelnom uzorku .....	32
3.3.6. Taloženje kationa iz uzorka morske vode .....	32
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>33</b>
4.1. Određivanje koeficijenta raspodjele .....	34
4.2. Kromatografsko odjeljivanje stroncija i olova .....	39
4.3. Koncentriranje Sr i Pb iz uzorka morske vode .....	44



<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>46</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>48</b>
<b>7. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>51</b>

## **1. UVOD**

Metodologija određivanja radioizotopa je specifična jer ovisi o nuklearnim i kemijskim svojstvima (vrsta raspada, vrsta emitiranih čestica, energija emitiranih čestica) radionuklida. Ta specifičnost se najlakše vidi kroz razliku u određivanju gama emitera te čistih alfa i beta emitera. Gama emiter je zbog karakteristika gama zraka koje su monoenergijske i visoke prodornosti, moguće direktno odrediti u uzorku (bez prethodne obrade) metodom gama spektrometrije dok je za određivanje alfa i beta emitera, zbog svojstava emitiranih čestica (masa i naboj, kratak domet, kontinuirana raspodjela energija beta čestica), nužna kemijska izolacija i međusobno odjeljivanje ciljanih nuklida iz uzorka prije detekcije.

Neki od radioaktivnih izotopa olova i stroncija te njihovih potomaka spadaju u tako zvane čiste alfa i beta emitere te je za njihovo kvantitativno određivanje potrebna kemijska izolacija iz uzorka. U literaturi je opisan niz metoda za njihovu izolaciju iz najrazličitijih vrsta uzoraka. Karakteristika većine metoda je ta da se sastoje od složenih i dugotrajnih postupaka kemijske izolacije. Zbog toga razvoj novih metoda teži prema uvođenju novih postupaka kontinuiranog selektivnog odjeljivanja ciljanih radionuklida u jednom stupnju s jedne strane te postupaka detekcije za brzo kvantitativno određivanje s druge strane.

Za izolaciju i odjeljivanje sintetizirane su specifične ekstrakcijske kromatografske smole koje u kombinaciji s pogodnim otopinama omogućavaju kontinuirano selektivno odjeljivanje radionuklida. Te smole sastoje se od inertnog polimernog nosača impregniranog s ekstrakcijskim sredstvom o kojem ovisi specifičnost i selektivnost. Karakteristika je tih smola da vremenom gube kapacitet a samim time i sposobnost kvantitativnog vezanja ciljanih elementa. Uz to vrlo su skupe s obzirom da postoji samo jedan proizvođač koji je patentno zaštitio tehnologiju pripreme. S druge strane zbog niske cijene i kemijske stabilnosti anionski izmjenjivači mogu biti alternativa skupim ekstrakcijskim smolama jer za razliku od njih višestrukom upotrebom ne gube kapacitet. Ako se izmjenjivači koriste na klasičan način zbog ograničenog kapaciteta nisu pogodni za izolaciju iz kompleksnih uzoraka. Međutim ukoliko se koriste tako da ionska izmjena nije mehanizam na kojem se temelji vezanje upotreba im se može proširiti i na vrlo kompleksne uzorke.

Naime u literaturi je opisan način u kojem se stroncij i olovo mogu kromatografski odjeliti od niza elemenata pomoću izmjenjivača Amberlite CG-400 u  $\text{NO}_3^-$  obliku iz alkoholnih otopina dušične i klorovodične kiseline. Amberlite CG-400 je na tržištu nedavno zamijenjen sa izmjenjivačem Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I. O novom izmjenjivaču ne postoje podaci o mogućnosti njegove primjene u izolaciji olova i stroncija na prethodno spomenuti način. Stoga je svrha ovog rada ispitati karakteristike ovog izmjenjivača te ga usporediti s ponašanjem izmjenjivača Amberlite CG-400. S obzirom da je način izolacije spomenutih elementa na Amberlitu CG-400 dobro definiran cilj rada je da se usporedbom karakteristika utvrdi pogodnost izmjenjivača Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I kao zamjene za Amberlit CG-400 u metodama određivanja radioaktivnih izotopa olova i stroncija.

## **2.TEORIJSKI DIO**

## 2.1. Stroncij

Stroncij je mekani, srebrno-sivi metal, član druge grupe periodnog sustava elemenata, poznate i kao grupa alkalijskih elemenata ili metala. Metal u komadu donekle je zaštićen oksidnom prevlakom, ali ga ipak treba pohranjivati pod parafinom. Metal gori na zraku ako je potpaljen, a reagira i s vodom.

U prirodi se javlja u obliku četiri stabilna izotopa.  $^{88}\text{Sr}$  Stroncij je prevladavajući oblik, koji sadrži 83 % prirodnog stroncija. Ostala tri izotopa dolaze s manjim udjelima, a to su  $^{84}\text{Sr}$  (0,6 %),  $^{86}\text{Sr}$  (9,9 %) i  $^{87}\text{Sr}$  (7,0 %). Stroncij u prirodi možemo naći u sastavu stijena kao celestit ( $\text{SrSO}_4$ ) i stroncijanit ( $\text{SrCO}_3$ ), s udjelom od 0,025 % čine sastav Zemljine kore.

Postoji 16 vrsta radioaktivnih izotopa stroncija, no samo  $^{90}\text{Sr}$  ima dugo vrijeme poluraspada od 29 godina. Vrijeme raspada svih ostalih radionuklida stroncija je manje od 65 dana.  $^{90}\text{Sr}$  se raspada na  $^{90}\text{Y}$  emitiranjem beta zračenja, a  $^{90}\text{Y}$  se raspada na  $^{90}\text{Zr}$  emitiranjem jakog beta zračenja, a poluvrijeme tog raspada je samo 64 sata.

Izotop  $^{90}\text{Sr}$  nastaje nuklearnom fisijom iz atoma i plutonija koji se asimetrično raspada na dva veća fragmenta s masenim brojem 90 i 140 i dva ili tri neutrona pri čemu je fisijski prinos  $^{90}\text{Sr}$  oko 6 %. Dakle, na 100 fisija nastaje 6 atoma  $^{90}\text{Sr}$ . Stoga  $^{90}\text{Sr}$  u velikim količinama zaostaje u iskorištenom nuklearnom gorivu odnosno sastavni je dio visokoradioaktivnog otpada koji nastaje pri reprocessingu tj. obrađivanju iskorištenog nuklearnog goriva, te je njegova prisutnost određena u radioaktivnim nuklearnim spremnicima kao i u gorivu od biljaka koje se prerađuje.

Stroncij se upotrebljava za mnoštvo znanstvenih i komercijalnih svrha. Koristi se u određenim optičkim materijalima, gorenjem stroncija nastaje crvena boja koja se upotrebljava u pirotehnici za proizvodnju vatrometa (*Slika 1.*) ili signalnog plamena. Stroncij se također upotrebljava kao eliminator kisika u električnim cijevima i za proizvodnju obojenih televizijskih cijevi.  $^{90}\text{Sr}$  je korišten kao izotopski izvor energije u raznim državnim istraživanjima uključujući onima za istraživanje novih pomoćnih sustava za nuklearnu energiju koja bi služila za napajanje vremenskih postaja, navigacijskih plutača i satelita. [1]



*Slika 1. Crvena boja vatrometa nastala iz stroncijevih soli*

$^{90}\text{Sr}$  je prisutan u površinskom sloju tla diljem svijeta kao posljedica testiranja nuklearnog oružja. Prosječna koncentracija  $^{90}\text{Sr}$  u tlu iznosi oko 0,1 pCi/g.  $^{90}\text{Sr}$  je relativno mobilan i može se kretati prema nižim slojevima tla sve do podzemnih voda. Stroncij se selektivno veže za čestice tla tako da je njegova količina u pješčanom tlu do 15 puta veća nego u intersticijskih voda, a omjeri koncentracija u glinenom tlu su i do 100 puta veći. [2] Najveće koncentracije  $^{90}\text{Sr}$  nalaze se u područjima koja sadržavaju otpad od prerade ozračenog goriva. Maksimalni stupanj onečišćenja je ustanovila Agencija za zaštitu okoliša (EPA) za  $^{90}\text{Sr}$  koji se nalazio u vodi za piće u koncentraciji od 0,3 Bq/L. Znatno više koncentracije su izmjerene u kontaminiranim podzemnim vodama u Hanfordu, ali te podzemne vode se ne koriste kao vode za piće. Sadržaj stroncija u hrani je promjenjiv, od vrlo niske razine, npr. u kukuruzu (tek 0,4 ppm) i naranči (0,5 ppm), do visoke, npr. u kupusu (45 ppm), luku (50 ppm) i zelenoj salati (74 ppm) (sve razine u suhoj tvari). Ustanovljeno je da se stroncij-90 nakuplja u biljkama poput graha, ali ne i u žitaricama. Obično nije važno da li smo u prehrani unijeli nešto stroncija (oko 2 miligrama dnevno) ali je važno radi li se o radioaktivnom izotopu, stronciju-90.

Stroncij se može unijeti u tijelo putem hrane, vode ili udisanjem zraka. Primarni izvor stroncija koji se nalazi u ljudskom tijelu je apsorbiran iz hrane ili vode gastrointestinalnim putem. Prosječno 30- 40 % koji se probavi završi u krvotoku. Apsorpcija je veća (oko 60 %) kod djece u prvoj godini života. Odrasli koji u organizam unose niže koncentracije kalcija mogu povećati intestinalnu apsorpciju stroncija na visoke koncentracije zbog toga što tijelo stroncij prepoznaje kao zamjenu za kalcij. Stroncij i kalcij se u organizmu slično ponašaju, njihov odnos nije homeostatički kontroliran. 15 % stroncija koji uđe u krvotok se deponira u kostima, ostatak odlazi u mekana tkiva (uglavnom bubrege) i plazmu izvanstanične tekućine te se izlučuje putem urina. Biološki poluživot stroncija koji zaostaje u ljudskom tijelu je 30 godina.

Stroncij je opasan za zdravlje samo ako se unese u organizam. Izloženost gama zrakama stroncija nije glavna briga jer se on raspada na itrij-90 pri čemu emitira samo manju količinu zračenja. Najveći problem je stroncij koji se veže na kosti i to ga čini jednim od najštetnijih produkata radioaktivnog onečišćenja. Inženjerski odred na Manhattenu je u Drugom svjetskom ratu uz razvoj atomske bombe istraživao i zdravstvene posljedice koje su povezane

sa  $^{90}\text{Sr}$  i utvrdili su da je došlo do pojave tumora kosti i krvnih stanica koje formiraju organe. Ovi tumori su povezani sa česticama koje nastaju beta raspadom stroncija-90 i itrija-90. [3]

Najveći rizik za dobivanje tumora je povezan s visoko-energetskim beta česticama koje emitira itrij-90. Koeficijent rizika je niži za inhaliranje, no probava je najčešći put ulaska onečišćenja u organizam i krvotok. Slično kao i za ostale radionuklide, koeficijent rizika za vodu iz slavine iznosi 80 % prehranbenog načina trovanja. [4]

## 2.2.Olovo

Olovo je metalni, lako savitljivi, kovan, srebrno-sivi metal bez sjaja, a član je 14.-e skupine elemenata u periodnom sustavu elemenata. Oksidira u vlažnom zraku, ali je otporan na kisik i vodu. Otapa se u dušičnoj i octenoj kiselini.

Olovo ima četiri prirodna izotopa: olovo-208, koje zauzima 52,5 %, olovo-206 (24 %), olovo-207 (22 %) i olovo-204 (samo 1,5 %). Niti jedan nije radioaktivan, mada je bilo tvrdnji da su možda radioaktivni, ali s toliko dugim životom da se raspad olovne jezgre nikada nije mogao zamjetiti. Prva tri izotopa krajnji su proizvodi nuklearnih raspada elemenata s višim atomskim brojem, odnosno uranija (koji završava s olovom-206), aktinija (koji se pretvara u olovo-207) i torija (koji postaje olovo-206). Uspoređujući odnos tih izotopa olova u stijenama moguće je odrediti njihovu starost. Poznati način određivanja starosti je mjerenje odnosa količine uranija prema olovu.

Dvije tvari u prirodi osiguravaju da najveći dio olova na planetu ostaje neaktivan; to su sumpor i fosfor. Sumpor (kao sulfid,  $\text{S}^{2-}$ ) i fosfor ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) stvaraju spojeve s olovom koji su izuzetno netopivi.

Biljkama neće ometati rast ni prilično velika količina olova u tlu, čak i 500 ppm. Moguće je da manja količina pomaže rast biljaka, iako ne izgleda da je olovo esencijalno za bilo koji oblik života. Razina olova u nekim tlima gradskih vrtova u industrijski razvijenim zemljama tijekom 250 godina doseže 1500 ppm, a više od 20 000 ppm pokraj starih rudnika olova (obje vrijednosti za suhu tvar). Tako visoke razine predstavljaju opasnost pretežito samo za mikroorganizme, koji su bitni za biološku aktivnost tla. Određena tla uglavnom su zaštićena primjenom fosfatnih goriva, koji tvore netopive olovne fosfate, a u neobrađenom tlu neki mikroorganizmi stvorit će sulfide koji će također učiniti olovo neaktivnim.

Olovo u sedimentima jezera čuva zapis o onečišćenju okoliša na Zemlji kroz povijest, a isto je zapisano i u snijegu na Grenlandu. U slojevima koji prikazuju vrijeme prije početka kopanja olova u rudnicima i upotrebe olova ima malo olova (0,5 ppt), koji dolazi iz prašine u zraku. Međutim u rimsko doba razina se povećala na 2 ppt (utvrđeno je da su Rimljani talili oko 80 000 tona olova godišnje).

Analiza olova u treseštima u švicarskim planinama pomogla je Williamu Shotyku sa Sveučilišta u Bernu da izradi atmosferski profil olova koji počinje prije 14 500 godina. On nije mjerio samo količinu olova u raznim slojevima već i odnos dvaju izotopa: olovo-206 i olovo-207. Prema njegovim rezultatima, u Europi je poljodjelstvo počelo oko 4000-te godine p.n.e. krčenjem šuma i obrađivanjem tla, što je povećalo količinu prašine u zraku, koja je nosila i olovo. Oko 1000.-te godine p.n.e. odnos izotopa se promijenio, pa se količina olova-207 povećala više od količine olova-206: to se dogodilo kada je počelo kopanje olova iz rudnika, vjerojatno u doba Feničana. To se još više povećalo u devetnaestom stoljeću kada je počelo kopanje u Australiji, jer tamo ima više olova-207.

Thomas Midgley je 1921. godine utvrdio da se dodavanjem tetraetilolova u benzin povećava njegova učinkovitost, a do 1960.-ih godina svi su automobili koristili benzin s dodatkom olova. Odrazilo se to i na količinu olova na snijegu na Arktiku koja je do kasnih 1970.-ih godina dosegla vrhunac od 300 ppt, no od tada se koncentracija smanjuje.

U poznatom izvještaju iz 1979. godine tvrdi se da se smanjenje inteligencije i gubitak koncentracije kod gradske djece može pripisati onečišćenju okoliša olovom. Ta su djeca izložena ispušnim plinovima od benzina koji sadrži olovo iz prometnih vozila i u bojama s olovom u starijim zgradama. U SAD-u se gradskoj djeci prije polaska u školu obavezno krv testira na olovo. 1993. godine izmjerena je količina olova u krvi u više od 400 000 djece u državi New York i kod 5 % je ustanovljena zabrinjujuća visoka razina. Međutim, državne organizacije za okoliš nisu mogle potvrditi teoriju da olovo smanjuje inteligenciju, a sada je prihvaćeno da je opasnost bila preuveličana.

Nešto olova ulazi u hranidbeni lanac, jer u svim biljkama ima olova, mada u vrlo maloj količini. U povrću olova ima u malim količinama, na primjer u krastavcima 24 ppb (u svježim), u mladom kukuruзу ima 22 ppb, u kupusu ima 16 ppb, u rajčici 2 ppb i jabukama samo 1 ppb. Većina olova prolazi kroz tijelo neprobavljeno. Od prosječnog dnevnog unosa, koji je oko 0,1 miligram. Unos olova s hranom zavisi o više čimbenika a najviše potječe iz pića. Topivo olovo može se izlučiti iz starih olovnih cijevi (*Slika 2.*), loše glaziranog glinenog posuđa i boca od olovnog kristala. [5]



*Slika 2. Stare olovne cijevi za dovod vode za piće u domaćinstva*



1995. godine Svjetska zdravstvena organizacija snizila je preporučenu najvišu razinu olova u vodi za piće s 50 ppb na 10 ppb, s preporukom da zemlje to moraju postići do 2010. godine. Međutim, u Velikoj Britaniji još uvijek ima domaćinstava sa starim olovim cijevima u područjima s mekom vodom, gdje je količina olova u vodi za piće iznad ograničenja propisanog od Svjetske zdravstvene organizacije.

Olovo nema biološku funkciju. Ono je otrov koji se nakuplja, nekada je izazivalo česta profesionalna oboljenja, ali sada je nadzor mnogo stroži. Simptomi blagog trovanja olovom su glavobolja, bolovi u želucu i zatvor, koji se lako mogu previdjeti i pripisati drugim uzrocima. Mala količina olovnih spojeva neće ubiti, ali mnogo je podmuklija neprimjetna apsorpcija tijekom duljeg vremena. Ako olovo prodire u tijelo dulje vrijeme prirodna obrana tijela pokušava ga ukloniti tako da ga spremi u kosti u obliku olovnog fosfata. [6]

### 2.3. Izotopi

Izotopi su atomi istog kemijskog elementa koji imaju isti broj protona (P) i elektrona (E), a različit broj neutrona (N), zbog čega imaju ista kemijska svojstva, a različiti atomski ili nukleonski broj (A).

Izotopi mogu biti:

- stabilni;
- nestabilni (radionuklidi ili radioizotopi).

Stabilnost, odnosno nestabilnost jezgre uvjetovana je omjerom protona i neutrona. Ako je omjer optimalan, jezgra je stabilna. Na primjer, jezgra s 2 protona i 2 neutrona je stabilna jezgra. Pošto se protoni međusobno odbijaju dodaju se neutroni za ravnotežu. Vjerojatnost da će se neka nestabilna jezgra raspasti ovisi o prirodi te jezgre. Ako se promatra  $N$  istovrsnih nestabilnih jezgara, može se uočiti da je broj raspada u jedinici vremena proporcionalan broju jezgara  $N$ :

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (1)$$

Konstanta radioaktivnog raspada  $\lambda$  je karakteristična za svaku vrstu nestabilnih jezgara, a predstavlja dio ukupne količine radioaktivnih atoma koji se raspadne u jedinici vremena. Ona određuje vrijeme poluraspada, koje se izražava u jedinicama  $s^{-1}$ .

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

Zakon radioaktivnog raspada glasi:

$$N = N_0 * \exp(-\lambda t) \quad (3)$$

dok se aktivnost uzorka definira kao broj raspada u jedinici vremena:

$$A_t = A_0 * \exp(-\lambda t) \quad (4)$$

gdje je  $A_0 = \lambda * N_0$  tzv. početna aktivnost uzorka. [7]

Nestabilni izotopi, odnosno radioaktivni izotopi ili radionuklidi su atomi koji imaju omjer protona i neutrona veći ili manji od omjera potrebnog za stabilnost. Nestabilni izotopi

teže stabilnosti, a to se postiže radioaktivnim raspadom (radioaktivnost). Posljedice radioaktivnog raspada je mijenjanje mase i/ili kemijskih svojstava radionuklida uz istodobno emitiranje ionizirajućeg zračenja. Svi elementi iznad rednog broja 82 (olovo) su nestabilni jer odbojnim silama protona više nisu dovoljni neutroni kao ravnoteža. Naime, prevelika je koncentracija protona na jednom mjestu.

Jezgra radionuklida se spontano raspada prelazeći pri tome u neku drugu jezgru. Prilikom raspada jezgra radionuklida emitira čestice i/ili elektromagnetske zrake kratke valne duljine. Emitirane čestice i elektromagnetske zrake se jednim imenom zovu ionizirajuće zračenje. To je pojava radioaktivnosti, a sam proces je transmutacija, tj. spontani prijelaz jedne jezgre u drugu, što se naziva radioaktivni raspad.

Radioizotopi su karakterizirani s vremenom poluživota, koji se karakterizira kao vrijeme potrebno da se aktivnost uzorka smanji na polovicu početne vrijednosti. Vrijeme poluživota jako varira od izotopa do izotopa, kod nekih može iznositi  $10^{17}$  godina, a kod drugih tek djelić mikrosekunde. Radioizotopi se mogu proizvesti prirodnim putem ili njihovo nastajanje može biti potaknuto umjetnim putem. [8]

1913. je bilo poznato oko 40 radioaktivnih vrsta. F. Soddy je te godine objavio svoju teoriju o raspadu radioizotopa i njihovo svrstavanje u Periodni sustav elemenata. Uskoro se pokazalo da se svi nuklidi raspadaju na tri serije produkata. Svaka serija započinje s dugoživućim izotopom, a završava s izotopom olova.

Lanac poznat kao uranova serija započinje s  $U^{238}$  i nakon 14 glavnih transformacija (8 od njih odlazi putem alfa raspada, a 6 putem beta raspada) završava s krajnjim produktom  $Pb^{206}$ .

Ova serija se označava kao  $4n+2$  serija gdje je  $n$  cijeli broj. Oznaka  $4n+2$  potječe iz činjenice da dijeljenjem masenog broja bilo kojeg člana te serije sa brojem 4 daje ostatak 2.

Serija aktinija započinje s  $U^{235}$  i nakon nekoliko većih raspada dolazi po  $Pb^{208}$ . Oznaka za takav raspad je  $4n+3$ .

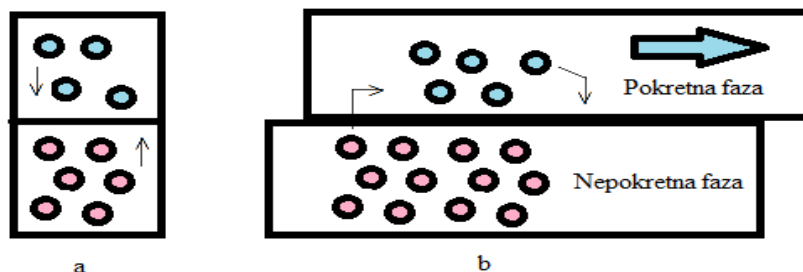
Radionuklidi se mogu pripremiti tako da se stabilne ili radioaktivne vrste ozračuju neutronima, nabijenim česticama ili protonima visoke energije (x-zrakama ili gama-zrakama). U proteklih par desetljeća radioizotopi se upotrebljavaju za analitičke tehnike koje se koriste u medicini, biologiji i kemiji. Na primjer, upotrebom gama-zraka u spektroskopskoj analizi mogu se dobiti potrebne informacije o otopinama ili krutinama bez dodatnih kemijskih obrada uzorka. [9]

## 2.4. Kromatografija

### 2.4.1. Općenito o kromatografiji

Kromatografija je metoda odjeljivanja i analiziranja tvari koja se temelji na različitom afinitetu sastojaka smjese na nekom prikladnom sorbensu, tj. na tvari sa sposobnošću površinskog vezivanja drugih tvari). Prilikom kromatografskog djelovanja postoji reverzibilno međusobno djelovanje između sastojaka smjese, pokretne (mobilne) faze i nepokretne (stacionarne) faze. Pokretna faza (neki plin ili tekućina) nosi sastojke smjese i kreće se iznad

sorbensa. Prilikom svog putovanja molekule sastojaka smjese neprestano se sorbiraju i desorbiraju (*Slika 3.*). Nepokretna (stacionarna) faza mora biti tako odabrana da je zadržavanje molekula na njoj selektivno, pa različiti sastojci putuju različitom brzinom i tako se jedan od drugog odjeljuju.



*Slika 3. Raspodjela između dviju faza, a dinamička ravnoteža molekula između mirujućih faza, b model kromatografskog procesa*

Prvi rad, u kojem je opisan i objašnjen postupak odjeljivanja sastojaka smjese koja prolazi kroz stupac adsorbensa, nazvan kromatografijom, objavio je M. Cvet 1906. godine.

Zahvaljujući svojoj širokoj primjeni i jednostavnosti, kromatografija je danas rutinska metoda, pa se uređaji za kromatografiranje ubrajaju u standardnu laboratorijsku opremu. Kromatografija služi za pročišćavanje i izolaciju mnoštva tvari. Kako ponašanje neke tvari u kromatografskom sustavu ovisi o njoj fizikalnoj i kemijskoj prirodi, kromatografija se upotrebljava za određivanje nekih fizikalnih karakteristika i svojstva tvari. To je u prvom redu analitička primjena (kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza), ali i određivanje termodinamičkih i kinetičkih veličina ispitivane tvari. Kromatografska analiza ne zaostaje u mnogim svojim karakteristikama za kemijskim analitičkim metodama, a ima i pred njima nekih prednosti. Većina je kromatografski aparatura relativno jednostavna i jeftina, a često se i s vrlo malim količinama uzorka postiže visoka osjetljivost.

Kako se kromatografsko odjeljivanje zasniva na reverzibilnim fizikalnim procesima, ispitivane tvari se ne mijenjaju i mogu se regenerirati. Kemijski spojevi izolirani iz smjesa kromatografskim postupcima vrlo su čisti. Kako je čistoća tvari uvjet za određivanje njenih svojstava, kromatografija je postala nezamjenjiva operacija u svim granama znanosti povezanim s kemijskim spojevima i njihovim reakcijama. [10]

Kromatografske metode i njihove mogućnosti razlikuju se s obzirom na agregatno stanje pokretne i nepokretne faze.

U tekućinskoj kromatografiji podjela je obzirom na tekuću fazu. Osim tekućine ili adsorbensa kao nepokretne faze može poslužiti i ionski izmjenjivač i neionski umreženi polimer (gel).

Uz adsorbens kao nepokretnu fazu (adsorpcijska kromatografija) mogu se primijeniti tri načina izvedbe kromatografskog procesa:

- *eluiranje* ili *ispiranje* u kojem struja inertne pokretne faze nosi sastojke smjese razdvajane na nepokretnoj fazi,

- *frontalna analiza*, u kojoj je pokretna faza sama razdvajana smjesa i
- *istiskivanje*, u kojem se pokretna faza adsorbira jače od svakog sastojka u razdvajanoj smjesi i tako istiskuje sastojke s adsorbensa.

Na tekućoj nepokretnoj fazi (razdjelna kromatografija) proces separacije je selektivno otapanje sastojaka, pa je tehnika izvođenja uvijek eluiranje ili ispiranje.

Separacijske metode su važan dio analize uzoraka a kromatografija se razvila u primarnu analitičku separacijsku tehniku. Ubrzanom razvoju kromatografije je pridonijela njena jednostavnost i uspješna primjena teorije u praksi. Kromatografija u kombinaciji sa osjetljivim detektorima može kvantitativno analizirati uzorke s visokom točnošću. [11]

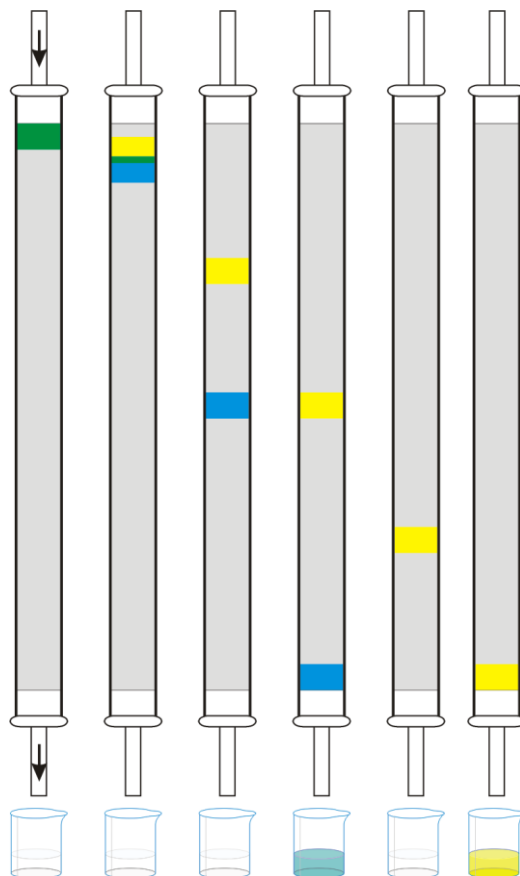
U kolonskoj tekućinskoj kromatografiji, nazivanoj i kromatografijom u stupcu, tekuća pokretna faza prolazi kroz kolonu (stupac) ispunjenoj nepokretnom fazom. Ispitivani uzorak ubacuje se u kolonu na njenom početku, sastojci uzorka odjeljuju se prilikom putovanja kroz kolonu i detektiraju se na njenom izlazu.

Svoja prva uspješna odjeljivanja pigmenata iz zelenog lišća proveo je M. Cvet oko 1903. godine upotrebom uspravne kolone s adsorbensom. Tekućinska kolonska kromatografija, bila je prva kromatografska metoda i označila je početak kromatografije u današnjem smislu. Kolonska tekućinska kromatografija se je upotrebljavala rijetko i uglavnom u preparativne svrhe. Razvojem ostalih kromatografskih metoda, u prvom redu plinske, papirne i tankoslojne, izgubila je kolonska tekućinska kromatografija još više na važnosti. Tek 1969. godine uspjelo je J. J. Kirklandu i J. F. K. Huberu razviti aparaturu koja je pokazala da ta modificirana metoda, visokotlačna tekućinska kromatografija, po djelotvornosti i brzini ne zaostaje mnogo za plinskom kromatografijom. [12]

Prednosti tekućinske kromatografije:

- veći kapacitet,
- prikladnost za preparativni rad,
- ako se radi na nižim temperaturama, uzorci se ne moraju prevesti u plinsko stanje kao što je potrebno prilikom rada s plinskim kromatografom.

Za razdvajanje sastojaka neke smjese kolonskom tekućinskom kromatografijom bila je u početku potrebna jednostavna aparatura. Takva se aparatura upotrebljava ponekad još i danas, uglavnom samo u laboratorijskom istraživačkom radu. Osnovni je dio aparature kromatografska kolona, obično staklena cijev s promjerom 10-20 puta manjim od njene duljine (*Slika 4.*). [13]



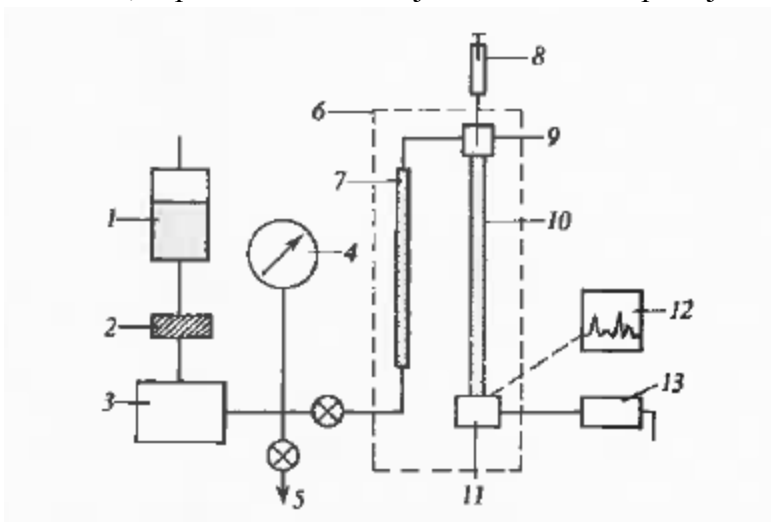
**Slika 4.** Kolone za tekućinsku kromatografiju

Kolona je ispunjena materijalom (nepokretna faza) koji selektivno veže pojedine sastojke smjese, a kroz kolonu protječe jedno ili više otapala (pokretna faza). Prolaskom kroz kolonu sastojci smjese razdjeljuju se u odvojene zone. Ranije se po završenom materijalu sadržaj kolone istiskivao i rezao na diskove, koji su se zatim odvojeno analizirali ili su se iz njih sastojci izolirali. U današnjoj tehnici eluiranja odjeljeni sastojci redom izlaze iz kolone i registriraju se mjerenjem fizikalnih svojstava spojeva odjeljenih na koloni.

Za preparativni rad, tj. za izolaciju pojedinih komponenata smjese, upotrebljava se automatski kolektor frakcija, koji pod izlaz kolone redom postavlja epruvete za skupljanje frakcija. Kako, međutim, protok kroz kolonu nije uvijek jednoličan, prikladnije je skupljati uzorke približno jednakih volumena.

Suvremena kolonska tekućinska kromatografija jest visokotlačna tekućinska kromatografija, nazivana i visokodjelotvorna ili vrlo brzom tekućinskom kromatografijom. Visoka djelotvornost, tj. kratko trajanje postupka i vrlo dobro odjeljivanje sastojaka smjese (visoko razlučivanje) omogućilo je široku primjenu te metode u analitičke svrhe. Potrebna visoka djelotvornost postiže se u prvom redu primjenom dugih i uskih kolona jednoliko ispunjenih vrlo sitnim česticama. Za to je, međutim, potrebno da se pokretna faza tjera kroz kolonu pod visokim tlakom i da struji jednoliko.

Suvremeni visokotlačni tekućinski kromatogram (*Slika 5.*) konstruiran je po uzoru na plinski kromatograf. Tekućina koja služi kao pokretna faza oslobađa se otopljenih plinova zagrijavanjem ili djelovanjem ultrazvuka. Tekućina zatim prolazi kroz fini filtar i ulazi u pumpu koja ju tjera kroz kolonu pod tlakom 20-30 MPa (oko 200-300 Atm). Uzorak se ubacuje na početak kolone pomoću injekcijske štrcaljke ili prikladnog ventila. Vrlo uske kolone promjera 2-5 mm i duljine do 2 m obično su staklene ili od nehrđajućeg čelika, a održavaju se na stalnoj temperaturi pomoću zračne ili vodene termostatirane kupke. Materijal jednoliko punjen u kolonu, nepokretna faza vrlo je sitnih čestica s promjerom 5-50  $\mu\text{m}$ .



*Slika 5. Visokotlačni tekućinski kromatograf. 1 spremnik za pokretnu fazu, 2 filtar, 3 visokotlačna pumpa, 4 manometar, 5 ispust, 6 termostat, 7 pretkolona, 8 uređaj za uvođenje uzorka, 9 injektor, 10 analitička kolona, 11 detektor, 12 pisalo, 13 kolektor frakcija*

Neposredno na izlazu iz kolone nalazi se detektor, koji mjerenjem promjena nekog fizikalnog svojstva, npr. Adsorpcija elektromagnetskog zračenja ili lom svjetla, dielektrične konstante, električne vodljivosti i slično registrira pojedine odjeljene komponente. Po izlazu iz detektora komponente se po potrebi mogu izolirati upotrebom kolektora frakcija.

Visokotlačna tekućinska kromatografija ima mnogih prednosti pred ranijom tekućinskom kromatografijom u relativno širokim kolonama:

- Trajanje analize znatno je skraćeno pa su česta potpuna razdvajanja u svega nekoliko minuta.
- Zbog primjene uskih i dugačkih kolona i visokoosjetljivih detektora dovoljne su i nanogramske količine uzorka, a omogućeno je visoko razlučivanje sastojaka smjese.
- Ispiranjem pokretnom fazom kolone se mogu nakon provedene analize potpuno očistiti i ponovo upotrijebiti.

S obzirom na prirodu nepokretne faze i, prema tome, na način zadržavanja, i odvajanja sastojaka u koloni, razlikuje se nekoliko vrsta kolonske kromatografije.

U *adsorpcijskoj kromatografiji* kolona je ispunjena adsorbensom vrlo sitnih čestica. Među adsorbensima posebno se izdvaja aluminij-oksidi kao univerzalni adsorbens za skoro sve klase organskih spojeva, osim ugljikovodika. Osim toga, upotrebljavaju se i silikagel, aktivni ugljen, magnezijev silikat, kalcijev karbonat, saharoza i mnogi drugi. Supstancije se

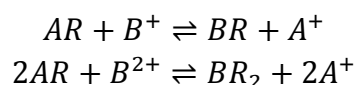
obično razmjerno čvrsto vežu uz adsorbens, pa se uobičajenim eluiranjem samo jednom vrstom otapala ne mogu odvojiti i istjerati iz kolone.

Umjesto eluiranja primjenjuje se stoga istiskivanje, tj. pokretna faza jače se veže uz adsorbens i istiskuje s njega sastojke, u prvom redu one koji su slabije vezani. Međutim, jače vezane sastojke može istisnuti samo neko drugo otapalo, koje se i samo jače veže uz adsorbens. To je princip gradijentne analize, u kojoj kao pokretna faza služi smjesa otapala. [14]

## 2.4.2. Ionsko-izmjenjivačka kromatografija

Ionska izmjena je osnovni mehanizam ionsko izmjenjivačke kromatografije koja je metoda tekućinske kromatografije uz ionski izmjenjivač kao stacionarnu fazu.

Ionski izmjenjivači su definirani kao netopljivi kruti materijali koji u svojoj strukturi posjeduju ione koje mogu izmijeniti. Ukoliko je izmjenjivač u kontaktu s elektrolitom on veže ion određenog naboja i otopini predaje ekvivalentnu količinu iona istog naboja odnosno ionska izmjena se odvija u stehiometrijskom odnosu. Simbolički se to može iskazati na slijedeći način:



Kationski izmjenjivač ima sposobnost izmjene kationa, anionski aniona, dok amfoterni ima sposobnost izmjene i aniona i kationa. Osim aniona i kationa, ionski izmjenjivači imaju sposobnost vezanja i solvatiziranih iona i molekula drugim mehanizmima. U tom slučaju ne dolazi do ionske zamjene već se radi o (ad)sorpciji. Svojstva ionske izmjene pokazuju različiti prirodni i sintetski materijali. [15]

Prirodni ionski izmjenjivači su minerali alumosilikata sa svojstvom izmjene kationa, a karakteristični predstavnici su zeoliti. Prirodni materijali se rijetko koriste kao izmjenjivači u analitičkoj kemiji.

Sintetski izmjenjivači mogu biti anorganski ili organski, a zbog praktičnih razloga, kao što je otpornost na kiseline i lužine, za kromatografska odjeljivanja uglavnom se koriste organski sintetski izmjenjivači (ionsko izmjenjivačke smole). Organske ionsko izmjenjivačke smole dobivaju se procesom polimerizacije pri čemu nastaju adicijski ili kondenzacijski polimeri. Građene su od polimernih lanaca povezanih u nepravilnu trodimenzionalnu mrežu na kojoj se nalaze funkcionalne skupine koje su sposobne za izmjenu iona. Funkcionalne skupine mogu biti kiselog ( $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{COO}^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{AsO}_3^{2-}$ ...) i bazičnog karaktera ( $-\text{NH}_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $=\text{N}^+=$ ,  $\equiv\text{S}^+$ ...). Obzirom na to da se radi o skupinama koje nemaju jednako izraženu kiselost odnosno bazičnost, zbog različitih vrijednosti konstanti disocijacije, ionska izmjena

se može odvijati u širokom pH području za jako ionizirane skupine i obrnuto. Zbog toga se izmjenjivači mogu podijeliti na jako i slabo kisele te jako, srednje i slabo bazične.

Svojstva koja su različita ovisno o vrsti ionskog izmjenjivača su kapacitet, selektivnost i bubrenje. Kapacitet je mjerilo sposobnosti izmjene iona, te označava količinu protuiona koje određena količina izmjenjivača može izmijeniti. Ovisan je o broju raspoloživih ionogenih skupina. Ukupni ili maksimalni kapacitet predstavlja konstantnu vrijednost za promatrani izmjenjivač, dok su stvarni (efektivni) i probojni (dinamički) kapaciteti niži od ukupnog i ovise o eksperimentalnim uvjetima (kiselost medija, koncentracija iona ...).

Važno je napomenuti da probojni kapacitet predstavlja gornju granicu do koje se izmjena odvija kvantitativno jer ravnoteža još nije uspostavljena. Selektivnost je pak sposobnost izmjenjivača da različitom jačinom veže raznovrsne ione iz otopine, a ovisi o prirodi izmjenjivača i iona koji se vežu te o sastavu otopine. Da ionski izmjenjivač može selektivno vezati katione, a da se istovremeno ne ponaša kao izmjenjivač može se vidjeti iz radova o odjeljivanju stroncija, itrija te olova od niza elemenata na kolonama punjenim jakim anionskim izmjenjivačem u nitratnom obliku i alkoholnim otopinama dušične kiseline kao eluensom. Pokazano je također da se osim njih na anionski izmjenjivač Amberlite CG-400 u  $\text{NO}_3^-$  obliku iz dušično kiselih alkoholnih otopina mogu čvrsto vezati Th, Am, i Pu. Jakost njihova vezanja raste sa smanjenjem polarnosti alkohola (metanol < etanol < propanol). Pri tome mehanizam vezanja i priroda veze između iona i izmjenjivača nisu poznati.

Pretpostavlja se da nekovalentne interakcije elektrostatske prirode između metalnog iona, alkohola i izmjenjivača omogućavaju stvaranje veze između strukturne jedinice izmjenjivača (kvaterni dušikov atom okružen metilnim skupinama s nitratnim protuionom) kao i kompleksne vrste koja nastaje između alkohola i metalnog iona te da se ne radi o ionskoj zamjeni. Zbog toga kapacitet izmjenjivača nije ograničavajući faktor u primjeni ove metode za izolaciju Pb i Sr iz najrazličitiji vrsta uzoraka. Naime promjenom polarnosti može se mijenjati jakost vezanja, a time i iskoristivi kapacitet izmjenjivača, pa je ova metoda našla primjenu u analizi niskih aktivnosti  $^{90}\text{Sr}$  u različitim vrstama uzoraka (sedimenti i tlo, hrana voda) kao i u analizi  $^{89,90}\text{Sr}$  pri čemu se uz stroncij izolirao i itrij.

Ovdje se radi o preparativnoj kolonskoj kromatografiji pri čemu se teži kvantitativnoj izolacija ciljanog elementa iz uzorka. Naime, za izolaciju na koloni potrebno je prilagoditi uvjete rada kolone (količinu smole, protok i dimenzije) količini uzorka uzetog za analizu i njegovom sastavu jer količina uzorka određuje uvjete izolacije i odjeljivanja posebno kad se radi o odjeljivanju na koloni. Za pravilno dimenzionirane kolone može se upotrijebiti teorija kromatografije u kombinaciji sa eksperimentom. [16] Teorijski su kromatografski proces opisali Martin i Synge za sustav tekuće-tekuće. Nakon toga su 1947. Mayer i Tompkins dokazali da je teorija primjenjiva i na ionsko-izmjeničnu kromatografiju.

U teoriji tavana su uvedene dvije glavne pretpostavke:

1. Pretpostavljeno je da se kromatografska kolona sastoji od određenog broja teorijskih tavana i na svakom se uspostavlja ravnoteža između nepokretne i pokretne faze. S obzirom da do ravnoteže dolazi polako ova pretpostavka vrijedi



samo za male brzine protoka i kod malih veličina zrnca smole. Za većinu separacija je najpogodnija brzina protoka oko 0,5 mL/min. Ovaj protok se može udvostručiti ako su ioni koji se razdvajaju umjerene veličine i među njima postoje određene razlike u koeficijentu selektivnosti. Veliki ioni ili ioni koje je teško razdvojiti potrebno je odvajati pod brzinom protoka od oko 0,2 mL/min.

2. Druga pretpostavka je da na bilo kojem tavanu u bilo kojem trenutku tijekom eluiranja je količina protu-iona od uzorka puno manja od količine protu-iona eluensa. Ova pretpostavka podrazumjeva da se koriste male količine uzorka. Usprkos tome je teško odrediti kolika je maksimalna količina uzorka s kojom se ioni mogu odvojiti. Empirijski dokazi pokazuju da za većinu separacija količina uzorka ne smije prekoračiti 0,01 puta količinu smole. Taj omjer se povećao na 0,1 za svaku lakšu separaciju i smanjio na 0,005 za teške separacije. [17]

Teoriju tavana modificirao je Glueckauf kako bi dokazao da veličina čestica smole nije konstanta dok je protok otopine kroz kolonu konstantan. Teorijski tavan je segment volumena  $\Delta x$ , visina stupca otopine od vrha do dna gdje počinje prvi tavan je  $x$ . Da bi se teorija pojednostavila promatra se poprečni presjek jednog takvog tavana. Prema tome je vrijednost  $x$  također i volumen eluensa. U određenom trenutku u vremenu je određeni volumen  $\Delta v$  unutar kolone, a u istom tom trenutku je koncentracija otopine u promatranom tavanu označena s  $c_x$  a koncentracija u dijelu otopine koji se nalazi točno iznad tog tavana je  $c_{x-\Delta x}$ . Ukupna koncentracija u tavanu iznosi  $q_v$ .

U trenutku kada volumen otopine  $\Delta v$  ulazi u referentni tavan na donjem dijelu tavana izlazi jednaki volumen  $\Delta v$ . Volumen  $\Delta v$  ne smije biti veći od „slobodnog“ ili intersticijskog volumena u referentnom tavanu, tj. može biti malen koliko mi to želimo. To je esencijalna razlika između Glueckaufovog teorema i Mayer i Tompkins teorema. Nakon što je volumen  $\Delta v$  prošao kroz referentni tavan, ukupna koncentracija otopine u tavanu iznosi  $q_{v+\Delta v}$ .

Pripadni volumeni i koncentracije prema tom teoremu su:

- *otopljena tvar koja ulazi u tavan:  $\Delta v, c_{x-\Delta x}$*
- *otopljena tvar koja izlazi iz tavana:  $\Delta v, c_x$*
- *otopljena tvar u tavanu prije kretanja:  $\Delta x, q_v$*
- *otopljena tvar u tavanu nakon kretanja:  $\Delta x, q_{v+\Delta v}$*

Zakon o očuvanju mase:

$$\Delta v * (c_{x-\Delta x}) = \Delta x * (q_{v+\Delta v} + q_v) \quad (5)$$

Budući da su razlike između nekih članova male, moguće ih je pomoću Taylorova teorema izraziti kao diferencijale. Moramo uzeti u obzir i da je volumen  $\Delta v$  intenzivno mali, uz uvjet postizanja ravnoteže, te linearne izoterme, kada je distribucija koeficijenata neovisna o koncentraciji, možemo pisati da vrijedi  $q = ac$ , a tada jednadžba za kromatografiju glasi:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_v + a \left(\frac{\partial c}{\partial v}\right)_x - \frac{\Delta x}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_v = 0 \quad (6)$$

Jednadžba 6 opisuje idealnu situaciju koja u realnosti ne postoji jer smola i otopina nikada nisu u ravnoteži. Međutim, da se uzme u obzir taj nedostatak, potrebno je promijeniti posljednji koeficijent ( $\partial^2 c / \partial x^2$ ) u jednadžbi. [18] Nakon eksperimentalnog određivanja krivulja prodora i eluiranja dobiveni rezultati su uspoređeni s teorijskim modelom. Naime, E. Glueckauf je došao do rješenja za idealni slučaj (jednadžba 7.), zanemarujući drugi član na desnoj strani jednadžbe za realnu situaciju i pretpostavljajući trenutno uspostavljene lokalne ravnoteže i linearnu izotermu  $q = ac$ , gdje je  $a$  koeficijent raspodjele iona na koloni. Zamjenom varijabli  $N = \frac{x}{\Delta x}$  i  $M = \frac{x}{a\Delta x}$ , gdje  $N$  predstavlja teorijski broj odsječaka kolone, a  $M$  bezdimenzijski parametar, koji ovisi o volumenu koji je protekao kroz kolonu, te koeficijentu raspodjele i visini teorijskog odsječaka, dobiva se jednadžba:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial N}\right)_M - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial N^2}\right)_M + \left(\frac{\partial c}{\partial M}\right)_N = 0 \quad (7)$$

E. Glueckauf je riješio jednadžbu za sljedeće početne i rubne uvjete:

$$\begin{aligned} \text{a) } M = 0, N = 0, c = 0 \\ N = 0, M > 0, c = c_0 \end{aligned}$$

rješenje je:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} - A_\Sigma \left( \frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) + \exp(2N) \left[ \frac{1}{2} - A_\Sigma \left( \frac{N+M}{\sqrt{M}} \right) \right] \quad (8)$$

$$\text{gdje je } A_\Sigma(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^z \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) * dz$$

Za broj odsječaka  $N > 3$  može se drugi član u jednadžbi zanemariti, pa jednadžba poprima oblik:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} - A_\Sigma \left( \frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) \quad (9)$$

Rješenje prikazano jednadžbom 8 ili 9 daje krivulju prodora. Pomoću ove jednadžbe može se iz eksperimentalno određene krivulje prodora izračunati broj teorijskih odsječaka  $N$ . Naime, kada je  $N = M$ , tada je  $c = c_0/2$  tj. kad koncentracija dosegne polovinu početne koncentracije  $c_0$ , a volumen koji je kod konstantnog protoka  $F$  prošao kroz kolonu jednak je  $v' = aX$ , gdje je  $X$  slobodni volumen kolone kojeg zauzima visina stupca izmjenjivača h.

Nadalje, kada je  $\frac{N-M}{\sqrt{M}} = 1$  proizlazi iz jednadžbe da je  $c/c_0 = 0,1587$ . Očitavajući vrijednost volumena  $V$  iz eksperimentalno snimljene krivulje prodora kada je  $c/c_0 = 0,5$  i kad je  $c/c_0 = 0,1587$  iz jednadžbe:

$$N = \frac{(\bar{v} - v')^2}{\bar{v} * v'} \quad (10)$$

dobiva se broj teorijskih odsječaka kolone.

Krivulja eluiranja se dobiva iz slijedećih početnih i rubnih uvjeta:

$$\begin{aligned} \text{b) } M = 0 \quad 0 < N < N_0 \quad c = c_0 \\ M = 0 \quad N > N_0 \quad c = 0 \\ M > 0 \quad N = 0 \quad c = 0 \end{aligned}$$

Uz prethodne pretpostavke o linearnosti izoterme i trenutačno uspostavljene ravnoteže, te uz pretpostavku da su ioni vezani u uskom sloju izmjenjivača  $N_0$ , rubni i početni uvjeti daju rješenje:

$$\frac{c}{c_0} = A_{\Sigma} \left( \frac{N-M}{\sqrt{M}} \right) - A_{\Sigma} \left( \frac{N-N_0-M}{\sqrt{M}} \right) \quad (11)$$

Razvojem gornje jednadžbe (ako je  $N_0$  vrlo mali) u Taylorov red i sređivanjem dobivenih matematičkih izraza dobiva se jednadžba krivulje eluiranja iona:

$$c = \sqrt{\frac{N'}{2\pi}} \frac{m}{\sqrt{aX' * v}} \exp \left( -\frac{N'}{2} \frac{(aX' - v)^2}{aX'} * v \right) \quad (12)$$

gdje je:

- $m = a * c_0 * x_0$  - masa iona vezanih u sloju prije eluiranja [mg]
- $N' = N - \frac{N_0}{2}$  - reducirani broj teorijskih odsječaka
- $V$  - volumen eluenta protekao u vremenu  $t$  [mL]
- $X'$  - reducirani volumen stupca izmjenjivača [18]

## 2.5. Atomska apsorpcijska spektrometrija

Atomska spsorpcijska spektrometrija (AAS) je analitička tehnika kojom se mjeri koncentracija elemenata. Atomska apsorpcija je toliko osjetljiva tehnika da može mjeriti jedan dio na milijunti dio grama ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) u uzorku. Tehnika koristi valne duljine svjetlosti koju neki element specifično apsorbira. Zrake svjetlosti odgovaraju energijama koje su potrebne za prebacivanje elektrona od jednog energetskog nivoa na drugi, viši, energetski nivo.

Atomi različitih elemenata apsorbiraju karakteristične valne duljine elektromagnetskih valova. Analiziranje uzorka koji sadrži određeni element zahtjeva upotrebu elektromagnetskog zračenja od tog elementa. Na primjer pri određivanju olova u uzorku, šuplja katoda koja služi kao izvor zračenja. Zrake idu prema oblaku atomiziranog uzorka koji nastaje uvođenjem otopine uzorka u plamen ili u grafitnu kivetu pri elektrotermalnoj atomizaciji. Šuplja katoda je diskontinuirani izvor elektromagnetskog zračenja. Atomi metala iz kojih je izrađena katoda bivaju pobuđeni i pri povratku u osnovno stanje emitiraju karakteristične diskontinuirane linijske spektre elementa katode. U plamenu ili elektrotermalno se uklanja otapalo, razgrađuje molekula i atomizira uzorak. Budući da samo

nepobuđeni atomi mogu apsorbirati određenu energiju, cilj je dobiti što veću atomizaciju, uz što manju ionizaciju. Apsorbirano zračenje pobuđuje elektrone u vanjskim orbitalama atoma. Pobuđeni elektroni prelaze na više energijske razine. Dio apsorbiranog zračenja u izravnom je odnosu s populacijom atoma u oblaku, što omogućuje kvantificiranje sadržaja analita u uzorku. Što je veći broj atoma u uzorku to oni apsorbiraju veću količinu zračenja. Metoda se primjenjuje za određivanje koncentracije onih elemenata iz kojih se mogu izraditi katode. [19]

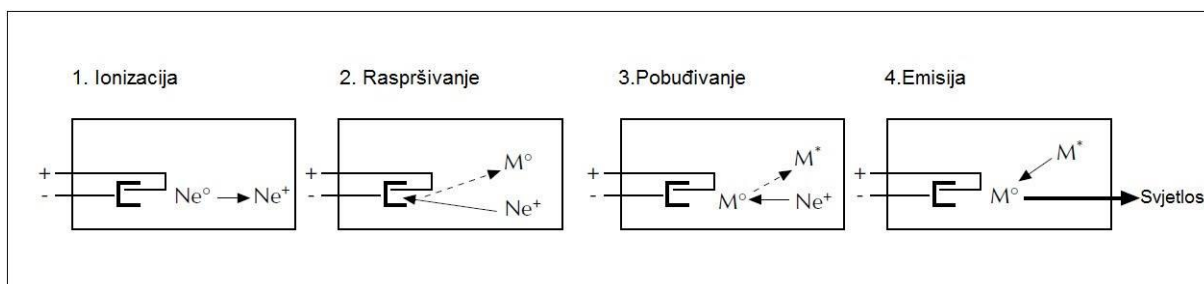
Kalibracijska krivulja se konstruira mjerenjem nekoliko uzoraka poznate količine olova u njima. Mjerenja se provode u istim uvjetima kao i mjerenja nepoznate koncentracije olova u uzorku. Količina elektromagnetskog zračenja koju standard apsorbira uspoređuje se kalibracijskom odnosno umjernom krivuljom i to omogućuje određivanje koncentracije olova u nepoznatom uzorku.

Najčešći izvor svjetlosti je šuplja katodna lampa (*Slika 6.*). Ona sadrži anodu koja je načinjena od volframa i cilindričnu šuplju katodu koja je od materijala elementa koji se određuje. To se nalazi u zataljenoj staklenoj cijevi ispunjenoj inertnim plinom-argonom koji se nalazi pod tlakom između  $1 \text{ Nm}^{-2}$  i  $5 \text{ Nm}^{-2}$ .



*Slika 6. Šuplja katodna lampa*

Ionizacija atoma u plinu odvija se primjenom potencijalne razlike između anode i katode od oko 300-400 V. Plinoviti ioni bombardiraju katodu i izbacuju metalne atome iz katode u procesu raspršenja. Pojedini raspršeni atomi su u pobuđenom stanju i emitiraju karakteristično zračenje za pojedine metale dok se vraćaju iz pobuđenog u osnovno stanje (*Slika 7.*).

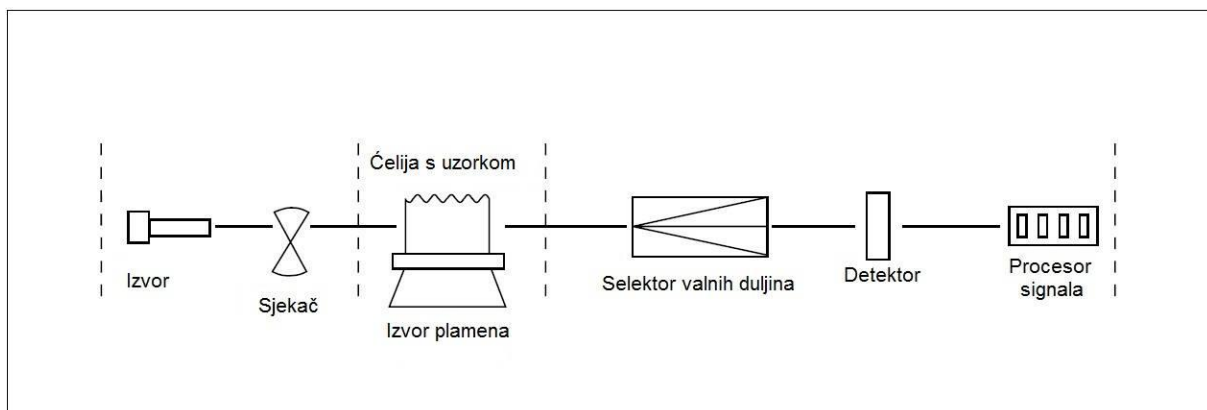


*Slika 7. Princip rada atomskog apsorpcijskog spektrometra*

Oblik katode omogućuje da se zračenje usredotoči u zraku koja prolazi kroz kvarcno staklo, a većina raspršenih atoma ponovno se deponira na katodi (*Slika 8.*). Tipični AAS

uređaj ima utore za veći broj lampi od kojih svaka sadrži drugi element. Lampe su postavljene u rotirajućoj kupoli tako da se određena lampa može brzo izabrati.

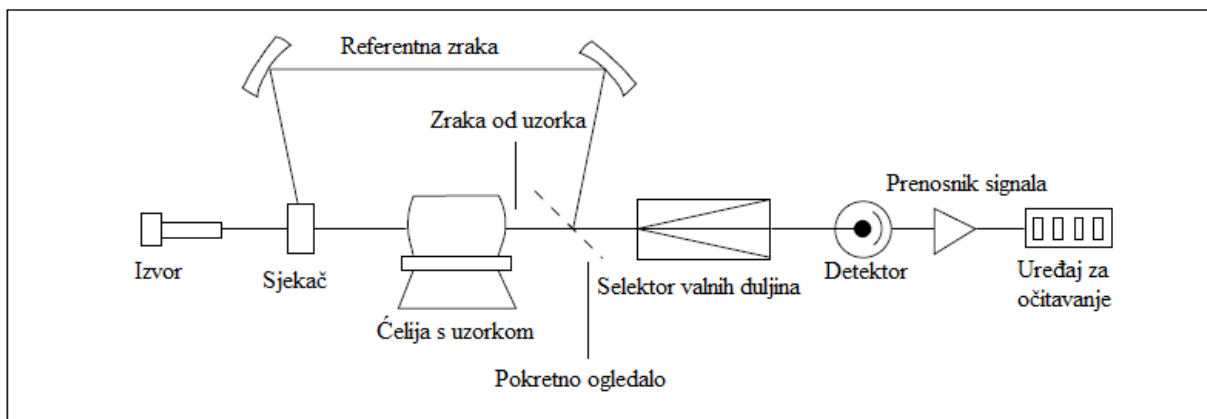
Monokromator, tj. selektor valnih duljina koristi se za selektiranje određenih valnih duljina svjetlosti- spektralnih linija, koje uzorak apsorbira a isključuje svjetlost ostalih valnih duljina. Selekcija specifičnih valnih duljin aomogućuje određivanje određenih elemenata u prisutnosti više elemenata u uzorku. Svjetlost koju propušta selektor valnih duljina se usmjerava na detektor koji je obično fotomultiplikacijska cijev. Cijev proizvodi električni signal koji je proporcionalan intenzitetu svjetlosti.



**Slika 8.** Unutrašnjost jednozračnog instrumenta

Moderni spektrometri imaju ugrađen sjekač zračenja tako da jedna zraka prolazi kroz ćeliju sa uzorkom a druga je referentna. Intenzitet izvora svjetlosti se može mijenjati tijekom analize. Ako se koristi uređaj samo s jednom zrakom najprije se očitava slijepa proba koja ne sadrži analit koji se određuje, pri čemu se apsorbancija postavlja na nulu. Ako se intenzitet izvora zračenja promjeni dok se uzorak postavlja za mjerenje možemo dobiti netočne rezultate.

Za uspješnu atomizaciju uzorka potreban je sustav od dvije komponente. Aspiriranje uzorka uključuje usisavanje otopine uzorka sve do plamena. Nakon toga može doći do elektrotermalne atomizacije u kojoj se kapljice uzorka nanose na grafitne cijevi koje se zagrijavaju električnom energijom.

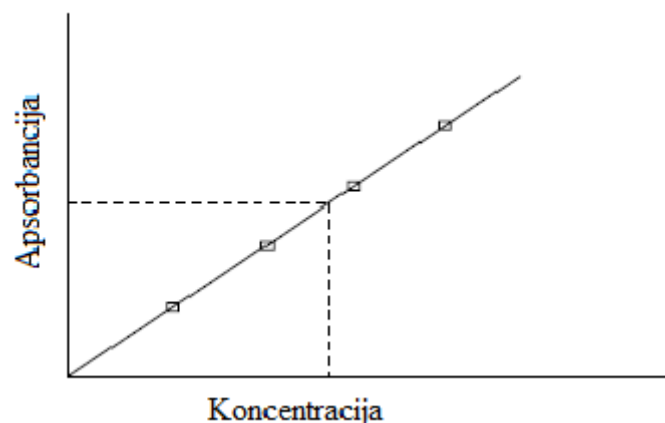


**Slika 9.** Unutrašnjost dvozračnog instrumenta

**Slika 9.** Prikazuje tipični plamenik i komoru za raspršivanje uzorka. Etilen/zrak (čija temperatura plamena iznosi 2200-2400 °C) ili etilen/dušikov oksid (stvaraju temperaturu plamena od 2600-2800°C) su najčešće kombinacije plinova koje se koriste u uređajima. Fleksibilna kapilarna cjevčica spaja otopinu s nebulizatorom. U nebulizatoru se otopina raspršuje u manje kapljice. Veće kapljice odlaze u odvod dok se manje raspršuju i plamenu i isparavaju. Samo se 1 % uzorka uspješno raspršuje.

Priprema uzoraka je jednostavna. Forma u kojoj se elementi nalaze u otopini često nije bitna jer se atomizacijom uzorak pretvara u slobodno stanje neovisno o osnovnom stanju. Uzorak se prethodno važe i otapa u pogodnom otapalu. Prilikom pripremanja referentnih otopina elemenata mora se paziti na kemijsku okolinu da bude što sličniji onoj od uzoraka. Analit mora biti u istoj matrici kao i referentna otopina. Teflonski spremnici se koriste prilikom analiziranja jako razrijeđenih otopina jer se elementi kao što je olovo mogu ispustiti iz staklenih posuda i to može bitno utjecati na rezultate mjerenja.

Moguće je da ostali atomi ili molekule koje se nalaze u matrici apsorbiraju zračenje ili na njima može doći do raspršenja zračenja upadne svjetlosti. Pozadinsku apsorpciju mogu uzrokovati neispareni mjehurići otapala ili ostali spojevi koji se nalaze u matriksu, a to mogu biti anioni koji nisu u potpunosti uklonjeni u pripremi uzorka za analizu. Način da se izbjegne utjecaj takve pozadinske apsorpcije na mjerenje je da se koristi izvor svjetlosti s dvije zrake. Jedna od tih zraka je ona od šuplje katode koja je napravljena od elementa koji se analizira a druga je deuterijska lampa. Deuterijska lampa proizvodi široki spektar zračenja, nema specifične spektralne linije kao šuplja katoda. Mjerenja se mogu izvoditi pomoću dva izvora zračenja koja su na frekvenciji od 50-100 Hz (mjeri se ukupna apsorpcija atoma u uzorku i pozadinska apsorpcija iz matriksa) pomoću šuplje katode koja mjeri zračenje od atoma, te deuterijske koja mjeri pozadinsko zračenje. Oduzimanjem pozadinskog zračenja od ukupnog dobivamo zračenje koje proizvode samo atomi uzorka.



**Slika 10.** Kalibracijska ili umjerna krivulja

Kalibracijska ili umjerna krivulja služi za određivanje nepoznate koncentracije elemenata u otopini. Instrument se kalibrira pomoću nekoliko otopina poznate koncentracije.

Primjer jedne kalibracijske krivulje se nalazi na *Slici 10*. Kalibracijska krivulja pokazuje ovisnost koncentracije o količini apsorbiranog zračenja tj. o apsorpciji. Što više standardnih otopina upotrijebimo za kalibraciju to će ta ovisnost biti preciznija. Utopina uzorka se injektira u instrument i na kalibracijskoj krivulji se prikazuje nepoznata koncentracija analita.

Pri procesu atomizacije smetaju druge tvari koje su prisutne u uzorku. Na primjer, u plamenoj atomskoj apsorpciji fosfatni ioni mogu reagirati s ionima kalcija pri čemu dolazi do nastajanja kalcijevog pirofosfata. Takav produkt ne disocira u plamenu i zbog toga može doći do niskih rezultata pri očitavanju koncentracije kalcija. Takvi problemi se mogu izbjeći dodavanjem različitih reagensa koji fosfate čine lakše disociranima. Otopina lantanijevog nitrata dodaje se uzorku koji sadrži kalcij za lakše vezanje fosfata i omogućavanje kalciju da se atomizira. [20]

## 2.6. Gama spektrometrija

Gama spektrometrija je postupak za mjerenje količine radioaktivnog materijala u uzorku. Brojanjem gama zraka koje emitira radionuklid u uzorku možemo odrediti aktivnost radionuklida. Aktivnost određenog broja raspada izotopa po jedinici vremena i preko toga određujemo količinu radioaktivnog materijala. Jedinica za aktivnost je Becquerel:

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ raspad/s}$$

Jezgra isijava gama zrake kada je u pobuđenom stanju. Kada jezgra prelazi u osnovno stanje dolazi do emitiranja viška energije u obliku gama zraka. Energije pobuđenih stanja jezgre za različite nuklide su specifične. Mjerenjem energije gama zrake utvrđuje se koji se radionuklid raspada.

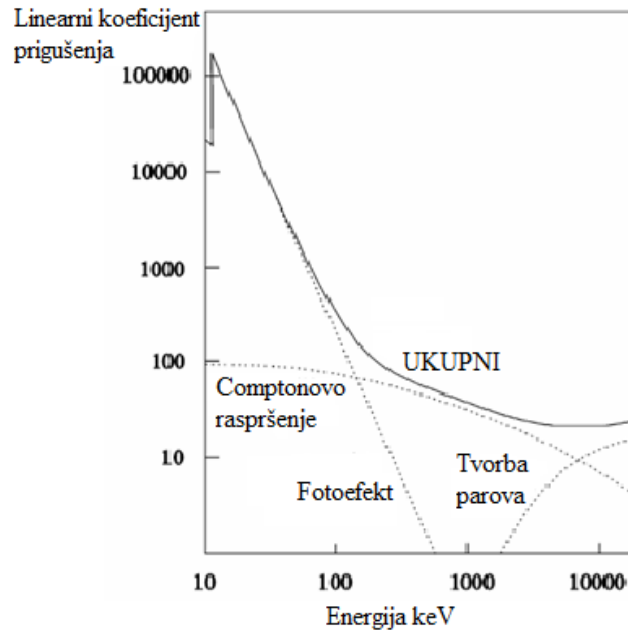
Gama zrake mogu reagirati sa česticama na tri načina:

- fotoefektom,
- Comptonovim raspršenjem,
- formiranjem parova.

Vjerojatnost za sudar je ovisna o energiji gama zraka i materije (atomski broj  $Z$ ) s kojom zrake dolaze u interakciju.

Stupanj interakcije gama zraka s materijom može se definirati preko linearnog koeficijenta prigušenja. Vjerojatnost interakcije ovisi o veličini atoma.[19] Koeficijent prigušenja je veći za atome s većim atomskim brojem. Ukupni koeficijent prigušenja je zbroj triju parcijalnih koeficijenata od kojih svaki opisuje njihov način interakcije (*Slika 11.*):

$$\mu = \mu_{FE} + \mu_{CP} + \mu_{TP} \quad (14)$$



*Slika 11. Linearni koeficijent prigušenja za germanij*

Uz pomoć ukupnog koeficijenta prigušenja može se odrediti broj gama zraka koje su se sudarile sa slojem materijala debljine  $D$ :

$$N = N_0 e^{-\mu D} \quad (15)$$

Gdje je  $N_0$  broj sudara gama zraka. Temelj za mjerenje gama zračenja je interakcija gama zračenja s tvari tj. s materijalom detektora. Uglavnom se koriste detektori s kristalom germanija kao kristalom koji je osjetljiv na gama zrake. U kristalu se energija gama zraka zbog interakcije sa sadržajem kristala pretvara u kinetičku energiju protona i pozitrona. Elektroni i pozitroni gube energiju prilikom ionizacije atoma u kristalu. U kristalu se formiraju ionski parovi, a sva energija gama zraka pretvara se u energiju parova ion-elektron. Broj takvih parova je proporcionalan energiji gama zraka. Elektroni unutar kristala mogu se lako gibati, a ioni popunjavaju šupljine tako da usvajaju elektrone od susjednih atoma pri čemu se ionizira taj susjedni atom i na taj način šupljina putuje unutar kristala. Na elektrodama se prikuplja naboj koji nastaje pod utjecajem električnog polja. Taj naboj je proporcionalan energiji gama zraka koja je nastala nakon sudara s kristalom. Da bi mogli učinkovito prikupljati naboj moramo imati kristal koji sadrži odgovarajuću kristalnu rešetku. Također je važno da u odsutnosti zračenja kroz elektrode ne teče struja jer ona stvara pozadinski šum prilikom mjerenja. Kristal se mora nalaziti u vakuumu i ne smije imati nečistoća na površini. Detektori koji sadrže kristal hlade se na temperaturu oko  $77\text{ }^\circ\text{C}$ , kako bi se smanjile pozadinske smetnje. Prosječna energija koja je potrebna da se dobije par elektron-šupljina na toj temperaturi je oko  $3\text{ keV}$ . Pri toj energiji se u kristalu formira oko  $300.000$  parova, a gama zraka u tom slučaju prenosi  $1\text{ MeV}$  energije kristalu. [21]





*Slika 12. Štit gama detektora*

Za mjerenje gama zraka u uzorku potreban je detektor koji ima dobru zaštitu od gama zraka iz okoline detektora i za zaštitu djelatnika. Debelim štitom koji je prikazan na **Slici 12** smanjuje se pozadinski šum i povećava točnost mjerenja. Pri detekciji gama zraka na izlazu detektora nastaje električni udar koji je proporcionalan naboju akumuliranom na elektrodama. Analogno-digitalni pretvornik mjeri intenzitet tog udara i pretvara ga u podatke koji se očitavaju pomoću kompjutera u programu napravljenom za mjerenje. [22]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

## 3.1. Materijali

### 3.1.1. Anionski izmjenjivači

Olovo, stroncij i ostali kationi vezani su na anionske izmjenjivače Amberlite CG-400 (*Slika 13*) i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I veličine zrna 75-150  $\mu\text{m}$  (Fluka, Švicarska).

Smole se prije korištenja moraju prevesti u  $\text{NO}_3^-$  oblik. To se radi tako da se smola natopi s  $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ . Time se  $\text{Cl}^-$  forma prevodi u  $\text{NO}_3^-$ . Nakon tretiranja s  $\text{HNO}_3$  smole se ispiru s deioniziranom vodom i osuše u sušioniku na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ .



*Slika 13. Anionski izmjenjivač Amberlite CG 400*

### 3.1.2. Standardne otopine

*Standardna otopina olova* masene koncentracije  $10,001 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $500,17 \text{ mg Pb(NO}_3)_2$  (p.a., Merck, Njemačka) u  $50 \text{ mL}$  vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije olova  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

*Standardna otopina stroncija* masene koncentracije  $10,000 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $168,60 \text{ mg CO}_3\text{Sr}$  (p.a., Kemika, Zagreb) u  $100 \text{ mL}$  vode. Zatim se otopina razrjeđuje do koncentracije stroncija  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

*Standardna otopina kalcija* masene koncentracije  $9,999 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $499,97 \text{ mg Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (p.a., Kemika, Zagreb) u  $50 \text{ mL}$  vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije kalcija  $1 \text{ mg L}^{-1}$ .

*Standardna otopina rubidija* masene koncentracije  $10,004 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $500,23 \text{ mg RbCl}$  (p.a., Merck, Njemačka) u  $50 \text{ mL}$  vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije rubidija  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

*Standardna otopina cezija* masene koncentracije  $10,001 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $500,07 \text{ mg CsNO}_3$  (p.a., Kemika, Zagreb) u  $50 \text{ mL}$  vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije cezija  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

*Standardna otopina kalija* masene koncentracije  $10,000 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem  $500,02 \text{ mg KNO}_3$  (p.a., Kemika, Zagreb) u  $50 \text{ mL}$  vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije kalija  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

Standardna otopina barija masene koncentracije  $10,003 \text{ g L}^{-1}$  priprema se otapanjem 500,17 mg  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (p.a., Kemika, Zagreb) u 50 mL vode. Zatim se ta otopina razrjeđuje do koncentracije barija  $1 \text{ g L}^{-1}$ . [23]

Standardne otopine pripremljene su otapanjem soli u manjoj količini deionizirane vode te nadopunjavanjem odmjernih tikvica od 50 mL do oznake. Sol je prethodno izvagana na analitičkoj vagi.

Za izolaciju stroncija i olova iz realnih uzoraka korištena je morska voda uzorkovana 2016. godine.

### 3.1.3. Alkoholi, kiseline i ostale kemikalije

U **Tablici 1** navedene su kemikalije korištene u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada.

**Tablica 1.** Naziv, molekulske formule, čistoća i proizvođač korištenih kemikalija

Naziv	Molekulska formula	Čistoća	Proizvođač
metanol 99 %-tni	$\text{CH}_4\text{O}$	p.a.	Gram-mol, Zagreb
etanol 96 %-tni	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	p.a.	Kefo, Zagreb
2-propanol 99,5 %-tni	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	p.a.	Gram-mol, Zagreb
dušična kiselina	$\text{HNO}_3$	p.a.	Kemika, Zagreb
klorovodična kiselina 36,5 %-tna	$\text{HCl}$	p.a.	Kemika, Zagreb
natrijev hidroksid	$\text{NaOH}$	p.a.	Kemika, Zagreb
amonijev karbonat	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	p.a.	Sigma-Aldrich, Njemačka

Alkoholne otopine dušične kiseline i klorovodične kiseline priređivane su razrjeđivanjem  $5 \text{ mol L}^{-1}$  kiselina s odgovarajućim alkoholom.  $5 \text{ mol L}^{-1}$  otopine kiselina dobivene su razrjeđivanjem koncentriranih kiselina. Koncentracija viša od  $5 \text{ mol L}^{-1}$  može izazvati reakciju s alkoholom.

### 3.1.4. Morska voda

U radu je korištena morska voda iz Jadranskog mora uzeta na otvorenom moru čiji je salinitet oko 35 ‰. To znači da na svaku litru (1000 mL) morske vode dolazi 35 g različitih soli (uglavnom NaCl-a uz nešto Mg i Ca soli). U morskoj vodi otopljeno je niz elemenata ali su njihove koncentracije u pravilu niske. Tako npr. morska voda oko  $8 \text{ mg L}^{-1}$  stroncija. 1 litra morske približno sadrži:

- $\text{NaCl}=23,8302\text{g}$

- $\text{Na}_2\text{SO}_4=3,9760 \text{ g}$
- $\text{KNO}_3=0,9144 \text{ g}$
- $\text{NaHCO}_3=0,1950 \text{ g}$
- $\text{CaCO}_3=1,0260 \text{ g}$
- $\text{MgCO}_3=4,4806 \text{ g}$

## 3.2. Instrumenti

### 3.2.1. Analitička vaga

Za vaganje soli i smola korištena je analitička vaga Mettler Toledo AX205 Delta Range (*Slika 14.*).



*Slika 14. Mettler Toledo AX205 Delta Range*

### 3.2.2. Atomski apsorpcijski/emisijski spektrometar

Za detekciju i kvantitativno određivanje olova, stroncija i drugih elemenata korišten je atomski apsorpcijski/emisijski spektrometar Perkin Elmer Analyst 400 i odgovarajuće šuplje katodne lampe za stroncij i olovo. Na *Slici 15* prikazan je instrument korišten u ovome radu.



*Slika 15. Atomski apsorpcijski spektrometar Perkin Elmer AAAnalyst 400*

Atomski apsorpcijski spektrometar povezan je računalnim programom WinLab 32 for AA pomoću kojeg se postavljaju eksperimentalni uvjeti instrumenta. Rezultati dobiveni mjerenjem uređuju se u Data manageru.

Plamen nastaje kombinacijom sintetskog zraka i acetilena. Maksimalni tlak acetilena u boci iznosi 25 bar dok kod sintetskog zraka iznosi 200 bar. Izlazni tlak iz boce mora biti konstantan i za acetilen iznosi 1 bar, a za sintetski zrak je 5 bar. Protok sintetskog zraka je 10 Lmin<sup>-1</sup>, a acetilena 2,5 bar. Kombinacijom plinova acetilena i sintetskog zraka postiže se temperatura od 2400-2700 K.

Šuplje katodne cijevi koje su korištene za atomsku apsorpcijsku spektrometriju su Perkin Elmer Lumina<sup>TM</sup> lampe.

U **Tablici 2** nalaze se elementi koje se određivalo atomskom apsorpcijskom spektrometrijom, valne duljine i širine pukotina koje su postavljene u programu WinLab 32 for AA.

**Tablica 2.** Element, valna duljina i širina pukotine

Element		$\lambda/\text{nm}$	širina pukotine/nm
<b>Pb</b>	apsorpcija (AES)	405,8	0,2
<b>Ca</b>	emisija (AES)	422,7	0,2
<b>K</b>	emisija (AES)	766,5	0,2/0,4
<b>Na</b>	emisija (AES)	589,0	0,2/0,4
<b>Rb</b>	emisija (AES)	780,0	0,2/0,4
<b>Sr</b>	Apsorpcija/emisija (AES)	460,7	0,2/0,4

### 3.2.3. Gama spektrometar

Za detekciju radioaktivnih izotopa korištena je visokorezolucijska gama spektrometrija. Gama spektrometrijski sustav na kojem su određivani <sup>88</sup>Y i <sup>85</sup>Sr sastoji od germanijevog detektora (broad energy detektor Canberra) koji je smješten u olovnu zaštitu, računala i softvera Genie PC (Canberra) (**Slika 16.**). Za mjerenje uzoraka upotrebljavaju se posude točno određene geometrije. Uzorci se stavljaju u takve posude te mjere. Uzorak se mora pažljivo smjestiti na detektor pri čemu treba voditi računa o simetričnom postavljanju uzorka (uzorak mora biti centriran). Prije mjerenja otvara se program Gamma Acquisition & Analysis. U postavkama se bira vrijeme snimanja spektra. Nakon pokretanja mjerenja provjerava se da li je mjernje uredno (teče li vrijeme i mjere li se impulsi u spektru). Mjerenje se automatski zaustavlja kad protekne zadano vrijeme i spektar se pohranjuje na disk računala pod određenim imenom. Taj spektar se koristi za kvalitativno i kvantitativno određivanje pojedinih izotopa.



*Slika 16. Gama spektrometar*

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Određivanje koeficijenta raspodjele

Ispitivanja su provedena statičkom tzv. „batch“ tehnikom. U Erlenmayerovu tikvicu odvagano je 0,50 g izmjenjivča Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I u  $\text{NO}_3^-$  obliku. Dodano je 50 mL ispitivane otopine, te je uzorak, uz mućkanje, ostavljen u kontaktu s izmjenjivačem 2h. Početna koncentracija olova i stroncija te ostalih ispitivanih kationa u pripremljenim otopinama iznosila je  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Sve otopine su sadržavale različite alkoholne otopine (metanol, 2-propanol, etanol) a koncentracije otopina dušične i kloridne kiseline u alkoholu su bile 0,25, 0,50, 0,75 i  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Nakon što je uspostavljena ravnoteža, uziman je alikvot otopine u kojem je koncentracija kationa, određivana pomoću atomskog apsorpcijskog/emisijskog spektrometra (AAS/AES). Prije svakog mjerenja, izrađena je kalibracija instrumenta sa standardima određenog kationa od  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  i  $10 \text{ mg L}^{-1}$ .

Koeficijent raspodjele je zatim izračunat prema slijedećoj jednadžbi:

$$K_D = \frac{c_0 - c}{c} * \frac{V}{m} \quad (16)$$

gdje je:

- $c_0$ - početna koncentracija iona u otopini [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
- $c$ - konačna koncentracija iona nakon uspostavljanja ravnoteže [ $\text{mg L}^{-1}$ ]
- $V$ - volumen otopine [mL]
- $m$ - masa izmjenjivača [g]
- 

Na opisani način istražena je ovisnost koeficijenta raspodjele stroncija i olova u određenoj smjesi kloridne i dušične kiseline te alkohola (metanol, etanolu, 2-propanolu).

### 3.3.2. Pripremanje kolone punjene anionskim izmjenjivačem Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I

Izvagano je 4,0 g anionskog izmjenjivača Amberlite CG-400 u  $\text{Cl}^-$  formi (100-200 mesh, Fluka, Švicarska) i ostavi se u redestiliranoj vodi da nabubri. Izmjenjivač se kvantitativno prenese u staklenu kolonu promjera  $\phi = 1$  cm, duljine  $l = 25$  cm. Kroz kolonu se propusti 25 mL dušične kiseline, koncentracije  $5 \text{ mol L}^{-1}$ , da bi se izmjenjivač preveo u  $\text{NO}_3^-$  oblik. Kolone se zatim pripreme za vezanje određenog kationa propuštanjem odgovarajućeg eluensa. Na *Slici 17* prikazane su kolone korištene u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada.



*Slika 17.* Lijevo na slici je kolona punjena anionskim izmjenjivačem Serdolit™ CG-400 I a desno je kolona punjena anionskim izmjenjivačem Amberlite CG-400

### 3.3.3. Određivanje krivulje prodora stroncija

Pripremi se 250 mL otopine dušične kiseline koncentracije  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  u metanolu u kojoj je koncentracija stroncija  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Točna vrijednost koncentracije stroncija se odredi na atomskom apsorpcijskom spektrometru. Otopina se propušta kroz kolonu punjenu izmjenjivačem Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I pripremljenu na opisani način. Skupljaju se frakcije po 10 mL u kojima se koncentracija prisutnog stroncija određuje pomoću AAS.

### 3.3.4 Određivanje krivulje eluiranja stroncija

Kolona korištene za određivanje krivulje prodora regenerira se propuštanjem 50 mL otopine dušične kiseline koncentracije  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  u metanolu. Zatim se na kolone



kvantitativno prenese uzorak (0,100 mL standardne otopine stroncija koncentracije  $10 \text{ g L}^{-1}$  u 3 mL otopine dušične kiseline koncentracije  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  u etanolu kako bi se što bolje vezao). Kolona se zatim eluira otopinom dušične kiseline koncentracije  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  u metanolu. Skupljaju se frakcije po 10 mL i u njima određuje koncentracija stroncija pomoću AAS.

### 3.3.5. Odjeljivanje kalcija, stroncija, olova i rubidija na modelnom uzorku

Modelni uzorak za odjeljivanje kalcija, stroncija, olova i rubidija pripremljen je na način da se u čašu stavi po 0,10 mL otopine navedenih kationa sljedećih koncentracija:  $9,998 \text{ mg L}^{-1}$  kalcija,  $9,996 \text{ mg L}^{-1}$  stroncija,  $9,997 \text{ mg L}^{-1}$  olova,  $10,001 \text{ mg L}^{-1}$  rubidija. U otopinu se doda i 3 mL otopine dušične kiseline u metanolu, uzorak se kvantitativno prenese na kolone punjene anionskim izmjenjivačima Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I u  $\text{NO}_3^-$  obliku. Kroz kolonu se propusti otopina dušične kiseline koncentracije  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  u metanolu pri čemu se najprije kalcij otpušta, a pri kraju se eluira redestiliranom vodom kako bi se olovo skinulo s kolone.

Eluiranjem se skupljaju frakcije po 10 mL u kojima se određuje koncentracija elemenata atomskim apsorpcijskim spektrometrom.

### 3.3.6. Taloženje kationa iz uzorka morske vode

Efikasnost taloženja olova, itrija i stroncija iz morske vode u prisutnosti amonij karbonata i natrij hidroksida ispitivana je tako da su u uzorak morske vode dodani radioaktivni izotopi  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Y}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ . Uzorku od 300 mL morske vode dodano je:

- 0)  $0 \text{ mg L}^{-1}$  olova i itrija
- 1)  $5 \text{ mg L}^{-1}$  olova i itrija
- 2)  $15 \text{ mg L}^{-1}$  olova i itrija
- 3)  $50 \text{ mg L}^{-1}$  olova i itrija

te poznate aktivnosti  $^{88}\text{Y}$  i  $^{85}\text{Sr}$ . Sr i Y taloženi su dodavanjem zasićene otopine amonijeveg karbonata i NaOH uz podešavanje pH. Kationi se talože pomoću amonijeveg karbonata pri pH 10,5 a s NaOH pri pH 9. Uzet je alikvot otopine nakon taloženja te je određivana aktivnost  $^{88}\text{Y}$  i  $^{85}\text{Sr}$  gama spektrometrijski. Efikasnost taloženja izračunata je iz omjera početne  $A_0$  i konačne aktivnosti A u otopini  $\eta = (A_0 - A) / A_0$

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

Kao što je spomenuto cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti kromatografske izolacije stroncija i olova iz kompleksnih smjesa pomoću izmjenjivača Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I koji je uveden kao zamjena za Amberlite CG-400. Stroncij i olovo mogu se kromatografski odjeliti od niza elemenata pomoću izmjenjivača Amberlite CG-400 u NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obliku iz alkoholnih otopina dušične i klorovodične kiseline. S obzirom da je način odjeljivanja stroncija i olova na Amberlite CG-400 dobro definiran da bi se utvrdili uvjeti pri kojima je takvo odjeljivanje moguće na izmjenjivaču Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I provedena su istraživanja u kojima je studirana jakost vezanaja stroncija i olova na oba izmjenjivača te njihovo ponašanje tijekom kromatografskog odjeljivanja.

#### 4.1. Određivanje koeficijenata raspodjele

U prethodnim radovima prikazana je mogućnost izolacije stroncija, olova i itrija iz uzoraka upotrebom anionskog izmjenjivača Amberlite CG-400 i alkoholnih otopina dušične kiseline. Naime, utvrđena je mogućnost vezanja navedenih elemenata te njihovog odjeljivanja od alkalijskih elemenata, kalcija, magnezija itd. Međutim i neki drugi kationi mogu se vezati na anionski izmjenjivač iz alkoholnih otopina i uz uvjet da izmjenjivač bude u nitratnom obliku jer se ne radi o klasičnoj ionskoj izmjeni nego elektrostatskoj sorpciji što je detaljnije objašnjeno u radovima.

Sposobnost vezanja (odnosno koeficijenti raspodjele) kationa na izmjenjivaču Amberlite CG-400 u NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obliku iz 0,25 mol L<sup>-1</sup> otopina HNO<sub>3</sub> u metanolu i etanolu prikazana je u **Tablici 3** a preuzeta je iz literature. [24]

**Tablica 3.:** Ovisnost koeficijenata raspodjele kationa na izmjenjivaču Amberlite CG-400 u NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obliku o upotrijebljenoj alkoholnoj otopini dušične kiseline

Element	$K_D$ (mL g <sup>-1</sup> )	
	0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u etanolu
Ca	5	18,5
Sr	49	136
Y	40	138
Bi	1397	466
Pb	700	2000
Na,K,Cs	ne vežu se	slabo se vežu
Mg	ne veže se	slabo se vežu
Ba,Ra	čvrsto se vežu	čvrsto se vežu
Fe,Co,Ni,Al,Cu,Cr,Mn	ne vežu se	ne vežu se
La,Ce	čvrsto se vežu	čvrsto se vežu

Poznato je da na jakost vezanja utječe i sastav otopine (polarnost alkoholnih smjesa), odnosno udio vode ili acetona u alkoholu (metanolu, etanolu). Literaturni podaci pokazuju da koeficijenti raspodjele stroncija, itrija i olova za izmjenjivač Amberlite CG-400 i smjesu dušične kiseline i alkohola ovise o polarnosti odnosno dielektričnoj konstanti otopine te da rastu s smanjenjem polarnosti. Isto tako pokazuju da u prisutnosti vode koeficijenti raspodjele opadaju te veća količina vode i niža koncentracija nitrata uzrokuju ranije eluiranje kationa tj onemogućavaju odjeljivanje. [25]

Da bi se odredili radni uvjeti za kromatografsko odjeljivanje stroncija i olova, potrebno je najprije odrediti koeficijente raspodjele, jer mogućnost odjeljivanja i efikasnost primarno ovise o jačini vezanja određenog iona na izmjenjivač. Općenito, kada je koeficijent raspodjele za neki ion velik, onda nepokretna faza snažno zadržava taj ion, a kada je njegova vrijednost mala, onda vrijedi suprotno. Inače, ioni istog oksidacijskog stanja mogu imati različite vrijednosti koeficijenata raspodjele, što se povezuje s veličinom solvativiranog iona, kao i s nekim drugim svojstvima. U **Tablici 4** i **Tablici 5** su prikazni rezultati određivanja koeficijenta raspodjele Sr i Pb te nekih alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata u prisutnosti alkoholnih otopina klorovodične kiseline.

**Tablica 4.** Ovisnost koeficijenata raspodjele stroncija o koncentraciji klorovodične kiseline u alkoholu na anionskom izmjenjivaču Amberlite CG-400

otopina	K	Sr	Rb	Ca	Pb	Ba
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	<10	<10	<10	<10	30	74
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u etanolu	15	11	16	<10	32	100
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u 2- propanolu	37	15	10	<10	27	90

**Tablica 5.** Ovisnost koeficijenata raspodjele stroncija o koncentraciji klorovodične kiseline u alkoholu na anionskom izmjenjivaču Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I

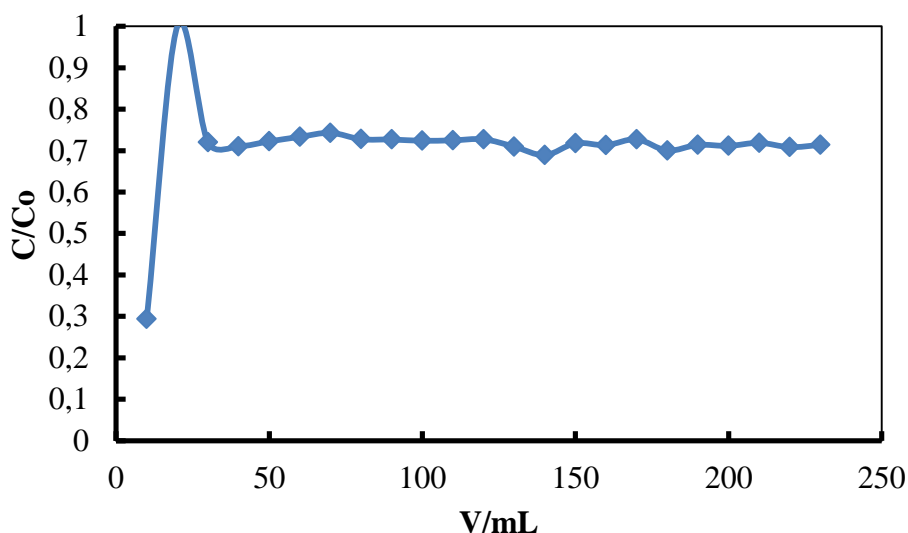
otopina	K	Sr	Rb	Ca	Pb	Ba
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	<10	16	15	<10	40	74
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u etanolu	12	14	16	<10	34	70
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u 2- propanolu	31	15	11	>10	40	100

Dobiveni rezultati pokazuju da su koeficijenti raspodjele za klorovodičnu kiselinu u ispitivanim alkoholima relativno niski tj. njihovo vezanje je relativno slabo. Povećanjem koncentracije kiseline u metanolu čini se da raste jakost vezanja Sr što se može vidjeti iz rezultata prikazanih u **Tablici 6**. Međutim kako se radi o alkoholnoj otopini postoji mogućnost da zbog povećanja koncentracije klorida dođe do taloženja. Zbog toga su rađeni koeficijenti raspodjele s izotopom  $^{85}\text{Sr}$  kako bi se što više smanjila koncentracija Sr te izbjeglo taloženje (koncentracija stroncija je ispod 1 nanograma po litri). Naime određivanje  $K_D$  preko obilježivača je točnije iz niza razloga koji su dobro poznati ( $^{85}\text{Sr}$  je gama emiter koji se čija aktivnost se lako određuje gamaspektrometrijski). Dobiveni rezultati prikazani su u **Tablici 7**.

**Tablica 6.** Ovisnost koeficijenta raspodjele stroncija o koncentraciji klorovodične kiseline u metanolu na smolama Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I

otopina	$K_D(\text{Sr})/\text{mLg}^{-1}$ Amberlite CG-400	$K_D(\text{Sr})/\text{mLg}^{-1}$ Serdolit <sup>TM</sup> CG-400 I
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	8,62	5,25
0,50 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	17,85	15,51
0,75 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	30,42	33,68
1 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	47,97	43,67

Iz tih rezultata se vidi se stroncij vrlo slabo veže na oba izmjenjivača te da su rezultati u prethodnom slučaju nepouzdana (netočni). To je pokazao također i eksperiment na koloni. Naime snimana je krivulja prodora stroncija u prisutnosti klorovodične kiseline (**Slika 18**). Iz dobivenih rezultata vidi se da se stroncij ne zadržava na koloni. Stoga se može pretpostaviti da će i ponašanje ostalih kationa biti slično.



**Slika 18.** Krivulja prodora stroncija iz otopine  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  u metanolu kroz kolonu punjenu izmjenjivačem Amberlite CG-400 ( $\text{NO}_3^-$  oblik); promjer kolone  $\phi = 1 \text{ cm}$ ; masa izmjenjivača  $m = 3,00 \text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $l = 8 \text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1 \text{ mL/min}$ ;  $a = 6,28$

Pomoću  $^{85}\text{Sr}$  određivani su koeficijenti raspodjele i za dušičnu kiselinu (**Tablica 7.**). Iz tih rezultata se vidi da je jakost vezanja na oba izmjenjivača podjednaka te da opada s porastom koncentracije kiseline što je u skladu s literaturnim podacima. Isto vrijedi i za vezanje itrija čiji koeficijenti raspodjele su određivani preko  $^{88}\text{Y}$  (**Tablica 8.**).

**Tablica 7.** Ovisnost koeficijenta raspodjele stroncija-85 o koncentraciji klorovodične i dušične kiseline u metanolu na smolama Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I

otopina	$K_D(^{85}\text{Sr})/\text{mL g}^{-1}$	$K_D(^{85}\text{Sr})/\text{mL g}^{-1}$
	Amberlite CG-400	Serdolit <sup>TM</sup> CG-400 I
$0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ u metanolu	4,3	3,5
$0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ u metanolu	3,4	3,5
$0,75 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ u metanolu	3,3	3,3
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ u metanolu	3,6	3,5
$0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ u metanolu	48,8	53,2
$0,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ u metanolu	41,8	45,8
$0,75 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ u metanolu	46,5	45,8
$1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ u metanolu	42,4	38,4

**Tablica 8.** Ovisnost koeficijenta raspodjele itrija-88 o koncentraciji klorovodične i dušične kiseline u metanolu na smolama Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I

otopina	$K_D(^{88}\text{Y})/\text{mL g}^{-1}$	$K_D(^{88}\text{Y})/\text{mL g}^{-1}$
	Amberlite CG-400	Serdolit <sup>TM</sup> CG-400 I
0,25 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	4,6	3,5
0,50 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	3,4	3,5
0,75 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	3,3	3,3
1 mol L <sup>-1</sup> HCl u metanolu	3,6	3,5
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	48,8	53,2
0,50 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	41,8	45,8
0,75 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	46,5	45,8
1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	42,4	38,4

Potrebno je napomenuti da je određivanje koeficijenta raspodjele itrija rađeno iz razloga što se radioaktivni <sup>90</sup>Sr može određivati preko <sup>90</sup>Y to jest izolacija itrija omogućava određivanje <sup>90</sup>Sr. Nadalje rezultati određivanja koeficijenta raspodjele olova za oba izmjenjivača pokazali su da se olovo čvrsto veže na oba izmjenjivača te da je njihovo ponašanje slično. Iz rezultata prikazanih u **Tablici 9** vidi se da jakost vezanja opada s porastom koncentracije dušične kiseline na oba izmjenjivača.

**Tablica 9.** Ovisnost koeficijenta raspodjele olova o koncentraciji dušične kiseline u metanolu na smolama Amberlite CG-400 I i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400

otopina	$K_D(\text{Pb})/\text{mL g}^{-1}$	$K_D(\text{Pb})/\text{mL g}^{-1}$
	Amberlite CG-400	Serdolit <sup>TM</sup> CG-400 I
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	390,67	417,86
0,50 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	292,46	261,14
0,75 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	229,59	192,74
1 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	240,13	158,77

Spomenuto je da jakost vezanja ovisi o dielektričnim svojstvima odnosno da jakost vezanja raste s opadanjem polarnosti alkohola, odnosno udjelom vode u alkoholu. Kako adsorpciju uzrokuju elektrostatske sile, manje polaran alkohol (ima manju dielektričnu konstantu) će pojačavati privlačenje između suprotnih ionskih vrsta u sustavu otopine alkohol-izmjenjivač, i tako pojačati adsorpciju elementa i obrnuto ako raste dielektrična konstanta smanjuju se privlačne sile i opada jakost vezanja. To se može vidjeti iz rezultata određivanja koeficijenta raspodjele stroncija i olova koji su prikazani u **Tablicama 10 i 11**.

**Tablica 10.** Ovisnost koeficijenata raspodjele stroncija o prisutnosti dušične kiseline i/ili vode u alkoholnim otopinama na smolama Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I

otopina	$K_D(\text{Sr})/\text{mLg}^{-1}$ Amberlite CG-400	$K_D(\text{Sr})/\text{mLg}^{-1}$ Serdolit™ CG- 400 I
metanol	41,55	45,13
etanol	202,93	240,02
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	50,36	78,69
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu, 10 % H <sub>2</sub> O	15,6	19,7
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu, 20 % H <sub>2</sub> O	6,7	5,6

**Tablica 11.** Ovisnost koeficijenata raspodjele olova o prisutnosti dušične kiseline i/ili vode u alkoholnim otopinama na smolama Amberlite CG-400 i Serdolit™ CG-400 I

otopina	$K_D(\text{Pb})/\text{mLg}^{-1}$ Amberlite CG-400	$K_D(\text{Pb})/\text{mLg}^{-1}$ Serdolit™ CG- 400 I
metanol	362,32	315,80
etanol	2078,64	972,96
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu	605,21	489,97
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu, 10 % H <sub>2</sub> O	253,10	212,30
0,25 mol L <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> u metanolu, 20 % H <sub>2</sub> O	165,95	138,37

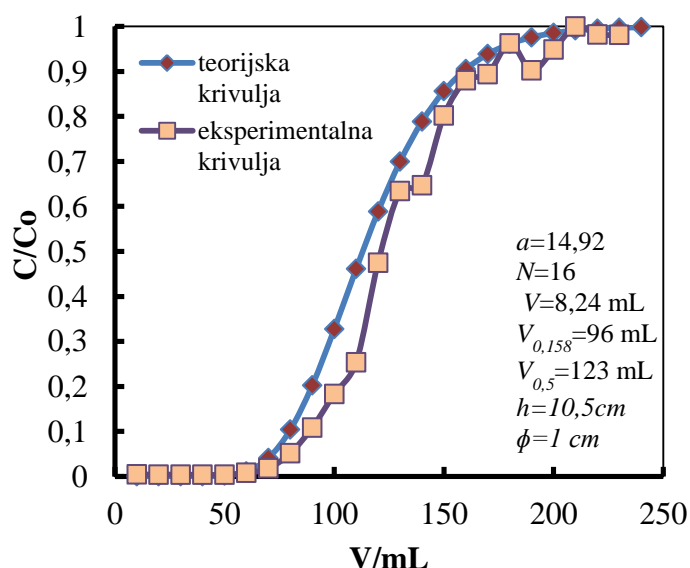
Naime iz ovih rezultata se vidi da jakost vezanja raste za oba kationa na oba izmjenjivača sa smanjenjem polaranosti alkohola (metanol<etanol) a olovo se puno čvršće veže nego stroncij. Isto tako može se uočiti da je vezanje jače iz otopine kiseline u metanolu nego iz čistog metanola. Međutim dodatak vode izrazito smanjuje jakost vezanja s tim da je utjecaj na vezanje stroncija puno izraženij nego na olovo. Ovaj fenomen može biti koristan u praksi je omogućava ubrzanje izolacije iz realnog uzorka.

## 4.2. Kromatografsko odjeljivanje stroncija i olova

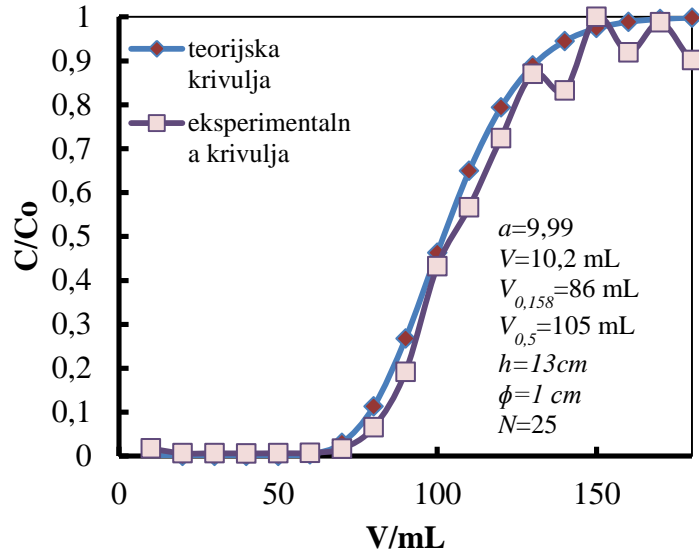
Prethodni rezultati određivanja koeficijenta raspodjele te literturni podaci navode na zaključak da će izolacija i odjeljivanje Sr i Pb na izmjenjivaču Serdolit biti moguća jednako kao i na izmjenjivaču Amberlite CG-400. Da bi se ta tvrdnja dokazala napravljeni su eksperimenti kromatografskog odjeljivanja na kolonama te su dobiveni rezultati uspoređivani. Prethodno su kolone karakterizirane snimanjem krivulja prodora stroncija. Upotrebom eksperimentalno određene krivulje prodora određen je broj teorijskih tavana i koeficijent zadržavanja na koloni prema relacijama danim u teorijskom dijelu. Ti parametri upotrijebljeni



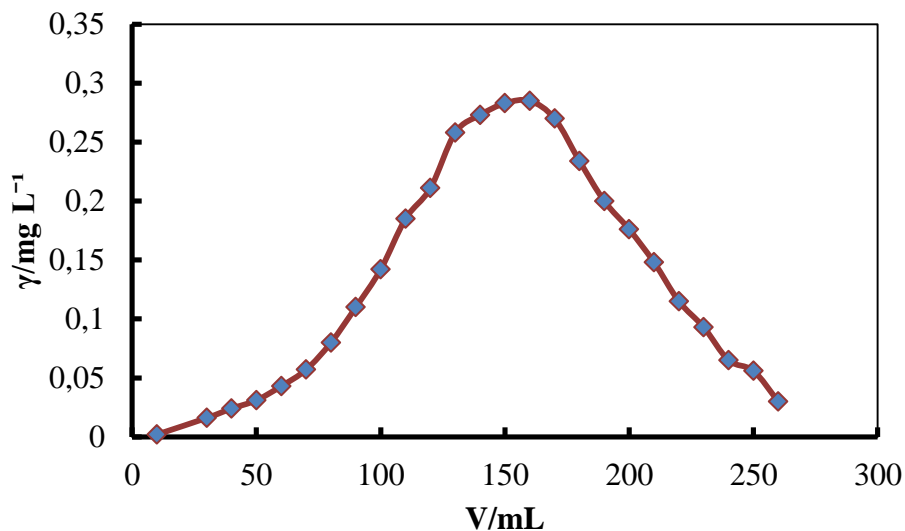
su za teorijsko računanje krivulje prodora pomoću relacije **1**. Vrijednosti *erf*(*x*) funkcije računati su numeričkom integracijom (program pisan u Basicu). Dobiveni rezultati prikazani su na *Slikama 19* i *20*. Iz dobivenih rezultata može se uočiti da je koeficijent zadržavanja na Amberlite CG-400 za stroncij 14 dok je na Serdolit™ CG-400 I 10. Broj teorijskih tavana za Amberlite CG-400 je 16 dok je za Serdolit™ CG-400 I 25. Teorijska krivulja uglavnom slijedi eksperimentalnu a dobivena odstupanja u mogu se pripisati pogrešci mjerenja razlika koncentracija Sr na AAS. Ove krivulje korespondiraju s krivuljama eluiranja prikazanim na *Slikama 21* i *22*. Naime usporedbom krivulja se vidi da se broj teorijskih tavana izračunat iz krivulja prodora podudara s krivuljama eluiranja. Krivulja eluiranja na Amberlite CG-400 šira je od one na Serdolit™ CG-400 I. Potrebno je napomenuti da broj teorijskih tavana izračunat iz krivulje prodora nije jednak onom na krivulji eluiranja što se može vidjeti iz usporedbe relacija u teorijskom dijelu.



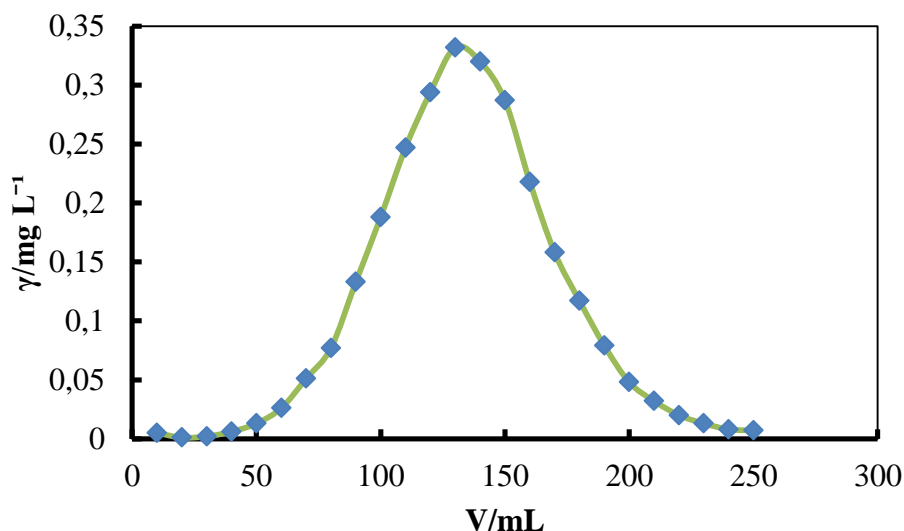
*Slika 19.* Krivulja prodora stroncija iz  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  otopine  $\text{HNO}_3$  u metanolu na anionskom izmjenjivaču Amberlit CG-400 ( $\text{NO}_3^-$  oblik) dobivene eksperimentom i kompjutorskim proračunom



*Slika 20. Krivulja prodora stroncija iz  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  otopine  $\text{HNO}_3$  u metanolu na anionskom izmjenjivaču Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I ( $\text{NO}_3^-$  oblik) dobivene eksperimentom i kompjutorskim proračunom*

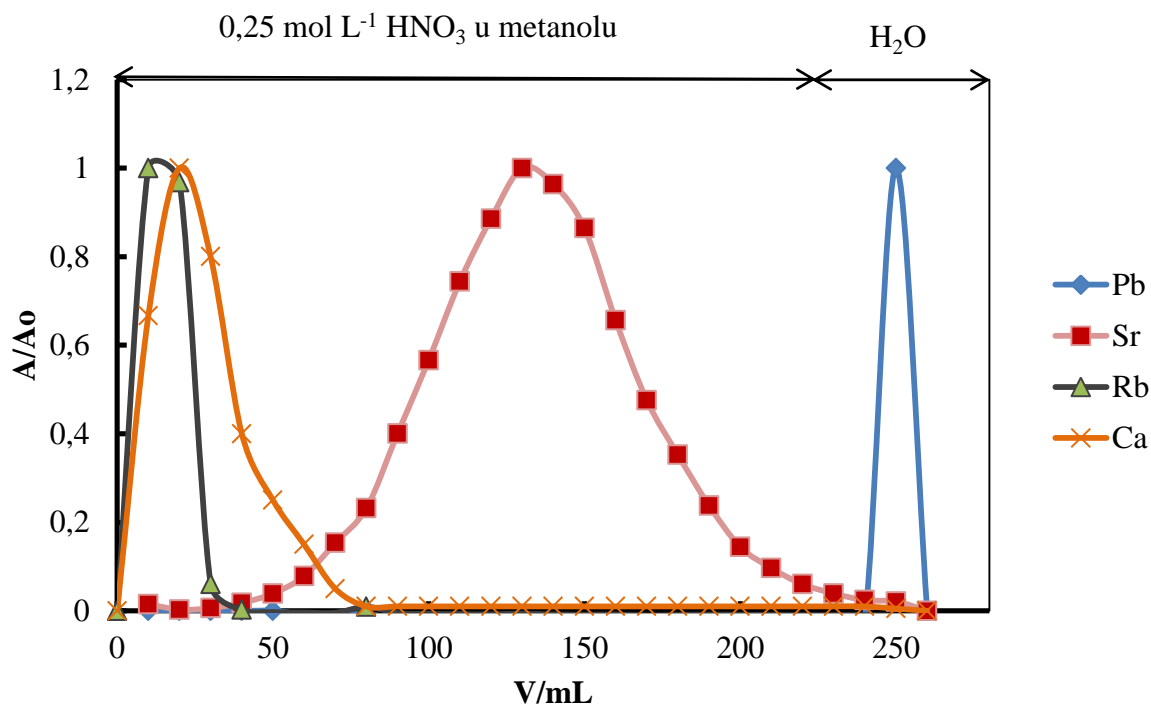


*Slika 21. Krivulja eluiranja stroncija iz otopine  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  u metanolu kroz kolonu punjenu izmjenjivačem Amberlite CG-400 ( $\text{NO}_3^-$  oblik); promjer kolone  $\phi=1 \text{ cm}$ ; masa izmjenjivača  $m=4,00 \text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $h=11,5 \text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1 \text{ mL/min}$*

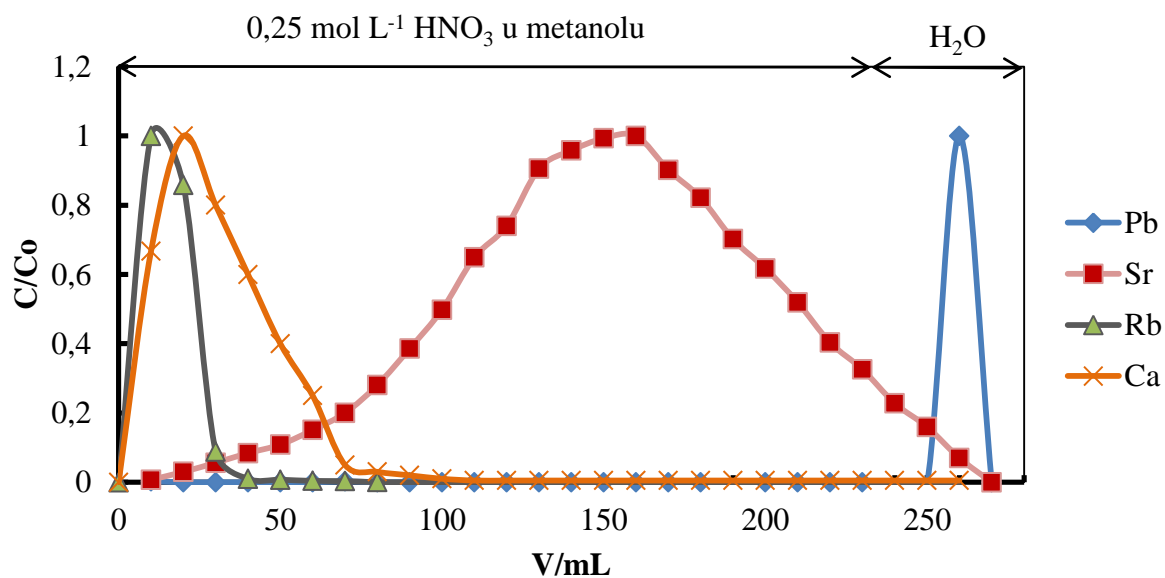


*Slika 22. Krivulja eluiranja stroncija iz otopine  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  u metanolu kroz kolonu punjenu izmjenjivačem Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I ( $\text{NO}_3^-$  oblik); promjer kolone  $\phi = 1 \text{ cm}$ ; masa izmjenjivača  $m = 4,00 \text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $h = 13,5 \text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1 \text{ mL/min}$*

Kod određivanja radioaktivnih izotopa olova i stroncija u realnim uzorcima nužna je njihova izolacija te odjeljivanje od svih smetajućih elemenata. Stoga su snimane krivulje eluiranja kako bi se utvrdila „rezolucijska moć izmjenjivača“. Naime najveći problem je odjeljivanje kalcija i stroncija zbog njihove izrazite sličnosti u kemijskom ponašanju. Kako je kalcij izrazito zastupljen u gotovo svim prirodnim uzorcima njegovo uklanjanje nužno je kod određivanja radioaktivnih izotopa. Izmjenjivač Amberlite CG-400 u kombinaciji s alkoholnim otopinama pokazao se kao dobro rješenje za taj problem. S obzirom na prethodne rezultate određivanja koeficijenata raspodjele, te krivulja prodora i eluiranja može se pretpostaviti da će i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I biti moguće uspješno upotrijebiti za odjeljivanje kalcija ali i ostalih elemenata. Rezultati određivanja krivulja eluiranja prikazani na **Slikama 23** i **24** to potvrđuju. Iz tih rezultat se vidi da Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I daje užu krivulju (veći broj teorijskih tavana) te da bi odjeljivanje od kalcija moglo biti efikasnije nego na Amberlitu CG-400. Potrebno je napomenuti da je povećanjem visine stupca moguće povećati broj teorijskih tavana, to jest moguće je povećati rezolucijsku moć kolone. Kao što se očekivalo olovo se vrlo čvrsto veže na kolonu i moguće ga je odijeliti od stroncije te ostalih elemenata.

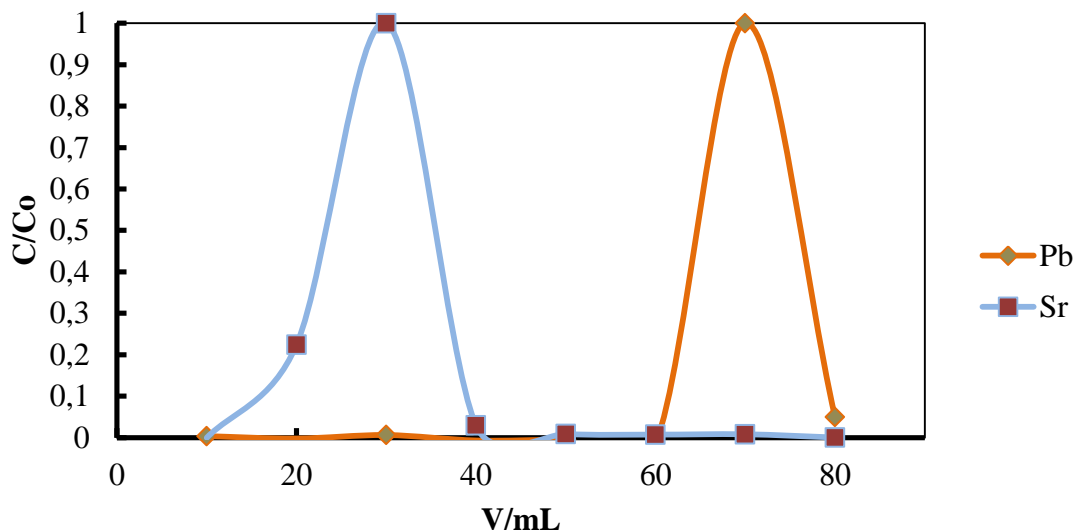


**Slika 23.** Odjeljivanje kalcija, stroncija, olova i rubidija na anionskom izmjenjivaču Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oblik); promjer kolone  $\phi = 1\text{cm}$ ; masa izmjenjivača  $m = 4,00\text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $h = 13,5\text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1\text{ mL/min}$ ,



**Slika 24.** Odjeljivanje kalcija, stroncija, olova i rubidija na anionskom izmjenjivaču Amberlit CG-400 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> oblik); promjer kolone  $\phi = 1\text{cm}$ ; masa izmjenjivača  $m = 4,00\text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $h = 11,5\text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1\text{ mL/min}$

Za ubrzanje procesa izolacija nakon eluiranja kalcija stroncij se može eluirati brzo sa smjesom alkohola (*Slika 25.*). Olovo ostaje vezano na koloni punjenoj Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I izmjenjivačem. Lako se eluira vodom nakon eluiranja kalcija. Ovaj rezultat identičan je onom koji je dobiven za Amberlite CG-400.



*Slika 25.* Krivulja eluiranja stroncija iz otopine  $0,25 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  u metanolu sa  $20\% \text{ H}_2\text{O}$  kroz kolonu punjenu izmjenjivačem Amberlite CG-400 ( $\text{NO}_3^-$  oblik); promjer kolone  $\phi = 1 \text{ cm}$ ; masa izmjenjivača  $m = 4,00 \text{ g}$ ; visina stupca izmjenjivača  $h = 11,5 \text{ cm}$ ; brzina protoka je  $1 \text{ mL/min}$

### 4.3. Koncentriranje Sr i Pb iz uzorka morske vode

Za kvantitativno određivanje radioaktivnih izotopa stroncija u morskoj vodi kao metoda koncentriranja može se koristiti se taloženje. Koncentriranje je potrebno kako bi se osigurala aktivnost koja je dovoljna da se radioaktivno izotopi mogu pouzdano detektirati kvantitativno odrediti. To znači da je potrebno osigurati aktivnost koja je viša barem tri puta od fluktuacije osnovnog zračenja koje registrira instrument. Za kvantitativno određivanje nužno je da taloženje bude potpuno što je u realnim uvjetima teško postići. Ako taloženje nije potpuno za kvantitativno određivanje potrebno je poznavati postotak istaloženog kationa kako bi se mogla napraviti korekcija rezultata. Zbog toga se ispitivala efikasnost taloženja itrija i stroncija sa amonij karbonatom i natrij hidroksidom. U morsku vodu dodana je poznata koncentracija stabilnog itrija a koncentracija stroncija u morskoj vodi određena je na AAS. U morsku vodu su dodani  $^{85}\text{Sr}$  i  $^{88}\text{Y}$  poznate aktivnosti. Talozenje itrija bitno je zbog određivanja radioaktivnog stroncija iz razloga koji su prethodno spomenuti. U morsku vodu također je dodano stabilno olovo poznate koncentracije uz dodatak  $^{210}\text{Pb}$  poznate aktivnosti. Spomenuti kationi taloženi su zasićenom otopinom natrij karbonata i koncentrirane otopine NaOH. Radioaktivni obilježivači dodani su zbog lakšeg i točnijeg mjerenja. Efikasnost taloženja određena je kako je opisano u eksperimentalnom dijelu. U *Tablici 12.* prikazani su rezultati efikasnosti taloženja Sr i Y.

**Tablica 12.** Iskorištenje  $^{85}\text{Sr}$  i  $^{88}\text{Y}$  iz morske vode nakon taloženja s NaOH i amonijevim karbonatom

Taloženje pomoću	$\eta(^{88}\text{Y})$	$\eta(^{85}\text{Sr})$
Amonijev karbonat-0	0,9978	0,5145
Amonijev karbonat-1	0,9262	0,5537
Amonijev karbonat-2	0,9009	0,5058
Amonijev karbonat-3	0,9702	0,5822
NaOH-0	0,9792	0,0055
NaOH-1	0,9272	0,0210
NaOH-2	0,8180	0,0084
NaOH-3	0,9555	0,0686

Iz rezultata vidi se da se Y taloži u prisutnosti obje otopine dok se stroncij taloži samo u prisutnosti amonijevog karbonata. Taloženje itrija efikasnije je od taloženja stroncija s obzirom da se itrij taloži kao hidroksid u oba slučaja (ne kao karbonat). Stroncij se ne taloži u prisutnosti NaOH dok je taloženje sa amonijevim karbonatom parcijalno i ovisi o pH. U **Tablici 13** nisu prikazani rezultati taloženja olova jer se olovo potpuno taloži.

## **5.ZAKLJUČAK**

U radu su određeni optimalni uvjeti za kromatografsku izolaciju stroncija, olova i rubidija iz modelnog uzorka pomoću anionskih izmjenjivača Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I u NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obliku. Kao eluens je korištena 0,25 mol L<sup>-1</sup> otopina HNO<sub>3</sub> u metanolu.

Iz rezultata dobivenih za koeficijente raspodjele stroncija i olova je vidljivo da jakost vezanja kationa na anionskim izmjenjivačima ovisi o polarnosti alkohola, koncentraciji dušične kiseline te o udjelu vode u otopinama. Olovo se izrazito čvrsto veže na anionske izmjenjivače Amberlite CG-400 i Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I u NO<sub>3</sub><sup>-</sup> obliku, gotovo podjednako jako na oba izmjenjivača. Vezanje stroncija je puno slabije. Stroncij se najčvršće veže iz 0,25 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> u metanolu. Porastom koncentracije dušične kiseline dolazi do slabijeg vezanja olova i stroncija u uzorku. Dodatak manje količine vode alkoholnim otopinama smanjuje jakost vezanja olova i stroncija.

Utvrđeno je da se stroncij i olovo mogu odijeliti od kalcija i ostalih elementa podjednako uspješno na oba izmjenjivača. Izračunom broja teorijskih tavana te određivanjem krivulja prodora i eluiranja pokazalo se da je rezolucija Ca/Sr na koloni punjenoj Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I veća u odnosu na kolonu punjenu s izmjenjivačem Amberlite CG-400. Stoga se postupak odjeljivanja sa Serdolit<sup>TM</sup> CG-400 I pokazao uspješnim za odjeljivanje elemenata na modelnom uzorku te se može pretpostaviti uspješna primjena na realnim uzorcima.



## **6. LITERATURA**

1. J. Peterson, M. MacDonell, L. Haroun, F. Monette, *Arg. Nat. Lab.*, **2** (2007) 48-49.
2. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, D. Fisher, *Anal. Chem.*, **63** (1991) 522-525.
3. E. P. Horwitz, R. Chiarzia, M. L. Dietz, *Solvent Ext. Ion. Exch.*, **10** (1992) 313-336.
4. J. Emsley, *Vodič kroz elemente: građa prirode, Izvori, Zagreb, 2005.*, str. 160.-163.
5. J. Emsley, *Vodič kroz elemente: građa prirode, Izvori, Zagreb, 2005.*, str. 281.-286.
6. P. Enghag, *Encyclopedia of the Elements, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Sweden, 2007.*, str. 950.-969.
7. L. J. Malone, T. O. Dolter, *Basic Concepts of Chemistry, John Wiley & Sons. Inc., New York, 2013.*, str. 135.
8. C. A. Hampel, *The Encyclopedia of the Chemical Elements, Reinhold, New York, 1968.*
9. D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1970.*
10. A. T. James, A. J. P. Martin, *Biochem. J.*, **50** (1952) 679.
11. L. C. Craig, *Anal. Chem.*, **22** (1950) 1346-1352.
12. J. C. Giddings, *Anal. Chem.*, **35** (1963) 2215.
13. R. Kaiser, *Gas phase chromatography, Plenum press, New York, (1963)*
14. J. N. Done, J. H. Knox, J. Loheac, *Applications of high-speed liquid chromatography, John Wiley and Sons, London, 1974.*
15. C. B. Amphlett, *Inorganic Ion Exchangers, Elsevier Ltd., New York, 1964.*
16. F. Helfferich, *Ion Exchanger, McGraw-Hill Book Company, New York, 1962.*
17. S. W. Mayaer, R. L. M. Synge, *Biochem. J.*, **35** (1941) 1385.
18. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 34-44.
19. W. Rieman III, H. F. Walton, *Ion Exchange in Analytical Chemistry, Pergamon Press Inc., 1970.*
20. F. Rouessac, A. Rouessac, *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques, Wiley and Sons, LTD, Chichester, 2000.*
21. C. E. Crouthamel, F. Adams, R. Dams, *Applied Gamma-Ray Spectrometry, Elsevier Ltd., New York, (1970) 223-246.*
22. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement, John Wiley and Sons Inc., New York, (1979)*

23. Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, *Anal. Chim. Acta.* **532(2)** (2005) 271-279.
24. M. Rožmarić Mačefat, *Određivanje niskih aktivnosti alfa i beta emitera u prirodnim uzorcima*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2008.
25. Ž. Grahek, M. Rožmarić Mačefat, S. Lulić, *Anal. Chim. Acta.*, **560** (2006) 84-93.

## **7. ŽIVOTOPIS**

**Maja Šuša** rođena je 15.05.1990. godine u Zagrebu, gdje je završila Osnovnu školu Augusta Cesarca. 2005. godine upisala je Zdravstveno Učilište u Zagrebu. Odabrala je smjer zdravstveno-laboratorijski tehničar te je maturirala 2009. godine s odličnim uspjehom. 2009. godine je upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije i odabrala studij Primijenjene kemije. Za vrijeme fakultetskog obrazovanja odradila je stručnu praksu te stekla iskustvo u primjeni rada u Laboratoriju za kliničku kemiju u Klinici za dječje bolesti, Zagreb. Završni rad s temom *Priprava novih benzo[b]tieno supstituiranih amida 2-benzotiazola kao potencijalnih antitumorskih agensa* izradila je na Zavodu za organsku kemiju pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Marijane Hranjec te ga je 16.09.2014. godine obranila i time stekla akademski naziv sveučilišne prvostupnice Primijenjene kemije. U travnju 2015. sudjelovala je na XXIV. Hrvatskom skupu kemičara i kemijskih inženjera poster prezentacijom pod naslovom „*Novi biološki aktivni amidni derivati benzimidazola i benzotiazola*“. 2014. godine upisala je diplomski studij, modul Organska kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije.