

**Környezeti minták stroncium-90 aktivitásának meghatározása és a mérési
paraméterek optimalizálása**

OTDK-dolgozat

Készítette: Bednár András, Biomérnöki bSc. I. évfolyam

Témavezető: Dr. Kovács Tibor

Pannon Egyetem, Mérnöki kar, Radiokémiai és Radioökológiai Intézet

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés, célkitűzés	5
2.	Irodalmi rész	5
2.1.	A béta sugárzás vizsgálata.....	5
2.1.1.	A sugárzások fajtái.....	5
2.1.2.	A béta sugárzás	7
2.2.	Stroncium tulajdonságai	9
2.2.1.	A Stroncium fizikokémiai tulajdonságai.....	9
2.2.2.	A Sr-ot tartalmazó minták.....	10
2.2.3.	A Sr biológia hatásai	10
2.2.4.	A Sr méréstechnikája	11
2.3.	Vizminták vizsgálata	12
2.3.1.	A talajminták vizsgálata.....	13
2.3.2.	A növényminták vizsgálata	13
3.	Az aktivitás mérése alacsony kimutatási határral.....	14
3.1.	Ionizációs kamra alapú módszerek.....	14
3.2.	A béta sugárzás mérése a Cserenkov-effektus felhasználásával.....	14
3.3.	Szcintillációs módszerek	15
3.3.1.	Szilárd szcintillációs módszerek	15
3.3.2.	Folyadék szcintillációs módszerek.....	15
3.4.	A feltárt minták Sr-szelektív szeparációja.....	16
3.4.1.	Szelektív lecsapás	16
3.4.2.	Elválasztás komplexképzés segítségével	17
3.4.3.	Folyadék-folyadék extrakció.....	17
3.4.4.	Extraktív kromatográfia	18
3.5.	A mérések során követendő szabványok bemutatása	18
3.5.1.	Az ISO 17025	18

3.5.2. Az ISO 11929:2010	18
4. A kísérletek lefolytatása szabványosítható módszerekkel	19
4.1. Mintavétel	19
4.2. Átadás-átvétel.....	19
4.3. A minta előkészítése és az előkészítési adatlap	19
4.4. A ^{90}Sr mérése folyadékszintillációs spektrométerrel	20
4.5. A PE RRI-ben meglévő Sr meghatározásra alkalmas mérőberendezések bemutatása.	20
4.6. Az általam mért vízminták koncentrációja	20
4.7. A rendelkezésre álló műszerek detektálási határának valamint a mérések reprodukálhatóságának vizsgálata.....	21
4.1. A kimutatási határ lecsökkentése	23
5. A mérések során kapott eredmények analízise	23
5.1. A radioaktív bomlás statisztikája.....	23
5.2. A hiba terjedése.....	24
5.3. A kémiai kihozatal kiszámítása	24
5.4. A műszerek kalibrációja ismert aktivitású forrásokkal.....	25
5.5. A minta aktivitásának meghatározása	25
5.6. Az eredmények kiadása.....	26
6. Kísérleti rész	27
6.1. A vízminták előkészítése.....	27
6.1.1. Felhasznált anyagok, eszközök és módszerek.....	27
6.2. A vízminták töményítése.....	27
6.2.1. Felhasznált anyagok, eszközök	27
6.2.2. Módszerek.....	27
6.3. A betöményített vízmiták további sűrítése	28
6.3.1. Anyagok, eszközök és módszerek.....	28
6.4. A minta stroncium-specifikus elválasztása.....	28

6.4.1.	Anyagok, eszközök és módszerek.....	28
6.5.	A kémiai kinyerés meghatározása, valamint a mérendő forrás előkészítése	29
6.5.1.	Anyagok, eszközök és módszerek.....	29
6.6.	A folyadékszintillációs mérés elvégzése	29
6.6.1.	Anyagok és eszközök.....	29
6.6.2.	Módszerek.....	30
7.	Eredmények és értékelésük.....	31
7.1.	A használható műszerek összehasonlítása.....	31
7.2.	A műszer kalibrációja.....	32
7.3.	Veszprémi csapvízminták mérése	33
8.	Összefoglalás	37
	Mellékletek	39

1. Bevezetés, célkitűzés

Napjainkban egyre inkább előtérbe kerülnek a környezeti minták radioaktivitásának a mérésével kapcsolatos kutatások illetve a kimutatási határ és a mérési bizonytalanságot csökkentő mérési módszerek kidolgozása. A fejlődő nukleáris mérés technikai eljárások azonban egyre kifinomultabb mintaelőkészítést a különböző minőségbiztosítási eljárások pedig egyre jobban definiált mérési módszereket igényelnek. A radioaktív izotópok mérésének sarkalatos pontja a terepi mérések mellett a környezetből vett minták laboratóriumi analízise. A Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézetében több évtizede folynak mérések a környezetben található radioaktív izotópokra vonatkozóan. Azonban ezeknek a méréseknek a minőségbiztosítása a mérési protokollok kidolgozása nem minden esetben felel meg az elvárásoknak. Ebben a dolgozatban célul tűztem ki egy olyan módszer adaptálását, mely a stroncium-90 különféle mintamátrixokból történő méréséhez biztosít megfelelő és kivitelezhető mintaelőkészítési és mérési módszert. A stroncium ezen izotópja kizárólag az emberi tevékenységnek köszönhetően került a környezetbe azonban a környezetünkben mindenhol megtalálható kisebb nagyobb koncentrációban. A stroncium radioaktív izotópjainak mérése fontos feladat, hiszen úgynevezett csontkereső izotóp, az ember szervezetébe bejutva ott beépül a csontba, mely az anyag bomlása során létrejött sugárzás miatt károsodhat.

A munkám során a Pannon Egyetem Radiokémiai és Radioökológiai Intézet (PE-RRI) műszerparkjára optimalva a lehetséges környezeti mintamátrixokat figyelembe véve egy olyan Sr-90 mérési módszer kidolgozását és tesztelését tűztem ki célul, mely megfelel az ISO 17025-ös szabványnak. Erre azért van szükség, hogy az általam kidolgozott méréseket a későbbiekben a Nemzeti Akkreditációs Testület (NAT) által akkreditálhassa az intézet.

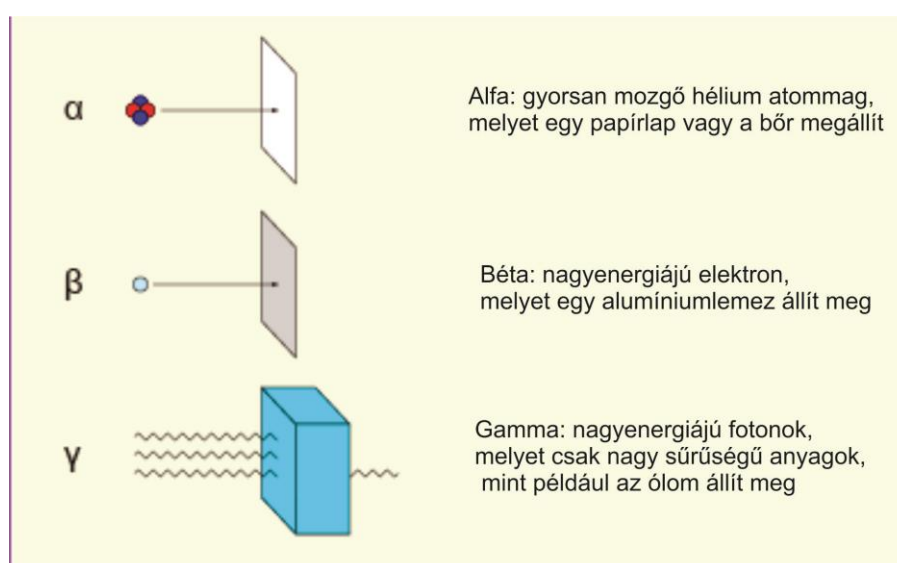
2. Irodalmi rész

2.1. A béta sugárzás vizsgálata

2.1.1. A sugárzások fajtái

A természetben előforduló sugárzásokat két kategóriára bonthatjuk, ezek közül az első közvetítő közege részecske jellegű, míg a másodikaké elektromágneses sugárzás. Mind a részecske, mind az elektromágneses sugárzások lehetnek atommag, illetve elektronhéj eredetűek [1]. Jelen esetben csak az atommag eredetű sugárzásokkal foglalkozunk. Az atommag eredetű

részecskesugárzásoknak három típusa ismert, ezek az alfa, béta, és neutron sugárzások [2, 3]. Az alfasugárzás közvetítő közegei az alfa-részecskék, melyek olyan elektronháj nélküli hélium-atommagok, melyek valamilyen nehéz atommag bomlása során keletkeztek. Mivel az alfa részecskék tömege és mérete rendkívül nagy a többivel összehasonlítva, ezért a belőlük kialakult sugárzás igen kis hatótávolságú, hiszen már a levegő molekuláival is akkora valószínűséggel ütköznek, hogy így már néhány centiméter után elvesztik energiájukat. Ennek ellenére a szervezetbe jutva igen nagy veszélyt jelent, hiszen a kétszeres pozitív töltés és nagy impulzus miatt a sejteket bombázva vagy elpusztítják azokat, vagy olyan károsodást okoznak bennük, mely például daganatos betegségek kialakulásához vezethet.



1. ábra: Az atommag bomlása során keletkező ionizáló sugárzások áthatolóképessége

Neutronsugárzásról akkor beszélhetünk, ha egy neutrontöbblettel rendelkező instabil atommagból egyszer csak spontán kilép egy neutron. Habár a neutron, mint töltéssel nem rendelkező részecske nem ionizál, indirekt ionizációra mégis képes. A folyamat során a rendszerbe kijutott szabad részecske egy atommaggal ütközve beépülhet abba, így az eredetileg stabil anyagot instabillá alakítva. Ezután az atommag úgy viselkedik mint egy „hagyományos” radioaktív izotóp, mely instabilitása miatt elbomlik, e folyamat közben pedig például gamma-fotont bocsájthat ki, mely már ionizáló hatású.

A radioaktív bomlás során fellépő elektromágneses sugárzást gamma sugárzásnak nevezzük. Ennek közvetítő részecskéje egy töltéssel nem rendelkező, úgynevezett gamma-foton. Ez egy rendkívül nagy áthatolóképességű, nyugalmi tömeggel nem rendelkező részecske [4].

Az atommagok bomlása során keletkező sugárzásokat az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázatAz atommagok bomlása során létrejövő sugárzások összehasonlítása

A sugárzás típusa	Alfa részecske	Béta részecske	Gammasugár
Jel	α	β	γ
Tömeg (atomi tömegegység)	4	1/2000	0
Töltés	+2	-1	0
Sebesség	Lassú	Gyors	Fénysebesség
Ionizáló képesség	Magas	Közepes	0
Áthatolóképesség	Alacsony	Közepes	Magas
Mi állítja meg	papír	Alumínium lemez	ólomtégl

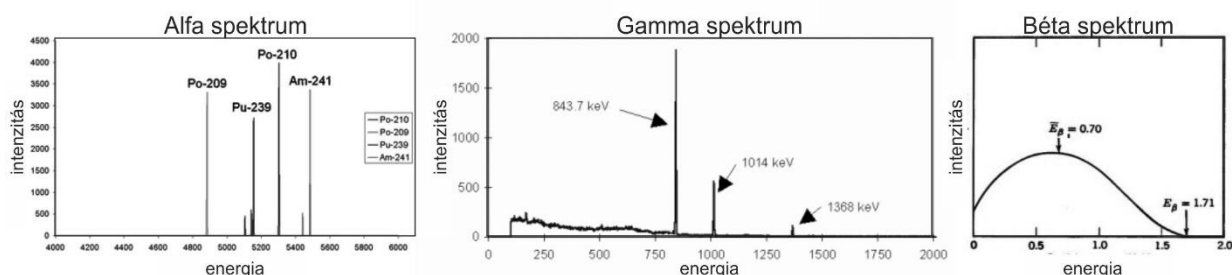
2.1.2. A béta sugárzás

A természetben előforduló sugárzások rövid áttekintése után vizsgáljuk meg a számunkra jelenleg legfontosabb, úgynevezett béta-sugárzást. A béta-sugárzást kibocsájtó anyagok két csoportra oszthatók, ezek közül az egyik a fisszió során keletkezett termékek béta-bomlása, míg a másik a neutron aktiváció során keletkezett. Az általunk a későbbiekben vizsgált stroncium az előző kategóriába esik. A kibocsátott béta részecskék egy ionizáló, úgynevezett béta sugárzás formájában szabadulnak ki. A béta részecskék keletkezését béta-bomlásnak nevezzük, és a görög β betűvel jelöljük. A béta bomlásnak két típusa ismert, ezek a negatív béta valamint a pozitív béta, melyek során elektronok vagy pozitronok keletkeznek. Ezt a folyamatot a gyenge kölcsönhatás szabályozza. Tipikusan béta-bomló anyagok az atomreaktorban keletkező neutrodús bomlási melléktermékek.

A három alapvető sugárzási forma (α , β , γ) közül a bétának közepes mértékű áthatolóképessége és ionizálási képessége van. Habár a különböző radioaktív anyagok által kibocsájtott béta-részecskék energiája változó, elmondható hogy a legtöbb béta-részecskét egy pár milliméter vastag alumíniumlemez megállítja. Mivel töltött részecskékből áll, a béta sugárzás erősebben ionizál mint a gamma sugárzás. [5]

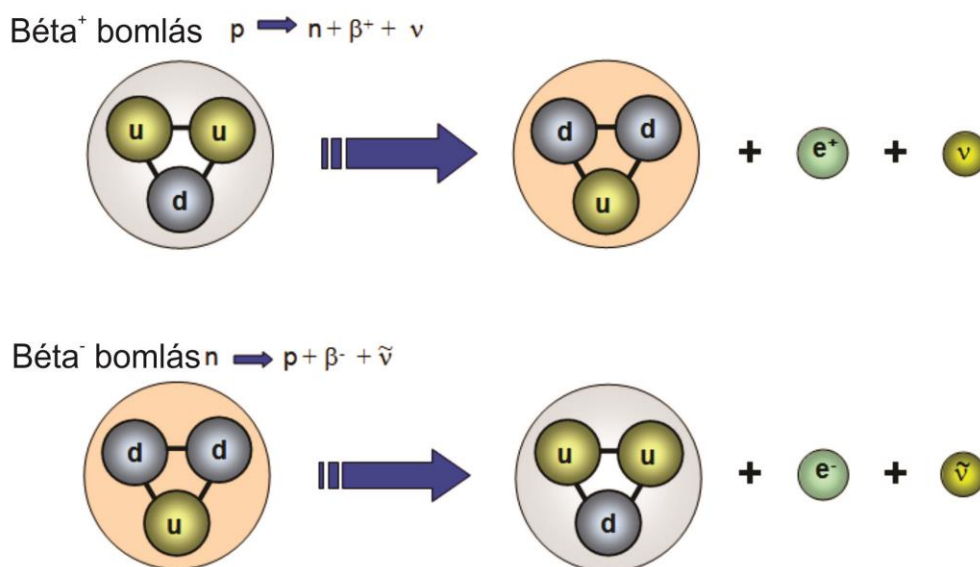
Ha egy atommagban a protonok vagy neutronok száma túl magas, akkor a nagy feleslegben lévő nukleonok közül az egyik a másikba alakulhat át. A negatív béta bomlás során egy neutron protonná alakul egy antineutrínó kibocsájtása közben. Az alfa és gamma sugárzással ellentétben a bomlás során nem egy részecskéből kettő, hanem egyből három keletkezik. Ennek a következménye az, hogy míg az alfa és gamma sugárzás során keletkező részecskék energiája

egy jól meghatározott, az adott radionuklidra jellemző érték, a béta sugárzás során a bomlásból nyert energia két részecske között oszlik el. Emiatt a béta sugárzás energiája nem diszkrét érték, hanem folytonos eloszlást mutat egy jól meghatározott energiamaximummal. Ez az energiamaximum az izotópra jellemző érték, megléte annak köszönhető, hogy ennél az értéknél a bomlás összes energiája az alfa részecske mozgási energiájába fordítódik, míg a keletkezett neutrínó energiája zérus. Ez az energiamaximum természetesen nem létező érték, csupán az eloszlásfüggvény elméleti maximuma. A 2. ábrán összehasonlításként bemutatok néhány spektrumot a különböző bomlási fajtákból.



2. ábra: az alfa, béta és gamma sugárzások spektrumának összehasonlítása

A pozitív béta bomlás során ugyanez fordítva játszódik le, egy proton alakul neutronná, miközben egy pozitron és egy neutrínót sugároz ki. A bomlások jellegét a töltésmegmaradás törvénye szabályozza, hiszen ha egy semleges neutron pozitív töltésű protonná válik, akkor az az elektromos töltésmegmaradás miatt keletkeznie kell egy negatív részecskének is.



3. ábra: A pozitív és negatív béta-bomlás magyarázata a nukleonokban található kvarkokon keresztül

2.2. Stroncium tulajdonságai

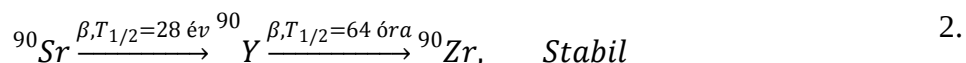
2.2.1. A Stroncium fizikokémiai tulajdonságai

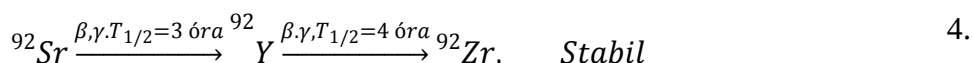
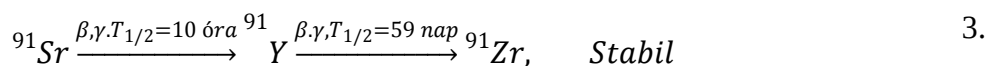
A stroncium a periódusos rendszerben 38-as rendszámmal, Sr jelöléssel található meg. Alkáliföldfém, tiszta formában ezüstösfehér, levegő hatására sárgás színűre oxidálódva jelenik meg [6]. Rendkívül reakcióképes, fizikai és kémiai tulajdonságai a hozzá közelálló kalciumhoz és báriumhoz rendkívül hasonlóak. A természetben ásványaiként cölesztinként, jarlitként vagy stroncianitként található meg [7]. Habár a természetes stroncium stabil, mesterséges, 90-es tömegszámú izotópja is megtalálható az atombombák és atomerőműbalesetek, valamint egyéb, emberi tevékenységhez köthető szennyezések folyamán. Ezen izotóp felezési ideje 28,9 év. [6]

Mivel oxigénnel és vízzel is rendkívül reakcióképes, ezért a természetben csak ásványaiban található meg. Fémek formájában szerves oldószer alatt tárolható, hogy az oxidációt megakadályozzuk. A finoman porított stroncium pirofórus, azaz a levegő oxigénjével reagálva spontán felgyullad. Illékony vegyületeit lángba juttatva vörös színűre festi azt, ezen tulajdonságai miatt a pirotechnikában is használatos, valamint mérését elősegíti, hiszen bizonyos feltételekkel lángfotometriásan is mérhető. A természetes stroncium négy stabil izotóp keverékéből áll. Gyakori elem, a Földön a 15. leggyakoribb. A földkéregben 360 ppm-es koncentrációban található meg. [8]

A talajvízben megtalálható stroncium kémiailag a kalciumhoz hasonlóan viselkedik. A közepes-től savasig terjedő pH intervallumban a Sr^{2+} a domináns forma. Kalcium jelenlétében magasabb pH-n együtt formálnak kalcit-hoz és anhidrit-hoz hasonló sókat. Semlegestől savas pH-ig terjedő tartományban kationcsere folyamán a talajrészecskékhez rögzülnek.

A radioökológiai balesetek során leggyakrabban a stroncium négy izotópja kerül ki a környezetbe, ezek bomlási sorát az 1-4. egyenleteken mutatom be. Mint látható, a stroncium 90-es tömegszámú izotópja tisztán béta-sugárzó.





A béta-részecskék nagyenergiájú, nagy sebességű elektronok vagy pozitronok, melyeket a radioaktív atommagok bizonyos fajtái, így például a kálium 40-es, vagy a stroncium 90-es tömegszámú izotópjai bocsátanak ki.

2.2.2. A Sr-ot tartalmazó minták

A stroncium a környezetben is meglehetősen gyakran előfordul. Kalciumhoz való hasonlatossága miatt a főleg kalciumot tartalmazó ásványokban is megtalálható, de a természetes vizek is tartalmazzák. Az előbb említett kémiai hasonlóság miatt a biológiai rendszerekben is feltűnik. És ez az, ami miatt a később vázolt mérés értelmet nyer, hiszen a radiostroncium élő szervezetre gyakorolt káros hatásai nem elhanyagolhatóak. A talajban valamint a vízben megtalálható stroncium például olyan úton juthat az ember szervezetébe, hogy az anyagot a növények is felszívják, ahol az beépül annak szöveteibe. Innen két további útvonal is elképzelhető, hiszen a növényt elfogyasztva a stroncium azonnal a szervezetbe jut. Ha nem ember, hanem állat fogyasztotta, akkor annak tejét vagy húsát elfogyasztva juthat az emberbe. Ennek megfelelően a víz és talajminták mellett már-már klasszikusnak mondhatóak a növényi és állati szövetek, valamint a tej stroncium analízise. [9, 10]

2.2.3. A Sr biológia hatásai

A stronciumnak mint inaktív kémiai elemnek is vannak biológiai hatásai, még ha nem is jelentősek. Kalciumhoz való kémiai hasonlósága miatt a szervezet kalciumtartalmú alkotóelemeiben képes kicserélni azt. Mivel szabad formában ritkán fordul elő, az ebben a koncentrációban megtalálható stroncium nem okoz kimutatható károsodásokat. Ugyanakkor azt is fontos kiemelni, hogy bár a két elem hasonló, méretük nem ugyanakkora, ezért a különféle élőlények életszakaszaik eltérő periódusaiban más-más módon reagálhatnak a stroncium jelenlétére. Ez a tény gyermekkorban okozhat fejlődési problémákat. A sokszor emlegetett kémiai jellege miatt az elem az állatok csontjaiban feldúsulhat, emiatt a stronciumot csontkereső anyagnak is nevezik. [11]

A radiostroncium természetesen ugyanígy be tud épülni a szervezetbe. Béta-sugárzó anyagként a bőr felszínére kerülve nagy koncentrációban képes égési sérüléseket vagy akár nekrozist is okozni, de a fő problémát mégiscsak a szervezetbe beépülő izotóp jelenti. Mivel a stroncium főleg a csontokba épül be, ezért a bomlása során keletkező béta-sugárzásnak leginkább kitett

részek azok, melyek a csonthoz legközelebb esnek. Ilyenek például az agy, vagy a vérképző szervek. Az utóbbi jelenti a legjelentősebb veszélyt. A nagy dózist kapott csontvelő elrákosodhat, ezzel leukémiát vagy például oszteoszarkómát okozva [12].

2.2.4. A Sr mérés technikája

A mintákban megtalálható stroncium kis mennyisége megnehezíti annak precíz mérését. Ha csak az elem kinyerését vizsgáljuk, megállapíthatjuk, hogy annak a többi elemtől való szeparációja során minden lépésnél veszteségek lépnek fel, mely a mintában egyébként is alacsony koncentrációban megtalálható anyag mennyiségét méginkább csökkenti. Az idők során ezen probléma megoldására elterjedt módszer szerint a vizsgálandó radioizotópot tartalmazó mintához ismert mennyiségű, inaktív izotópot – úgynevezett hordozót - adnak. Mivel ezen anyagok már kémiaiilag teljesen azonosan viselkednek, a lépések során fellépő veszteség arányaiban kevesebbet fog tartalmazni a vizsgálandó anyagból. A mérés végén az összes megmaradt anyag mennyiségének és az elején hozzáadottnak ismeretében megállapítható az ismeretlen minta kinyerési hatásfoka. Amennyiben az előbb ismerttetett megoldás segítségével meghatároztuk a minta stronciumtartalmát, meg kell mérni annak sugárzását, majd az így nyert adatok segítségével a minta aktivitását.

A stroncium általunk vizsgált 90-es tömegszámú izotópja tisztán negatív béta-sugárzó. Bomlása során egy béta-részecske, egy antineutrínó, és a stroncium leányeleme, a 90-es tömegszámú Ittrium keletkezik, mely szintén béta sugárzó. Mivel a stroncium felezési ideje 28,79 év, míg az ittriumé 64 óra, ezért még ha a feldolgozás pillanatában teljesen tisztán jelenlévő stronciumban is megjelenik leányeleme, mely felezési idejükből fakadóan tranziens egyensúlyba kerülhetnek néhány hét leforgása alatt. Ám mivel a méréseket többnyire nem lehet ennyi ideig halogatni, ezért a mérés és a szeparáció között eltelt időt feljegyezve, majd ezt beépítve a lemért aktivitásba, kiszámítható a kezdeti aktivitás.

2.3. Vízminták vizsgálata

A mintaelőkészítés során legegyszerűbben kezelhető mátrixnak a vízmintát tekinthetjük. Könnyen elérhető felszíni vagy felszínközeli kutakból történő mintavétel során. Ezenfelül a keresett stronciumot már eleve oldott formában tartalmazza, még ha alacsony koncentrációban is. A 2. táblázatban láthatjuk a természetes vizek átlagos oldott elemtartalmát.

2. táblázat: A természetes vizek átlagos elemtartalma [11]

Fő összetevők 1-100 mg/l	Másodlagos összetevők 0,01-10 mg/l	Harmadlagos összetevők 0,0001-0,1 mg/l	Nyomnyi mennyiségben megtalálható összetevők <0,001 mg/l
Nátrium	Vas	Antimon	Berillium
Kalcium	Stroncium	Alumínium	Bizmut
Magnézium	Kálium	Arzén	Cérium
Bikarbonát	Karbonát	Bárium	Cézium
Szulfát	Nitrát	Bromid	Gallium
Klorid	Fluorid	Kadmium	Arany
Szilícium	Bór	Króm	Indium
		Kobalt	Lantán
		Réz	Nióbium
		Germánium	Platina
		Jodid	Rádium
		Ólom	Ruténium
		Lítium	Szkandium
		Mangán	Ezüst
		Molibdén	Tallium
		Nikkel	Tórium
		Foszfát	Ón
		Rubídium	Wolfrám
		Szelén	Itterbium
		Titánium	Ittrium
		Uránium	Cirkónium
		Vanádium	
		Cink	

Látható, hogy a természetes vizekben megtalálható oldott stroncium a 0,01-10 mg/l-es koncentrációtartományban található meg.

A vízben megtalálható oldott stroncium állapota nagyban függ a közeg pH-jától is. A

2.3.1. A talajminták vizsgálata

Az általunk vizsgálni kívánt mintamatrixok között szerepel a víz, a talaj valamint a növényi és állati eredetű szövetek. Ezek közül a víz vizsgálatára az intézet már rendelkezik egy jól bevált protokollal, a többire ugyanakkor még nem. A mérések reprodukálható és pontos elvégzéséhez a mintaelőkészítés kritikus, ezért szükséges azok tulajdonságainak ismerete.

A talajminták alkotóelemeit négy fő csoportra oszthatjuk. Ezek a szerves és szervetlen vegyületek, a víz, valamint a levegő. Mivel a talaj összetétele nem egy állandó érték, ezért csak nagyságrendi becslést végezhetünk. Kijelenthetjük ugyanakkor, hogy a talaj szervetlen részének mintegy 80%-át három összetevő, a SiO_2 , CaO és a víz teszik ki. Ezek közül a problémát jelentő komponens a CaO . További nehézséget okoznak a talajban megtalálható szerves anyagok is.

Általánosságban elmondható, hogy a talaj, növény és állatminták feldolgozása során hasonló lépések követik egymást. Ezek közül az első a legtöbb esetben a minta elhamvasztása. Ezzel az eljárással a minta szervesanyagtartalma CO_2 -dá alakul, majd gáz formájában eltávozik.

Az így kapott hamu további feldolgozása során általában annak fizikai majd kémiai feltárása következik. Ennek során a mintákat savasan emésztik, ezzel a hamuban található anyagok nagy részét oldatba vité. Az így nyert oldatokból már sokféle eljárással lehet kinyerni a vizsgálandó stronciumot.

2.3.2. A növényminták vizsgálata

A növények, mint élőlények rengeteg szerves anyagot tartalmaznak, ezen anyagok eltávolítása érdekében a általában kiszárítják, majd elhamvasztják. Ezzel a módszerrel a szerves anyagok elégnak, és CO_2 formájában eltávoznak a mintából, és visszamarad a növényi hamu. A 4. táblázatban néhány gyakrabban vizsgált növény hamutartalmát mutatom be.

3. táblázat: Néhány gyakrabban vizsgált növény hamutartalma

Növény	Átlagos hamutartalom, g/100 g
Búza	2,67
csalán	3,65
legelői fű	2,14
lucerna	2,12
paraj	2,95

A különböző mintafeldolgozási eljárások során általában tudnunk kell a minták kalcium, valamint stronciumtartalmát is.

3. *Az aktivitás mérése alacsony kimutatási határral*

Amennyiben elfogadjuk, hogy a mintaelőkészítés során sikeresen előállítottuk egy forrást, mely ismert arányban tartalmazza az eredeti minta stronciumtartalmát, akkor meg kell vizsgálnunk azt is, hogy a kapott oldatok aktivitását milyen módszerekkel vagyunk képesek meghatározni.

A béta sugárzást jellege miatt olyan módszerekkel lehet mérni, melyek valamilyen formában annak ionizáló volta miatt képesek detektálni azt. Ezen sugárzások mérésére egyebek mellett például gázátáramlásos detektort, proporcionális vagy szcintillációs számlálást, esetleg Cserenkov-sugárzás alapú meghatározást használhatunk. A megfelelő aktivitásmérési módszerek kiválasztásánál fontos szempont, a környezeti minták rendkívül kis aktivitáskoncentrációja, ezért a módszerek alacsony kimutatási határt igényelnek.

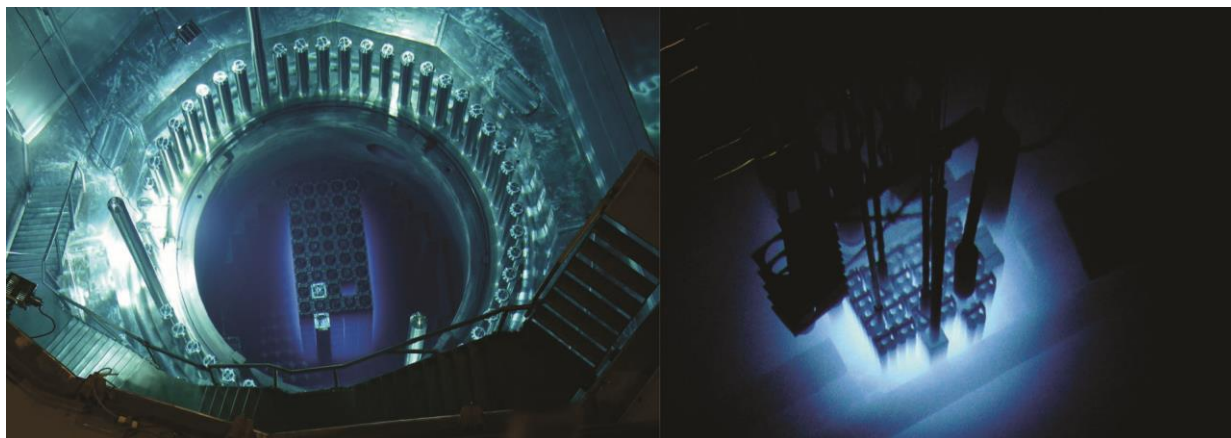
3.1. *Ionizációs kamra alapú módszerek*

A proporcionális számlálás, valamint a gázátáramlásos detektorok hasonló elven működnek. Ezekben a detektorban két elektród között nagy feszültséget generálunk. A detektor belsejében valamilyen ionizációra hajlamos gáz található. A detektor belsejébe bejutó ionizáló sugárzás a gáztöltettel ütközve ionpárokat kelt, melyek az elektródok között fenntartott nagy feszültség hatására a katód felé vándorolnak. A keletkezett impulzus ekkor még ugyan igen kicsi, ám mivel az elektronokra ható gyorsítófeszültség a leszakadó részecskéket felgyorsítja, ezért azok más gázmolekulákkal ütközve újabb elektronokat szakítanak le. Ezzel az úgynevezett lavinahatással elérhető, hogy akár egy beeső ionizáló részecske is detektálható jelet adjon. Az ilyen jellegű mérések elvégzéséhez a műszerek többféle elrendezését is használhatjuk, mint például az ionizációs kamrát, ahol a minta közvetlenül a detektorba van behelyezve, vagy a gázátáramlásos detektort, melynek detektorába nem a minta kerül, hanem olyan gázt áramoltatnak át rajta, mely előzetesen a mintával érintkezett. Így csak a minta által előzetesen ionizált gáz jut a detektorba, ahol a már említett feszültség hatására kialakul a jel.

3.2. *A béta sugárzás mérése a Cserenkov-effektus felhasználásával*

A Cserenkov-sugárzást béta-részecskék számlálására kiválóan használhatjuk. A mérés mögött álló fizikai elv szerint különböző közegekben a fény terjedési sebessége, még ha csak kis mértékben is, de változik [13]. Ennek köszönhetően például a vízben alacsonyabb mint vákuumban. Ugyanakkor bizonyos körülmények között, ha a vízben béta-sugárzó anyag van, előfordulhat, hogy az emittált béta-részecskék sebessége az adott közegben magasabb, mint a fénysebesség. Ennek következményeképpen a vízben haladó elektronok olyan hullámokat

keltének, melyek a látható tartományba eső – kék – fotonokat bocsájtanak ki. Ezt a kék fényt nevezik Cserenkov-sugárzásnak. A 4. ábrán láthatunk két látványosabb példát a sugárzásra.



4. ábra: példák a Cserenkov-sugárzásra

Ezeknek a fényfelvillanásoknak a számlálásával vagyunk képesek az analízist elvégezni.

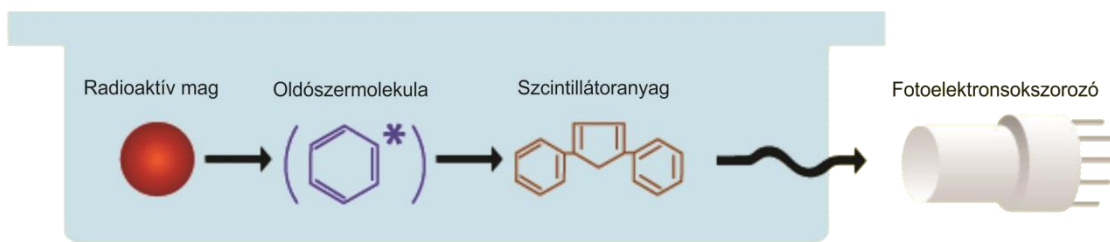
3.3. Szcintillációs módszerek

3.3.1. Szilárd szcintillációs módszerek

A szcintillátoranyagok közül több is létezik, mint például a szerves vagy szervetlen detektorok. A mögöttük található fizikai elv szerint a minta által emittált elektronok egy külön fázist képző szcintillációs kristályba ütköznek. A kibocsájtott fotonokat ezután egy fotoelektronsokszorozóba vezetve akár egy foton is képes detektálható jelet gerjeszteni.

3.3.2. Folyadék szcintillációs módszerek

A szcintillációs detektorok működési elve a következő: A minta által kibocsájtott béta részecskék a koktélban megtalálható aromás oldószer, vagy a szcintillátoranyag molekuláival ütközve gerjesztik azok elektronhéját. Előbbi esetben az oldószermolekulák az energia tárolására használhatóak, a gerjesztett állapotból visszatérve az energiát továbbadhatják egy másik oldószermolekulának vagy a szcintillátoranyagnak. A szcintillátoranyag az energia felvétele után gerjesztett állapotba kerül, ahonnan fotonok kibocsájtása közben térnek vissza, mely fotonokat detektálva mérhető az anyag sugárzása.



5. ábra: A folyadékszintillációs mérés elve

3.4. A feltárt minták Sr-szelektív szeparációja

A béta sugárzás jellege miatt minden béta-bomló anyag méréséhez szükséges annak elválasztása a többi hasonló bomlást folytató atomtól. Mivel a sugárzás folytonos energiaceloszlással keletkezik, valamint a folyadékszintillációs mérések energiafelbontása egyébként sem túl jó, ezért a béta-bomló anyagok esetén mérése előtt szükséges minden sugárzó szennyező eltávolítása.

Ezen megoldások közül példának állíthatjuk a lecsapást, folyadék-folyadék extrakciót, ioncserés kromatográfiát, extrakciós kromatográfiát, vagy esetleg az előbb említettek valamilyen kombinációját

3.4.1. Szelektív lecsapás

A szelektív lecsapást hagyományosan használják a stroncium egyéb alkáliföldfémektől való elválasztásra. Mivel az eljárás nem tökéletesen szelektív, ezért ezen lépéseket többször egymás után elvégezve érhető el a kívánt tisztaság. A legkritikusabb lépés általában a nagyobb mennyiségben megtalálható kalciumtól és báriumtól történő szeparáció.

A kalcium stronciumtól való elválasztásának egyik legrégebbi módja az anyagok nitrátjainak koncentrált salétromsavban meglévő eltérő oldhatóságán alapszik. A módszer egyszerűsége miatt rendkívül népszerű a módszer, ugyanakkor mivel a megfelelő elválasztáshoz a lecsapási lépést akár ötször is el kell végezni, a felhasznált nagy mennyiségű sav költségessé teheti az eljárást. Emellett léteznek módszerek NaOH-dal vagy szerves oldószerrel történő elválasztásra is, ám a gyakorlatban nem terjedtek el. A csapadékok eltérő oldhatóságán alapuló elválasztásokat a 4. táblázatban láthatjuk.

4. táblázat: A stroncium elválasztásához használt salétromsav különböző koncentrációinak összehasonlítása

Fémion	67% salétromsav	82%-os salétromsav
Ca	25200	1750
Sr	58	3
Ba	16,8	0,6
Pb	280	10

3.4.2. Elválasztás komplexképzés segítségével

Egy másik, igen népszerű elválasztási módszer szerint a vizsgálandó anyagot tartalmazó oldathoz olyan anyagot adnak, mely az előbb említett csapadékképzési reakciók során az egyik elválasztandó anyaggal nehezen megbontható komplexet képeznek, így a lecsapás során csak a keresett anyag képez oldhatatlan csapadékot. Ezzel a módszerrel kevesebb lépés szükséges az elválasztás elvégzéséhez. Az 5. táblázatban összegyűjtöttem néhány gyakrabban használt komplexképzőt.

5. táblázat: Néhány gyakrabban használt komplexképző anyag a stronciumhoz hasonló elem elválasztására

Komplexképző	Stabilitási állandó lg K		
	Ca	Sr	Ba
EDTA	10,59	8,63	7,76
Oxálsav	3,00	2,54	2,31
Citromsav	3,4	2,7	2,3
tejsav	1,07	0,70	0,55

A mintában megtalálható bárium lecsapása fontos feladat, mivel a ^{140}Ba radioaktív mivolta miatt a mérés során az aktivitásméréssel interferálhat, míg a hozam számításakor a tömegbe beleszámolva a kihozatali arányt tudja elrontani. Ennek megoldására koromátos lecsapást szokás alkalmazni.

3.4.3. Folyadék-folyadék extrakció

A folyadék-folyadék extrakciónak több változata is ismert, ezek közül az első semleges extrahálószer használ, melyben a kinyerendő ion semleges asszociációs komplexeket alkot. A savas jellegű szerek a kinyerendő anyaggal kelátkomplexeket képeznek oly módon, hogy az oldatban ionos formában megtalálható mérendő anyag egy kationcsere jellegű folyamat során az extrahálószer egyik H^+ -jét lecseréli.

A bázisos aminos extrahálószerkek, vagy ionpárképző rendszerek szerves tercier vagy kvarterner aminokat tartalmaznak, melyek a kationos jellegű csoportok mellett anionokat képeznek ellenionként, ahol az anionokat a negatív töltésű aktinida komplexek lecserélhetik az anioncseréhez hasonló folyamat során.

3.4.4. *Extraktív kromatográfia*

A következő módszert extraktív kromatográfiának nevezik. Lényege abban áll, hogy egy inert hordozóhoz – gyantához – olyan anyagot kötnek, mely képes a keresett anyagot szelektíven megkötni. Ezt leggyakrabban olyan koronaéterek segítségével oldják meg, amelyek közepén a rés pontosan akkora, mint a stroncium atom mérete. Ezzel az eljárással egy rendkívül nagy szelektivitású módszert sikerült kidolgozni, felhasználása a mérések során ennek megfelelően igen magas .

Az ioncserés kromatográfia is népszerű, ám ezzel az eljárással nem a stroncium szelektív kinyerését, hanem inkább a minta koncentrációját szokás végezni. Az analízis elején a kapott mintákat kationcserélő oszlopon koncentrálnak majd azt onnan lemosva a kezdeti mintamennyiség töredékével kell tovább dolgozni, ezzel mind a továbbiakban felhasznált vegyszerek, mind az előkészítés idejét lecsökkentve.

3.5. *A mérések során követendő szabványok bemutatása*

3.5.1. *Az ISO 17025*

A szabvány a laboratóriumok működésének minőségirányítását szabályozza. Tartalmazza mindazon követelményeket, melyek a laboratóriumi mérések reprodukálható elvégzéséhez szükséges körülményeket megteremtik. A minőségirányítás egyik legfontosabb lépéseként szabályozza a laboratóriumba beérkező minták nyomonkövetésének módját is. A szabvány használatához a laboratóriumnak rendelkeznie kell olyan dokumentumokkal, melyek pontosan szabályozzák az adott munkaszakaszt, valamint a minta kezelését is [14].

3.5.2. *Az ISO 11929:2010*

Ebben a szabványban az ionizáló sugárzások méréséhez szükséges kimutatási határ, döntési küszöb és bizonytalanság számítási módjait találhatjuk meg.

4. A kísérletek lefolytatása szabványosítható módszerekkel

A következőekben a szabványos mérések lefolytatásához szükséges lépések felsorolása következik.



6. ábra: A lemérendő minták életútja

4.1. Mintavétel

A mintavételt minden esetben rendkívüli körülménnyel szükséges elvégezni. Ennek megfelelően a levett mintának a minta környezetéhez viszonyítva reprezentatívnak kell lennie, valamint a levett minta mennyiségének elegendőnek kell lennie a mérések lefolytatásához is. Az akkreditált mérések elvégzéséhez feltétlenül szükséges a levett minták pontos azonosítása és nyomonkövethetősége. A levett vízminták esetenként nem kerülnek azonnal feldolgozásra, ezért tartósítani kell őket a káros bakteriológiai folyamatok visszaszorítása miatt.

4.2. Átadás-átvétel

A minták levételét reális esetben nem a laboratórium dolgozói, hanem valamilyen külső személy vagy cég végzi el. Ennek megfelelően a minták azonosítása és nyomonkövetésére kell egy dokumentum, (átadás-átvételi lap), amely tartalmazza a minta nevét, a mintavétel dátumát, a minta jellegét, a kimutatandó izotópot, az átadás dátumát valamint az átadó és átvevő személy aláírását. Ezzel a módszerrel elkerülhetőek a félreértések, az aláírt papír archiválható és a későbbiekben visszakereshető.

4.3. A minta előkészítése és az előkészítési adatlap

A minta beérkezése és az átadás megtörténte után a tartósított minták bizonyos ideig várakozhatnak a feldolgozásig. Amennyiben a feldolgozás elkezdődik, a pontosabb nyomonkövetés érdekében szükségesnek tűnt egy mintaelőkészítési adatlap létrehozása, mely checklist-szerűen tartalmazza a feldolgozás során elvégzendő műveleteket. Ezzel biztosítható, hogy az esetlegesen félbeszakított munkafolyamatokat a megfelelő pontról lehessen újraindítani, valamint azt is, hogy az esetleg a témában nem annyira jártas kezelőszemélyzet is pontosan elvégezhesse azt. Az 1. mellékletben látható az előkészítési adatlap. Az adatlapra feljegyzésre

kerül minden olyan információ, amely a minta azonosításához szükséges, valamint azok az adatok is szerepelnek rajta, amelyek a későbbiekben a minta aktivitáskoncentrációjának meghatározásához szükségesek.

4.4. A ^{90}Sr mérése folyadékszintillációs spektrométerrel

Az általam mért alacsony kimutatási határral rendelkező minták méréséhez a rendelkezésre állók közül a folyadékszintillációs berendezések a legalkalmasabbak, mivel a kimutatási határra vonatkozó feltevéseink szerint a magasabb detektálási hatások alacsonyabb kimutatási határt eredményez, mely érték ezen berendezéseknél a legmagasabb. A mérés idejének megnövelése ésszerű keretek között megvalósítható, ugyan úgy mint a minta mennyiségének megnövelése is.

4.5. A PE RRI-ben meglévő Sr meghatározásra alkalmas mérőberendezések bemutatása.

Mivel jelen dolgozatban elsősorban a vízminták mérésével illetve azok eredményeinek feldolgozásával validálásával szeretnék foglalkozni ezért az erre leginkább alkalmas két folyadékszintillációs berendezést eszertnem bemutatni.

Jelen dolgozatban a vízben található radiostroncium mérésének optimalizálását végeztem el. A mérés során extrakciós kromatográfiát használunk, mely a régebbi módszerekkel szemben sokkal egyszerűbb és pontosabb mérést tesz lehetővé. A minta aktivitásának meghatározását folyadékszintillációs analízissel végeztem, mivel ilyen készülékből több is van az intézetben.

A mérések elvégzéséhez egy Quantulus 1220-as, valamint egy TriCarb 3170 TR/SL készüléket tudtam felhasználni, valamint összehasonlítani a teljesítményüket.

4.6. Az általam mért vízminták koncentrálása

A kimutatási határ lecsökkentésének egyik hatékony módja a minta mennyiségének megnövelése. Természetesen a mérés során felhasznált minta mennyisége véges, ezért keresni kellett egy módszert nagyobb mennyiségű minták besűrítésére.

Ennek egyik kézenfekvő megoldása a minta bepárlása lenne, ám ez a szükséges mintamennyiségek figyelembevételével irreális vállalkozás volna. Ehelyett a minták koncentrálását oly módon végeztem, hogy az oldatban megtalálható stroncium-ionokat kationcserélő oszlophoz rögzítve gyakorlatilag korlátlan mennyiségű víz feldolgozható úgy, hogy annak minden stronciumtartalma a gyantafázisba kerül. Ennek elérése érdekében a mintát

kissé savas irányba kell eltolni, így az oldatban megtalálható összes stroncium ionos formában lesz jelen.

Az eredetileg a vízben megtalálható kationok legjelentősebb része az ioncsere után már a gyantához rögzítve található meg. A gyanta tulajdonságait figyelembevéve megvalósítható, hogy a minta oszlopról való lemosását ne egyszerre, hanem frakcionálva végezzük el, így a szennyezők egy részétől megszabadulva. Teljes ionerősséggel leválasztva az oszlopot elhagyják a stroncium ionok is. Ebben az esetben már a kapott minta mennyisége jóval kevesebb, könnyebb dolgozni vele.

A mintát ezután bepárolva, majd ismételten savban oldva megkaphatunk egy olyan kis mennyiségű mintát, melyet a későbbiekben már a forrás előállításához használhatunk.

A kapott kis mennyiségű oldat a hordozóval együtt tartalmazza az eredeti minta stronciumtartalmát is, valamint sok egyéb szennyező komponenst is, melyek az ioncserélő gyantáról lemosásra kerültek.

4.7.A rendelkezésre álló műszerek detektálási határának valamint a mérések reprodukálhatóságának vizsgálata

A szabványos mérések elvégzéséhez szükséges, hogy a mért aktivitások szórása a lehető legalacsonyabb legyen [15]. Alacsony kimutatási határú módszerek esetében pedig fontos, hogy a műszer által érzékelt háttérsugárzás a lehető legalacsonyabb legyen, hiszen környezeti mintáknál általában véve jellemző az alacsony aktivitás [13]. A műszerek kimutatási határának vizsgálatát egy előre összeállított háttérminta lemérésével végeztem el, mégpedig oly módon, hogy a háttérmintát műszerenként 10 alkalommal 400 perces vizsgálati ideig mértem. A kapott eredményekből a döntési küszöböt a

$$R_n^* = k \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_{\text{minta}}} + \frac{1}{t_{\text{háttér}}} \right)}$$

$$R_n = \frac{R_n^*}{\varepsilon}$$

egyenletek írják le, ahol:

R_n^* : döntési küszöb

R_n : döntési küszöb Bq

k: konfidenciaszint

R_0 : háttér cps

t_{minta} : a minta mérésének időtartama

$t_{\text{háttér}}$: a háttér mérésének időtartama

ϵ : a műszer detektálási hatásfoka

Radioaktivitási méréseknél fontos kiemelni, hogy az analízis elvégzésekor minden esetben jelen van egy mérést zavaró tényező, ezt háttérsugárzásnak nevezzük. A háttér minden esetben jelen van, még ha a műszerek olyan módon is vannak árnyékolva, hogy az elméletileg se lehessen lehetséges. A mérés során háttérsugárzás keletkezhet magából a műszer anyagából, a mintát tartalmazó edényből, vagy a minta oldásához használt vízből is. Emiatt minden esetben a mérések során háttérméréseket is végezni kell, aminek segítségével megadható az a beütésszám, mely valóban a mintától származik [15].

Természetesen a folyamat statisztikus jellegéből fakadóan nem mondhatjuk azt, hogy egy adott háttérhez tartozó beütésszám felett már a mintától származnak a jelek. Mivel mind a háttér, mind a minta által gerjesztett beütéseknek eloszlása van, ezért előzetes mérések segítségével meg kell határoznunk a háttérhez tartozó átlagos beütésszámot, valamint annak szórását is.

A műszerre vonatkozó kimutatási határt a következő egyenlet segítségével kaphatjuk meg.

$$\rho_n^* = (k + k) \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_{\text{minta}}} + \frac{1}{t_{\text{háttér}}} \right)}$$

Ahol:

ρ_n^* : detektálási határ

k: konfidenciaszint

R_0 : Háttér érték

t_{minta} : A minta mérésének időtartama

$t_{\text{háttér}}$: A háttér mérésének ideje

4.1. A kimutatási határ lecsökkentése

Környezeti minták vizsgálatakor sokszor szembekerülhetünk azzal a problémával, hogy a rendelkezésre álló háttérrel szemben nem vagyunk képesek kimutatható eredményeket produkálni. Ennek megoldására a minta kimutatási határának lecsökkentése fontos feladat. Az előző pontban bemutatott egyenlet alapján látható, hogy a kimutatási határ csökkentésére több módszer is adódhat, mint például a háttér értékének csökkentése, a detektor hatásfokának, a mérés idejének vagy a minta mennyiségének megnövelése. Láthatjuk ugyanakkor azt is, hogy a háttér impulzusszámának csökkentésével a kimutatási határ egy gyökös összefüggésen keresztül csökken, míg a többi változónak lineáris függvénye.

Ennek megfelelően a mérések pontosításához inkább célszerű az utóbbiakat használni. Nyilvánvalóan a detektor hatásfokát befolyásolni nem vagyunk képesek, a változtatható paraméterek közül a mérés ideje és a felhasznált mintamátrix mennyiségének megnövelése jelentheti a megoldást.

5. A mérések során kapott eredmények analízise

5.1. A radioaktív bomlás statisztikája

A radioaktivitás mérésekor az egyik legfontosabb tulajdonság, mely a bomlás jellegéből fakad az az, hogy a folyamat nem determinisztikus hanem sztohasztikus folyamat. Emiatt más mérésekkel összehasonlítva meg kell állapítanunk, hogy a kapott mérési eredmények nem normál-eloszlást, hanem Poisson-elosztást követnek. Ez annak a következménye, hogy a mintában található részecskék egymástól függetlenül bomlanak, valamint hogy általában véve a megszámolt események száma alacsony. Mivel a két eloszlás hasonló, ám míg az előbbi szimmetrikus míg az utóbbi nem, ezért az ott alkalmazott statisztikai megfontolások nem érvényesek. Ugyanakkor megfelelő mintaszám esetén a Poisson-eloszlás formája a Gauss-görbéhez közelít, vagy esetlegesen annak számolására használható.

A Poisson-eloszlásnak két változója van, λ és k . λ -val azt a bekövetkező eseményszámot jelöljük, melyek az átlagból számolva egy idő alatt bekövetkeznének, míg k -val az aktuálisan észlelt eseményeket jelöljük. Matematikailag megfogalmazva:

$$P(\lambda, k) = \frac{1}{k!} e^{-\lambda} \lambda^k$$

5.2. A hiba terjedése

Mint minden mérésnél, a környezeti minták radioaktivitásának meghatározásánál is sok lépés követi egymást, melyek mindegyike rendelkezik egy bizonyos mértékű hibával vagy bizonytalansággal. Ha megfelelő módon akarjuk eredményeinket közölni, akkor ezt a mérési bizonytalanságot is bele kell foglalni az eredménybe.

A mérés bizonytalanságát a hibaterjedés törvénye alapján tudjuk meghatározni. A számítások elvégzéséhez szükséges az alkalmazott módszerek valamint berendezések ismerete, hiszen sok esetben a készülék bizonytalanságát már akár a gépkönyvben is közzéteszik.

A mérések során nyert adatok segítségével a hibaterjedésre vonatkozó egyenlet felhasználásával meghatározható a mérés bizonytalansága.

$$s_f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 s_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 s_y^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 s_z^2 + \dots}$$

Ezen képlet használatakor feltételezzük azt, hogy a képletbe foglalt változók egymástól függetlenek. A képletben $x, y, z, \dots$ a független változókat, míg $s_x, s_y, s_z, \dots$ az egyes változók szórását jelenti.

5.3. A kémiai kihozatal kiszámítása

Mivel a mintákban megtalálható stroncium mennyisége elenyészőnek tekinthető, ezért a mérések elején úgynevezett hordozót adunk hozzá, mely mint kémiailag azonos komponens, a részlépések közötti veszteségekben azonos arányban fog megjelenni, mint az eredeti minta maga. Ismert mennyiségű hordozót a mintához adagolva, majd a mérések végén annak mennyiségét visszamérve a következő képlettel kiszámítható a kémiai kihozatal:

$$\eta = \frac{m_{\text{visszamért}}}{m_{\text{bemért}}}$$

Ahol:

$m_{\text{visszamért}}$: a minta feltárása során keletkezett csapadékból visszaszámolt stroncium tömege

$m_{\text{bemért}}$: a bemért Sr hordozó tömege

5.4. A műszerek kalibrációja ismert aktivitású forrásokkal

A műszer kalibrációjához ismert aktivitáskoncentrációjú tracer oldatot használhatunk fel. Ezt az oldatot meghatározott hígításokon lemérve megkaphatunk egy egyenest, mely a beütésszám függvényében egyértelműen megadja a minta aktivitását.

5.5. A minta aktivitásának meghatározása

A mérés elvégzése után a megadott energiaablakokon keresztül összeszámolt beütésszámot, valamint a hozzá tartozó hibát is megjeleníti a műszer. Mivel a kapott eredmény cpm-ben (count per minute) van megadva, ezért a feldolgozott mintamátrix, valamint a feldolgozás és a műszer hatásfokának figyelembevételével el kell végezni a minta aktivitásának meghatározását.

Ennek első lépéseként a minta nettó beütésszámának meghatározását végezzük el a következő egyenlet szerint:

$$N_a = N_{minta} - N_{háttér}$$

Ahol:

N_{minta} : a minta beütésszáma (cpm)

$N_{háttér}$: a háttér beütésszáma (cpm)

A nettó beütésszám meghatározása után a minta aktivitáskoncentrációjának meghatározását végezzük el. Ennek során már az eredményt a mátrix mennyiségének figyelembevételével adjuk meg. A víz aktivitáskoncentrációjának meghatározását a következő képlettel végezhetjük el:

$$A_{Sr} = \frac{Na - b}{m \cdot \eta \cdot V}$$

Ahol:

A_{Sr} : A víz aktivitáskoncentrációja (Bq/dm³)

Na : a nettó impulzusszám (cps)

b : a kalibrációs egyenes tengelymetszete

m : a kalibrációs egyenes tangense

η : a kémiai kihozatal

V: a bemért víz mennyisége (dm³)

Az emberi hibák elkerülése végett a minták előkészítését végig kell kísérni, ezért kidolgoztam egy cheklist jellegű dokumentumot, mely lépésenként végigvezeti a mérést végző személyt – jelen esetben magamat – a folyamat lépésein. Az adatlapra minden olyan adat felkerül, mely szükséges a későbbiekben a minta aktivitáskoncentrációjának meghatározásához.

Az adatlap kitöltése mellett az eredmények kiszámítását is le kell egyszerűsíteni, mind hibacsökkentési, mind időmegtakarítási célzattal. Az eredmények gyors kiértékeléséhez kialakításra került egy Excel táblázat, melybe az előkészítési adatlap információit a megfelelő helyre beírva a minta aktivitáskoncentrációja azonnal látható.

5.6. Az eredmények kiadása

A mérések során kapott eredményeket egy külön dokumentumban meghatározott módszer szerint célszerű kiadni. Az eredményközlő jegyzőkönyvben szerepelnie kell a minta vételének és mérésének dátumának, a mért izotóp nevének és aktivitáskoncentrációjának, valamint a minta mátrixának megnevezését.

6. Kísérleti rész

6.1. A vízminták előkészítése

A minta átvétele után következik a minták feldolgozása. A következőekben ismertetett módszerek a későbbi akkreditáció megszerzésének lehetősége miatt vannak munkafolyamatonként külön tárgyalva.

6.1.1. Felhasznált anyagok, eszközök és módszerek

5l-es műanyag kanna

hordozó oldat

A vizsgálatokhoz minden esetben 5 dm^3 ismert stronciumtartalmú csapvizet használtam fel. A csapvíz használata azért volt indokolt, mert a környezeti minták is tartalmazznak ilyen jellegű szennyezőket, még ha nagyobb mértékben is. Az ismert mennyiségű oldathoz $2 \text{ ml } 10 \text{ mg/ml Sr(NO}_3)_2$ hordozót adtam hozzá.

6.2. A vízminták töményítése

6.2.1. Felhasznált anyagok, eszközök

A mérendő vízminták koncentrálásához a következő anyagok és eszközöket használtam fel:

Ioncserélő oszlop 500 mm hosszal és kb 44 mm belső átmérővel

Kationcserélő gyanta, DOWEX 50 W $0,425\text{-}1,2 \text{ mm}$ részecskemérettel

$0,1 \text{ M}$ -os HNO_3 oldat

8 M -os HNO_3 oldat

6.2.2. Módszerek

A vízminta koncentrálását kationcserélő gyantán történő átcepegtetéssel értem el. Ennek első lépéseként egy megfelelően túlméretezett ioncserélő oszlopot állítottam össze, melyet ezután $200 \text{ ml } 0,1 \text{ M}$ -os HNO_3 -val aktiváltam. Az aktiváló oldat átcsöpögése után az elválasztandó komponenst tartalmazó oldat oszlopra öntése következett. Az oszlop túlméretezése miatt valószínű, hogy az oldatban megtalálható összes kation rögzült a mátrixhoz, ezzel az összes olyan anyag távozik az oszlopról, mely nem kötődik oda.

A mérendő oldat átcsapogása után 250 ml 0,1 M-os HNO_3 -al mostam az oszlopot, ezzel még a benne esetleg megtalálható szennyeződések is eltávolítva.

A lépés befejezéseként 500 ml 8 M-os HNO_3 -val eluáljtam az oszlopon megtalálható kationokat, melyek ezután már ismét folyadékfázisban találhatók meg.

6.3. A betöményített vízmiták további sűrítése

Az előzetesen ismertetett módszer segítségével koncentrált minta mennyisége már eléggé csekély ahhoz, hogy bepárlással további térfogatcsökkenést lehessen elérni vállalható időn belül.

6.3.1. Anyagok, eszközök és módszerek

A feltárás következő lépéseként az előző folyamatból megmaradt 500 ml-nyi savas oldatot elszívófülke alatt főzőlapon szárazra bepároltam. A bepárlás végét a kiszökő gőzök megszűnése, valamint a főzőpohár alján megjelenő sárgás-vöröses csapadék jelzték.

A szárazra bepárlódott oldatot ezután 10 ml 8 M-os HNO_3 -ban feloldottam, így az eredetileg az oldatban található anyagokat ismételten oldaba víve.

6.4. A minta stroncium-specifikus elválasztása

Az eddig ismertetett módszer a stronciumra nem specifikus elválasztási lépéseket jelentett, haszna csupán annyi volt, hogy az eredetileg igen híg vízmitát kisebb, könnyebben kezelhető formába hozza.

6.4.1. Anyagok, eszközök és módszerek

Az elválasztás elvégzéséhez mind előregyártott, mind saját készítésű Eichrom Sr resin típusú, stroncium-specifikus oszlopokat felhasználtam. Az oszlop összeállításán kívül a módszer mindkét esetben ugyan az, a gyanta kondicionálásával kezdődik.

Ennek elvégzéséhez a gyantára 5 ml 8 M-os HNO_3 -vat öntöttem, majd hagytam lecsepegni azt. Az előre elkészített minta felöntése ezután következett, melyet a mérendő anyag veszteségének minimalizálása érdekében a főzőpohár 5 ml 8 M-os salétromsavval történő átmosása, majd annak oszlopra öntése követett.

Az oszlopon keresztül folyó oldat folyamatosan üríti az oszlopból a nem megkötődött – tehát nem stroncium – anyagokat, ám hogy azok eltávolítása biztos legyen, ismételten 5 ml salétromsavat öntöttem az oszlopra.

Az oszlopra felöntött szennyező anyagok eltávolítása után az oszlop alá helyezett üvegcsét kicseréltem, majd 10 ml 0,05 M-os salétomsavat öntöttem az oszlopra. Így a gyantát olyan formába hoztam, hogy a benne megtalálható stroncium eltávozzák, és így ismételt oldat formába kerüljön. Ebben a pillanatban fontos felírni az időt is, mivel a stroncium leányelemének, az ittriumnak ebben a pillanatban kezdődik meg a termelődése – pontosabban ekkortól már nem lesz eltávolítva.

Ezzel a módszerrel elértem azt, hogy az eredetileg begyűjtött vízminta összes stronciumtartalmát bekonzentráltam szennyező anyagok nélkül.

6.5. A kémiai kinyerés meghatározása, valamint a mérendő forrás előkészítése

6.5.1. Anyagok, eszközök és módszerek

A minden más szennyezőtől megszabadított stronciumtartalmú oldat kémiai kinyerésének meghatározásához fontos annak ismerete, hogy az elválasztás végén mennyi stronciumot is tartalmaz az oldat. Mivel ennek meghatározása gravimetriásan a legegyszerűbb, ezért a folyamat során csapadék formába kellett hozni az oldott anyagot.

Ezt oly módon végeztem, hogy az oldathoz 300 mg-nyi oxálsavat adagoltam, mely így biztosan feleslegben volt megtalálható. Az így készült oldatot melegítettem és kevertettem, biztosítva az oldódás teljességét, majd kb 3 ml-nyi 25%-os NH_4OH hozzáadásával az oldat pH-ját felvittem 9-10 körüli. Mivel a stroncium oxalát csapadék képződése ezen a kémhatáson már lejátszódik, gyakorlatilag azonnal látható volt, ahogyan leválik.

A levált csapadék tömegének meghatározásához előzetesen lemért tömegű ultraszűrő membránon vákuum segítségével leszűrtem az oldatot. A csapadékot tartalmazó szűrőpapírt ezután néhány órára szárítószekrénybe tettem, hogy az így elveszítse nedvességtartalmát.

A kiszáritott membrán tömegét analitikai mérlegen ismételt megmérve meghatározható volt a csapadék tömege, mely az eredetileg az oldathoz adott hordozó tömegével kombinálva kiszámíthatóvá tette a kémiai kinyerést.

6.6. A folyadékszintillációs mérés elvégzése

6.6.1. Anyagok és eszközök

TriCarb folyadékszintillációs spektrométer

Quantulus 1220 folyadékszintillációs spektrométer

UltimaGold LLT folyadfékszintillációs koktél

1 M-os HNO_3

6.6.2. Módszerek

A mérés során a két, eszközök között említett spektrométerének összehasonlítását végeztem el. Az előkészített forrást szűrőpapírral együtt üveg szcintillációs küvettába helyeztem, majd 1 ml 1 M-os salétromsavban a keletkezett csapadékot maradéktalanul feloldottam.

A feloldott mintához ezután 10 ml UltimaGold szcintillációs koktélt adtam, majd az így elkészített forrást az LSC-be helyeztem és elindítottam a mérést.

7. Eredmények és értékelésük

7.1. A használható műszerek összehasonlítása

A háttér méréséhez az előzetesen ismertetett protokollt desztillált víz segítségével végrehajtottam. Egy darab háttérminta készítését végeztem el, melyet az adott műszerekkel többször is lemértem.

A háttérminta ismételt lemérései alapján a következő táblázatban látható adatsorozatot kaptam:

6. táblázat: a két műszerrel végzett háttérmérések adatai a kimutatási határ meghatározásához

Minta/műszer	Quantulus	TriCarb
1	1,95	2,854
2	1,902	2,828
3	1,914	2,875
4	1,987	2,782
5	1,951	2,788
6	1,961	2,808
7	1,988	2,863
8	1,959	2,853
9	1,928	2,962
10	1,989	2,867
Átlag	1,9529	2,848
Szórás	0,030798	0,051991452

Az előbb bemutatott eredményekből az 5.1 fejezet képletei segítségével meghatároztam a következő adatokat:

7. táblázat: A műszerek teljesítményének vizsgálata a háttérmérések alapján

Paraméter/műszer	Quantulus	TriCarb
Háttér (cpm)	1,95	2,85
Háttér (cps)	0,033	0,047
Mérési idő (s)	24000	24000
Konfidenciaszint	1	1
kémiai kitermelés	0,65	0,65
számlálási hatásfok	0,83	0,75
eredő hatásfok	0,53	0,49

döntési küszöb	0,0031	0,0041
kimutatási határ Bq/kg	0,0012	0,0016

A számítást egy példán keresztül szemléltetve:

döntési küszöb (imp/s)

$$R_n^* = k \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_{\text{minta}}} + \frac{1}{t_{\text{háttér}}} \right)} \quad R_n^* = 1 \sqrt{0,033 \left(\frac{1}{24000} + \frac{1}{24000} \right)} = 0,001658 \left(\frac{\text{imp}}{\text{sec}} \right)$$

döntési küszöb, Bq

$$R_n = \frac{R_n^*}{\varepsilon} = \frac{0,001658}{0,53} = 0,003129 (\text{Bq})$$

detektálási határ

$$\rho_n^* = (k + k) \sqrt{R_0 \left(\frac{1}{t_{\text{minta}}} + \frac{1}{t_{\text{háttér}}} \right)} \quad \rho_n^* = (1 + 1) \sqrt{0,033 \left(\frac{1}{24000} + \frac{1}{24000} \right)} = 0,003316$$

detektálási határ/minta

$$\rho_n = \frac{\rho_n^*}{\varepsilon} = \frac{0,003316}{0,53} = 0,006257 (\text{Bq})$$

detektálási határ (Bq/kg eredeti minta)

$$\rho_n = \frac{0,006257}{5} = 0,001251 \left(\frac{\text{Bq}}{\text{kg}} \right)$$

Az eddigi eredmények alapján látható, hogy a Quantulus-szal kapott kimutatási határértékek alacsonyabbak, valamint hogy az így nyert eredmények szórása is kisebb. A mérések további részében ezért a Quantulus-t használtam a minták analízisére. Új beszerzésű koktél használatba vételekor vagy a műszer állapotának felmérése érdekében legritkábban negyedévente az említett számításokat ismételtelen el kell végezni.

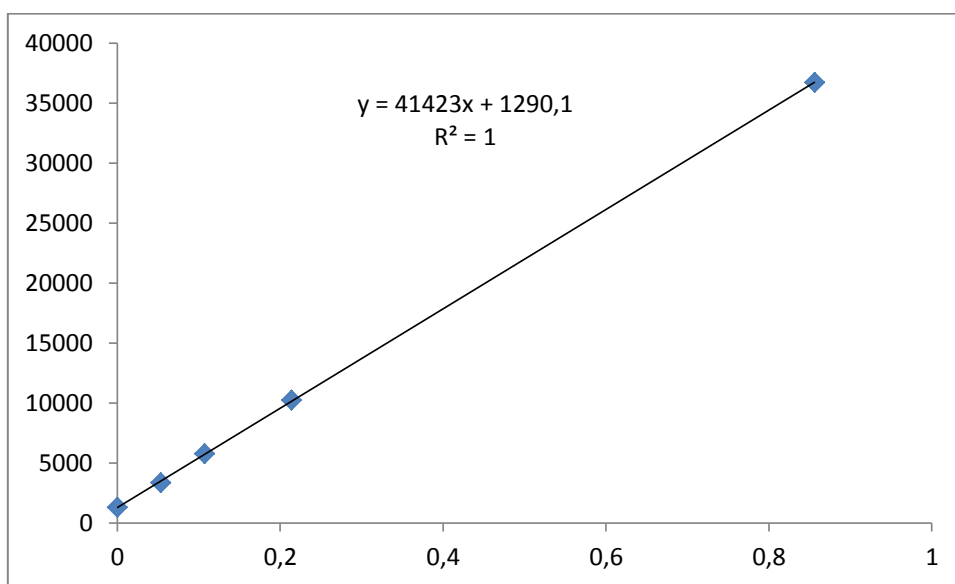
7.2. A műszer kalibrációja

A mintákban található stroncium aktivitáskoncentrációjának meghatározásához kalibrálni kellett a műszert. A kalibráció során egyértelmű összefüggést kaptam a berendezés által szolgáltatott

beütésszámok és az ismert aktivitású kalibrálóoldatok között. A kalibráció során kapott eredményeket, valamint a kalibrációs egyenest a 8. táblázatban és a 7. ábrán láthatjuk. A felhasznált műszerek kalibrációját szabvány szerint minden negyedévben, vagy új beszerzésű szcintillációs koktél használatbavétele előtt el kell végezni.

8. táblázat: Az LSC kalibrálásához használt mintasorozat

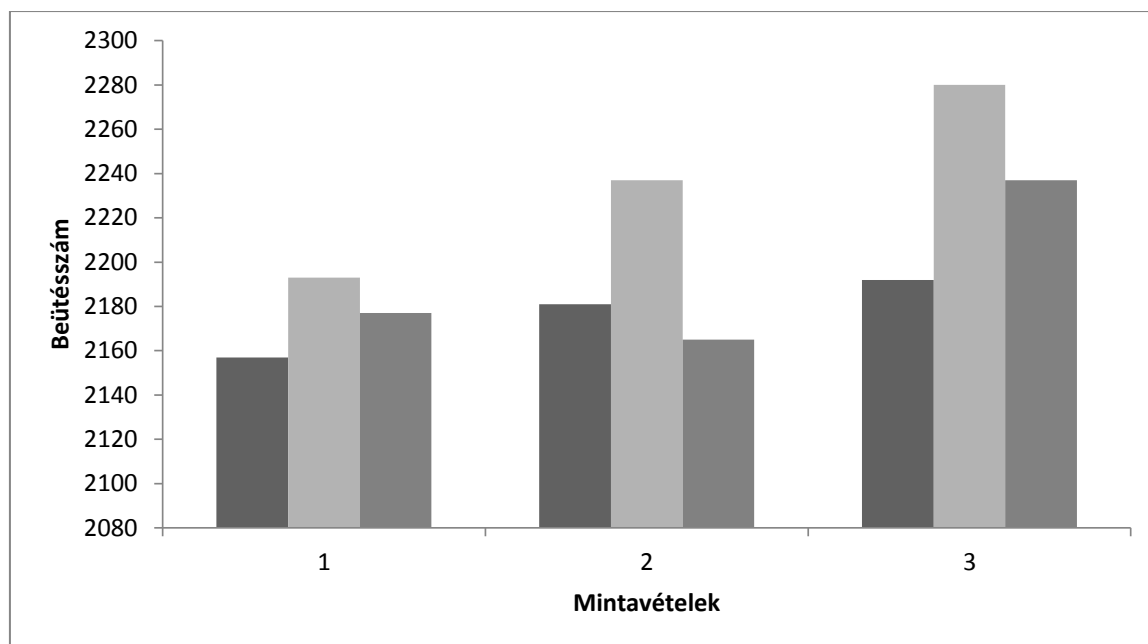
Minta aktivitás	beütésszám	hiba %
háttér	1309	2,6
0,0535	3358	1,6
0,107	5782	1,2
0,214	10245	0,9
0,856	36727	0,5



7. ábra: a kalibráció során nyert kalibrációs egyenes

7.3. Veszprémi csapvízminták mérése

A mérés validálhatóan jó méréséhez szükséges valamilyen referenciaminta reprodukálható meghatározása. Ezt olyan módon végeztem el, hogy különböző időpontokban a csapból jó alaposan kifolyatott vízből mintavételenként 15 litert kiengedtem, majd a már ismertett protokoll szerint feltártam és lemértem. Az e folyamat során kapott eredményeket a következő ábrán, valamint táblázatban láthatjuk:



8. ábra: A veszprémi csapvíz vizsgálata során nyert eredmények

Az eredmények kiszámítását egy előre összeállított excel számolótáblával végeztem, melynek nagy előnye, hogy az előkészítési adatlapról származó információkat beleírva rögtön kiszámítja az adott minta aktivitáskoncentrációját valamint a mérés hibáját is.

9. táblázat: A veszprémi csapvíz vizsgálata során kapott eredmények

Szűrőpapír tömege	Szűrőpapír tömege csapadékkal	felhasznált vízmennyiség	háttér beütésszám	háttér %	minta beütésszám	minta %	mérés ideje (perc)	A minta aktivitáskonc entrációja Bq/l	bizonytalansá g	kimutatási határ
0,02249	0,04596	5	1619	2,44	2157	2,12	400	1,93E-03	2,06E-04	2,08E-04
0,02172	0,04580	5	1619	2,44	2193	2,14	400	2,00E-03	2,04E-04	2,08E-04
0,02194	0,04587	5	1619	2,44	2177	2,08	400	1,96E-03	2,01E-04	2,08E-04
0,02184	0,04582	5	1611	2,46	2181	2,13	400	2,00E-03	2,04E-04	2,08E-04
0,02235	0,04599	5	1611	2,46	2237	2,13	400	0,0022	0,0002	0,0002
0,02201	0,04579	5	1611	2,46	2165	2,16	400	0,0020	0,0002	0,0002
0,02181	0,04581	5	1704	2,42	2192	2,16	400	0,0017	0,0002	0,0002
0,02176	0,04570	5	1704	2,42	2280	2,1	400	0,0020	0,0002	0,0002
0,02236	0,04601	5	1704	2,42	2237	2,06	400	0,0019	0,0002	0,0002

A kapott eredmények alapján a mintavételekből származó feltárások aktivitásának szórása rendre 18,04; 37,80 és 44,00 lett.

A mérések bizonytalansága minden esetben $2,06 \cdot 10^{-4}$ alatt maradt, míg a háttérből fakadó kimutatási határok $2,08 \cdot 10^{-4}$ Bq/l alatt maradtak.

Ezen eredmények alapján kijelenthető, hogy a módszer jól használható környezeti minták stroncium-90 aktivitásának meghatározására.

8. Összefoglalás

Ebben a dolgozatban a környezetbe kikerült, majd vízben feloldott, így potenciálisan veszélyt jelentő radioaktív stroncium 90-es tömegszámú izotópjának mérését tekintettem át. Mivel az irodalomban rengetegféle módszer létezik az izotóp szeparációjára, ezért feladatomban volt ezek közül kiválasztani azokat, melyeket az intézetben is megvalósíthatónak véltem. A módszerek kidolgozása közben tekintettel kellett lennem a vonatkozó ISO szabványok betartására is, a mérési leírások, valamint a mintakezeléssel és adminisztrációval kapcsolatos irányelvek kialakításával. A stroncium szelektív elválasztásához az Eichrom Sr resin típusú extrakciós gyantáját használtam, az aktivitás mérése folyadékszintillációs eljárás alapján. A protokoll a minták előkészítéséhez szükséges anyagok és eszközök mellett természetesen tartalmazza magát a módszert is, valamint azt is, hogy az eredményeket hogyan kell kiszámolni. A méréssorozat során a Pannon Egyetem Radioökémiai és Radioökológiai Intézetében megtalálható két folyadékszintillációs készülék teljesítményének összehasonlítását végeztem el, melyek alapján a Quantulus háttérértéke 1,95 cpm, míg a TriCarb-és 2,48 cpm, a készülékek kimutatási határa rendre 0,0012-Bq/kg és 0,0016 Bq/kg-nak adódott. Ezek alapján a további méréseket az alacsonyabb háttérrel rendelkező (Quantulus 1220) kiválasztása után a műszer kalibrációját végeztem el. A kalibrált műszer segítségével nagyjából állandó referenciamintaként a veszprémi csapvizet választottam ki, melynek mérését három egymást követő sorozatban, három párhuzamos méréssel vizsgáltam. A kapott eredmények szerint a csapvízben megtalálható radiostroncium aktivitáskoncentrációja 0,0017 és 0,0022 Bq/kg között változott, a párhuzamos mérések között a szórás és a kimutatási határ maximuma rendre $2,06 \cdot 10^{-4}$ és $2,08 \cdot 10^{-4}$ Bq/kg alatt volt. A vizsgálatok során bizonyítást nyert, hogy a vázolt módszer reprodukálható eredményeket hoz, így a későbbiekben a mérési módszer akkreditációjának alapjául szolgálhat.

Irodalomjegyzék

1. Kanyár Béla, S.J., Szabó D. László, *Környezeti sugárzások, radioökológia*. 1999, Veszprém.
2. *Dedication*, in *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, R.C. Ropp, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. v.
3. Krane, K.S., *Introductory Nuclear Physics*. 1987: Wiley.
4. Kanyár Béla, S.J., Szabó D. László, *A sugárzások elleni védelem dozimetriai és hatástani alapjai*. 1999, Veszprém.
5. Kim, C.K., et al., *Validation of rapid methods for the determination of radiostrontium in milk*. Appl Radiat Isot, 2009. **67**(5): p. 786-93.
6. Vajda, N. and C.K. Kim, *Determination of radiostrontium isotopes: a review of analytical methodology*. Appl Radiat Isot, 2010. **68**(12): p. 2306-26.
7. Pellant, C. and H. Taylor, *Rocks and Minerals*. 2000: Dorling Kindersley.
8. Wu, S.-C., et al., *Separation of strontium from associated elements with selective specific resin and extraction chromatography*. Chinese Chemical Letters, 2013. **24**(7): p. 633-635.
9. Assimakopoulos, P.A., et al., *Radiostrontium transfer to sheep's milk as a result of soil ingestion*. Sci Total Environ, 1995. **172**(1): p. 17-20.
10. Cobb, J., et al., *Determination of strontium-90 in milk samples using a controlled precipitation clean-up step prior to ion-chromatography*. Sci Total Environ, 1995. **173-174**: p. 179-86.
11. Stamoulis, K.C., et al., *Strontium-90 concentration measurements in human bones and teeth in Greece*. Sci Total Environ, 1999. **229**(3): p. 165-82.
12. Schonhofer, F., F. Tataruch, and M. Friedrich, *Strontium-90 in antlers of red deer: an indicator of environmental contamination by strontium-90*. Sci Total Environ, 1994. **157**(1-3): p. 323-32.
13. György, N.L., *Radiokémia és izotóptechnika*. 1983, Budapest: Tankönyvkiadó.
14. *Determination of the characteristic limits (decision threshold, detection limit and limits of the confidence interval) for measurements of ionizing radiation — Fundamentals and application*. 2010, ISO.
15. Ropp, R.C., *Chapter 2 - Group 17 (H, F, Cl, Br, I) Alkaline Earth Compounds*, in *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, R.C. Ropp, Editor. 2013, Elsevier: Amsterdam. p. 25-104.

Mellékletek

1. melléklet: a minta előkészítési adatlapja

1. Beérkezett minta előkészítése méréshez:

Dátum:

Folyamatot végezte:

Minta lemerése [dm ³]	
Stroncium hordozó hozzáadása (kb.: 0,02 g Sr(NO ₃) ₂)	

2. Vízminta pekoncentráció kationcserélő gyantán:

Dátum:

Folyamatot végezte:

34 mm Sr-specifikus gyanta (lezárásnak: kvarchomok, vagy vatta)	
Kondicionálás: 200 ml 0,1 M HNO ₃	
Felvett minta oszlopra öntése (edényt átmosni)	
250 ml 0,1 M HNO ₃	
Csere	
500 ml 8 M HNO ₃	
Szárazra párolás	

3. Stroncium specifikus elválasztása:

Dátum:

Folyamatot végezte:

34 mm Sr-specifikus gyanta (lezárásnak: kvarchomok, vagy vatta)	
Kondicionálás: 5 ml 8 M HNO ₃	
Felvett minta oszlopra öntése	
5 ml 8 M HNO ₃ edényt átmosni, oszlopra öntjük	
5 ml 8 M HNO ₃	
Idő rögzítése:	
Csere (üvegcsé)	
10 ml 0,05 M HNO ₃	

Megjegyzés:

4. Sr-forrás előkészítése csapadékképzéssel

Dátum:

Folyamatot végezte:

Oldathoz 300 mg oxálsav (0,42g oxálsav-II- hidrát)	
Melegítés, kevertetés	
3 ml 25 % NH ₄ OH-val 9-10 pH-ra beállítani	
Szűrőpapír lemerése	
Szűrés	
Szűrőpapír szárítása	
Csapadék+szűrőpapír lemerése	
1 ml 1 M HNO ₃	
10 ml Ultima Gold LLT szcintillációs koktél	
Háttér és a minta LSC-be helyezése	
Mérési protokoll elindítása	
1 ml 1 M HNO ₃	

Minta adatai

Minta azonosító	
Mintavétel ideje	
Mérés ideje	
Bemért Sr(NO₃)₂ [g]	
Szűrőpapír [g]	
Szűrőpapír + csapadék [g]	
Minta mennyisége [L]	
Háttér [count]	
Háttér [%]	
Minta [count]	
Minta [%]	
Mérés ideje [perc]	