



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

***ΑΝΑΠΤΥΞΗ/ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΣΕ ΥΛΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ***

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Χ. ΞΑΡΧΟΥΛΑΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ-ΚΟΝΤΟΣ

Χανιά, Απρίλιος 2019

Επταμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

1. Καλλίθρακας- Κόντος Νικόλαος, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης (Επιβλέπων).
2. Μανούτσογλου Εμμανουήλ, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης (μέλος τριμελούς).
3. Κλούβας Αλέξανδρος, Καθηγητής Τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών Α.Π.Θ. (μέλος τριμελούς)
4. Βαφείδης Αντώνιος, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.
5. Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.
6. Πηλακούτα Μυροφόρα, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Μηχανικών Βιομηχανικής Σχεδίασης και Παραγωγής Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.
7. Πεντάρη Δέσποινα, Επίκουρη Καθηγήτρια Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης.

Περιεχόμενα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1°	
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΟΙΕΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	8
1.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	8
1.2. ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ.....	10
1.3. ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗ.....	11
1.4. ΜΟΝΑΔΕΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ.....	12
1.5. ΕΙΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ ΑΣΤΑΘΩΝ ΠΥΡΗΝΩΝ.....	13
1.5.1. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΑΛΦΑ (α-ΔΙΑΣΠΑΣΗ).....	15
1.5.1.1. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΗΜΙΖΩΗΣ.....	15
1.5.1.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ.....	16
1.5.1.3. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ α- ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ.....	18
1.5.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΒΗΤΑ (β-ΔΙΑΣΠΑΣΗ).....	20
1.5.3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΜΑ (γ-ΔΙΑΣΠΑΣΗ).....	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2°	
ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ.....	23
2.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	23
2.2. ΦΥΣΙΚΩΣ ΕΝΥΠΑΡΧΟΝΤΑ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ.....	25
2.3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ.....	26
2.3.1. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{238}U	26
2.3.2. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{235}U	27
2.3.3. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{232}Th	28
2.4. ΔΙΑΤΑΡΑΞΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕΙΡΩΝ.....	29
2.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ^{238}U ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ.....	34
2.5.1. ΟΥΡΑΝΙΟ ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$).....	34
2.5.1.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	34
2.5.1.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	36
2.5.1.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	37
2.5.1.4. ΣΗΜΑΣΙΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ.....	39
2.5.1.5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΥΡΒΑΙΧ.....	42
2.5.2. ΠΟΛΩΝΙΟ (^{210}Po) ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΟΣ (^{210}Pb).....	48
2.5.2.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ^{210}Pb	48
2.5.2.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ^{210}Po	48
2.5.2.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	49
2.5.2.4. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ.....	50
2.5.2.5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΡΟΥΡΒΑΙΧ ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po	52

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑ	54
3.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	54
3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	55
3.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΤΟΠΟΥ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ	55
3.2.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ/ ΧΡΗΣΗ ΡΑΔΙΟΪΧΝΗΘΕΤΩΝ/ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ	58
3.2.3. ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ/ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ	61
3.2.3.1. ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΑΘΙΖΗΣΗ	61
3.2.3.2. ΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ	65
3.2.4. ΔΙΑΛΥΣΗ	66
3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ	68
3.3.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ	68
3.3.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΦΑΣΕΩΝ	75
3.3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	76
3.4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗ	79
3.4.1. ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	80
3.4.2. ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	83
3.4.3. ΜΙΚΡΟ ΚΑΘΙΖΗΣΗ	86
3.5. ΜΕΤΡΗΣΗ	87

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΛΦΑ (α-) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	88
4.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	88
4.2. ΑΝΙΧΝΕΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ α-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	89
4.3. ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ	91
4.3.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ α- ΜΕ ΤΟΥΣ ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ	91
4.3.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ	93
4.3.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ	95
4.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ	97
4.5. ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ	98
4.6. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	100
4.7. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	103
4.8. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ	103
4.9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ	106
4.9.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ	106
4.9.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ	107
4.9.2.1. ΜΕΜΟΝΩΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ	108
4.9.2.2. ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ	108
4.9.3. ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ	110
4.10. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	111

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	112
5.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ	112
5.2. ΜΕΛΕΤΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ΚΑΙ $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ	113
5.2.1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	113
5.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	113
5.2.3. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	115
5.2.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ	115
5.2.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ^{210}Po ΚΑΙ ^{210}Pb	118
5.2.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	120
5.3. ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΟΥΡΑΝΙΟΥ	
ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΥΔΑΤΟΣ	127
5.3.1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	127
5.3.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	128
5.3.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	129
5.3.3.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	129
5.3.3.2. ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΩΝ	130
5.3.3.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ EDXRF	131
5.3.3.4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	132
5.3.3.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ α -ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	132
5.3.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	135
5.3.4.1. ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ	135
5.3.4.2. ΡΑΔΙΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ	135
5.3.5. ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	143
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	147

Πρόλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Θα ήθελα πρωταρχικά να ευχαριστήσω το Πολυτεχνείο Κρήτης και την Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την ευκαιρία και την δυνατότητα που μου έδωσαν να αναπτύξω και να ολοκληρώσω την έρευνα που παρουσιάζεται στα επόμενα κεφάλαια.

Όσον αφορά τα άτομα, θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω την οικογένειά μου διότι κάθε φορά υπομένει τους στόχους που θέτω και με εμπνέει να τους φέρω σε πέρας. Χωρίς την ανιδιοτελή στήριξή της οτιδήποτε θα επιχειρούσα είτε δεν θα ολοκληρωνόταν, είτε δεν θα γινόταν σωστά. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Νικόλαο Καλλίθρακα-Κόντο για την καθοδήγηση, την βοήθεια, την προσφορά γνώσης και την πρωτοβουλία που με άφησε να έχω σε πολλές περιπτώσεις. Θερμές ευχαριστίες και στα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής, καθηγητές Δρ. Κλούβα Αλέξανδρο και Δρ. Μανούτσογλου Εμμανουήλ για την επίσης πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια και συνολικά σε όλα τα μέλη της επταμελούς που αφιέρωσαν χρόνο ώστε να κρίνουν το έργο μου.

Εύχομαι η παρούσα διατριβή να αποτελέσει ένα πραγματικά χρήσιμο εγχειρίδιο για οποιονδήποτε θελήσει να ακολουθήσει το αντικείμενο της ραδιοχημείας στο μέλλον. Τα κεφάλαια που αναπτύσσονται προσφέρουν όλες τις απαραίτητες γνώσεις τόσο σε θεωρητικό όσο και σε εργαστηριακό επίπεδο. Μέσω της παρούσας διατριβής μεταξύ άλλων αναπτύχθηκε και νέα, καινοτόμος τεχνική στην ραδιοχημική ανάλυση.

Περίληψη

Τα φυσικά ραδιονουκλίδια ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Pb και ^{210}Po , είναι μέλη της φυσικής ραδιενεργού σειράς του ^{238}U (χρόνος ημιζωής: 4.5×10^9 χρόνια). Τα παραπάνω στοιχεία ανιχνεύονται σε πλήθος περιβαλλοντικών συστημάτων, μεταξύ των οποίων και στα υδατικά. Η ανά ζεύγη μελέτη τους ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$) χρησιμοποιείται σε πλήθος ερευνητικών τομέων, παρέχοντας γεωχημικές και άλλες πληροφορίες. Επίσης, και το καθένα ξεχωριστά παρουσιάζει υψηλό ραδιολογικό ενδιαφέρον δεδομένου ότι συνεισφέρουν στην ετήσια πρόσληψη ραδιενεργού δόσης του πληθυσμού. Ιδιαίτερος το πολώνιο και συγκεκριμένα το ισότοπό του ^{210}Po είναι ένα από τα πιο ραδιοτοξικά φυσικώς ενυπάρχοντα ραδιοϊσότοπα. Ως εκ τούτου είναι πολύ σημαντική η μελέτη των προαναφερόμενων ραδιονουκλιδίων, η ανίχνευση της συγκέντρωσής τους, καθώς επίσης και η μελέτη της κινητικότητάς τους στο περιβάλλον. Εξίσου πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η συνεχής ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών που συνεισφέρουν στην ανάλυσή τους όπως και η βελτίωση των ήδη υπαρχουσών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής ήταν αφενός η περεταίρω ανάπτυξη της ραδιοχημικής μεθοδολογίας καθώς και η ανάλυση των ραδιονουκλιδίων που αναφέρθηκαν μέσω της πραγματοποίησης υδρολογικής μελέτης σε επιφανειακά (ποτάμια) ύδατα όλης της περιφέρειας. Αναλύθηκε η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον αυτό και εξετάστηκαν οι ισορροπίες $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ οι οποίες παρέχουν δεδομένα γεωχημικού και ραδιολογικού ενδιαφέροντος.

Ταυτόχρονα, κύριος σκοπός της διατριβής ήταν και η βελτίωση της ραδιοχημικής μεθοδολογίας η οποία πραγματοποιήθηκε μέσω της ανάπτυξης νέας μεθοδολογίας ανάλυσης ισοτόπων ουρανίου ^{234}U και ^{238}U στο πόσιμο και το θαλασσινό νερό. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε βασίστηκε στην τεχνική της μεμβρανικής συμπλοκοποίησης, σύμφωνα με την οποία τα ισότοπα ουρανίου δεσμεύτηκαν επιτυχώς σε ειδική πρωτότυπη συμπλοκοποιητική μεμβράνη που παρασκευάστηκε για τον σκοπό αυτό και κατόπιν αναλύθηκαν και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις τους.

Για την πραγματοποίηση όλων των αναλύσεων έγινε χρήση πλήθους ραδιοχημικών τεχνικών, ενώ οι μετρήσεις των ραδιονουκλιδίων πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της άλφα (α -) φασματοσκοπίας δεδομένης της εκπομπής άλφα ακτινοβολίας των ισοτόπων ουρανίου και του ^{210}Po . Ο ραδιενεργός μόλυβδος ^{210}Pb όντας μητρικό ραδιονουκλίδιο του ^{210}Po , προσδιορίστηκε εμμέσως επίσης με άλφα φασματοσκοπία μέσω της εκ νέου τροφοδότησης ^{210}Po στα αναλυόμενα δείγματα.

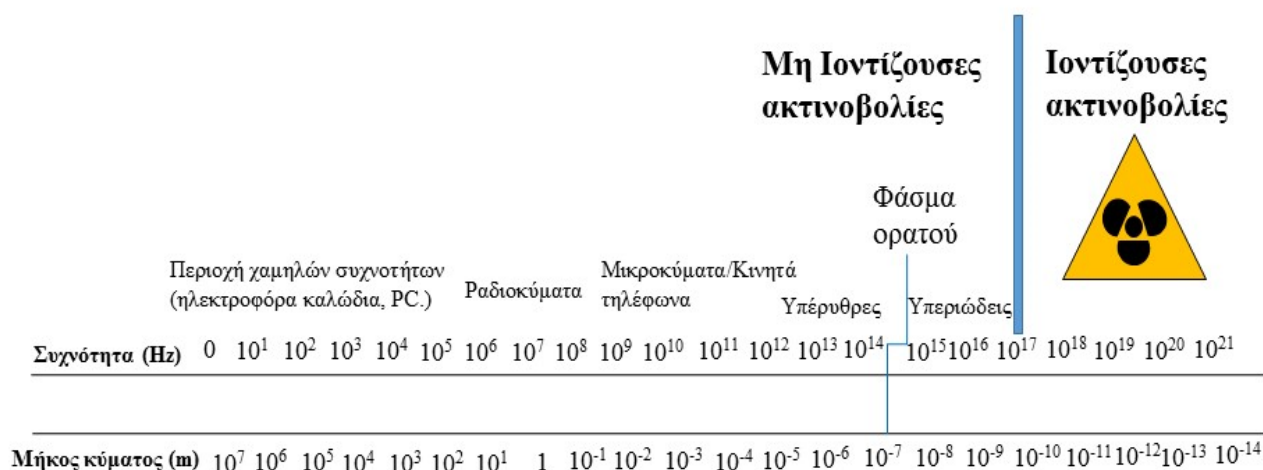
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο:

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΙΣ ΕΝΝΟΙΕΣ ΤΩΝ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ ΚΑΙ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

1.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με τον όρο ακτινοβολία (radiation) μπορεί να χαρακτηριστεί κάθε μορφή ενέργειας που εκπέμπεται από κάποια πηγή και διαδίδεται στον χώρο. Οι ακτινοβολίες είναι παρούσες παντού και προέρχονται είτε από το διάστημα (κοσμική ακτινοβολία), είτε από το ίδιο το φυσικό περιβάλλον τη γης, είτε από τεχνητές πηγές τις οποίες ο άνθρωπος δημιούργησε.

Τα είδη των ακτινοβολιών διακρίνονται πρωταρχικά σε σχέση με την ενέργεια που μεταφέρουν σε ιοντίζουσες (Ionizing radiation/ ικανές να εισχωρήσουν στην ύλη και να προκαλέσουν ιοντισμό των ατόμων της με ό,τι αυτό συνεπάγεται) και μη ιοντίζουσες (Non ionizing radiation/ μεταφορά μικρότερης ενέργειας, ανίκανες να προκαλέσει ιοντισμό). Στο σχήμα 1 παρατίθεται το εύρος των συχνοτήτων των διαφόρων ακτινοβολιών ή αλλιώς το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα. Δεδομένου του αντικειμένου της παρούσας διατριβής, στο εξής θα γίνεται αναφορά μόνο σε ιοντίζουσες ακτινοβολίες και θα αναπτυχθούν έννοιες σχετιζόμενες με την ραδιενέργεια.



Σχήμα 1. Ηλεκτρομαγνητικό φάσμα.

Ραδιενέργεια (radioactivity) ονομάζεται η εκπομπή ακτινοβολίας που οφείλεται σε πυρηνική αντίδραση ή είναι αποτέλεσμα πυρηνικής διάσπασης. Ο όρος ραδιενεργός διάσπαση (radioactive decay), αναφέρεται στην διαδικασία κατά την οποία ασταθείς πυρήνες διασπώνται με ταυτόχρονη απώλεια ενέργειας ή/και εκπομπής στοιχειωδών σωματιδίων (π.χ. α- και β- σωματίδια, νετρόνια, φωτόνια).

Ο ρυθμός διάσπασης (decay rate) ή αποδιέγερση (disintegration) όπως θα δειχθεί αργότερα, είναι ανάλογος με την μάζα. Ως εκ τούτου, η ανάλυση της ραδιενέργειας είναι κατ' ουσία η ποσοτική ανάλυση των ραδιονουκλιδίων. Ραδιονουκλίδια καλούνται συγκεκριμένα ισότοπα χημικών στοιχείων με καθορισμένο αριθμό πρωτονίων (ατομικός αριθμός Z) και νετρονίων τα οποία είναι ραδιενεργά. Οι μέθοδοι ανάλυσης της ραδιενέργειας έχουν ως επί το πλείστον δύο προσεγγίσεις. Λαμβάνουν χώρα είτε μέσω του προσδιορισμού του ρυθμού αποδιέγερσης με τον υπολογισμό των ατόμων που αποδιεγείρονται στην μονάδα του χρόνου, είτε μέσω της μέτρησης της μάζας του υπό εξέταση ραδιονουκλιδίου. Είναι δυνατόν επομένως να υπολογιστεί η μάζα ενός ραδιονουκλιδίου μέσω του ρυθμού διασπάσεώς του και αντίστροφα.

Η ανάλυση της ραδιενέργειας είναι περίπλοκο ζήτημα, δεδομένου ότι τόσο οι πηγές της όσο και το μέσο στο οποίο βρίσκονται, μπορούν να δημιουργούν πολύπλοκα συστήματα. Ακόμη, η ακτινοβολία που προέρχεται από την διάσπαση των ραδιενεργών στοιχείων μπορεί να υφίσταται σε διάφορες μορφές και σε διαφορετικά ποσοστά αφθονίας, έντασης και ενέργειας. Επιπλέον, κάποιο ραδιονουκλίδιο μπορεί να αποδιεγείρεται με περισσότερους από έναν διαφορετικούς τρόπους. Η παρουσία δε περισσότερων του ενός τέτοιων στοιχείων στο ίδιο δείγμα μπορούν να δυσχεράνουν περαιτέρω τη ανάλυση ενώ επιπλέον ζητήματα προκύπτουν λόγω του διαφορετικού τρόπου διάσπασης μεταξύ μητρικών και θυγατρικών ραδιονουκλιδίων και των ισορροπιών που ενδεχομένως αποκαθίστανται μεταξύ τους στο σύστημα. Τα παραπάνω δε προβλήματα ενισχύονται από το μεγάλο εύρος χημικών και φυσικών μέσων από τα οποία είναι δυνατόν να εκπέμπεται ακτινοβολία.

Για την ανάλυση της ραδιενέργειας, υπάρχουν πολλές μέθοδοι που έχουν αναπτυχθεί στο πέρασμα των χρόνων, καθώς επίσης και πλήθος ανιχνευτών οι οποίοι κατασκευάζονται στην αέρια, την υγρή ή την στερεή φάση. Διαφέρουν στην φυσική και την χημική τους κατάσταση, καθώς επίσης και στην ηλεκτρονική υποστήριξη που υποστηρίζει το κάθε σύστημα. Ως εκ τούτου, οι ανιχνευτές και η σχετική οργανολογία που υποστηρίζει το κάθε σύστημα παρουσιάζουν διαφορετικές διακριτικές ικανότητες ανίχνευσης της ακτινοβολίας, η

οποία σχετίζεται με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους, τον τύπο και την ενέργειά της καθώς επίσης και την φύση του εξεταζόμενου δείγματος.

Η ορθή επιλογή ενός συγκεκριμένου τύπου ανιχνευτή ακτινοβολίας ή μιας μεθόδου ανάλυσης της ραδιενέργειας, απαιτούν κατανόηση του είδους της ακτινοβολίας, του μηχανισμού της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη, του χρόνου ημίσειας ζωής των ραδιονουκλιδίων (χρόνος που απαιτείται για να μειωθεί στο μισό η ποσότητά τους) και τέλος του μηχανισμού, του μεγέθους και της ενέργειας της διάσπασης [1].

Στα επόμενα κεφάλαια, θα αναπτυχθεί το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για την μελέτη ζητημάτων ανάλυσης της ραδιενέργειας, καθώς επίσης θα παρουσιαστεί και το ερευνητικό έργο που προέκυψε από την παρούσα διδακτορική διατριβή.

1.2. ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑΣ

Οι πρώτες παρατηρήσεις περί ακτινοβολιών είχαν προκύψει από την ανακάλυψη των ακτινών X από τον W.C.Rontgen με την χρήση σωλήνων καθοδικών ακτινών [2]. Η ραδιενέργεια ωστόσο ανακαλύφθηκε από τον Henry Becquerel το 1896, ο οποίος παρατήρησε την ακτινοβολία που εξέπεμπαν τα ορυκτά άλατα του ουρανίου. Στα πειράματά του, τοποθέτησε δείγματα θεικού ουρανίου σε φωτογραφικές πλάκες οι οποίες είχαν εγκλειστεί σε μαύρα αδιαφανή φύλλα αλουμινίου ώστε να προστατεύονται από το ηλιακό φως. Έπειτα από την εμφάνισή τους, παρατήρησε ότι τα άλατα του ουρανίου εξέπεμπαν ακτίνες ικανές να διαπεράσουν τα αδιαφανή φύλλα του αλουμινίου καθώς επίσης και ένα μεταλλικό φύλλο ή ένα στρώμα λεπτού γυαλιού τοποθετημένα ανάμεσα στα άλατα ουρανίου και τις φωτογραφικές πλάκες [3,4,5].

Το ζεύγος Curie (Marie-Pierre) έθεσε νέα δεδομένα μέσω των παρατηρήσεών του σχετικά με την εκπομπή ακτινοβολιών από τα άλατα του ουρανίου και του θορίου. Έπειτα από σειρά χημικών εκχυλίσεων σε ουρανιούχα μεταλλεύματα πισσουρανίτη, ανακάλυψαν ένα νέο ραδιενεργό χημικό στοιχείο, με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του βισμούθιου το οποίο και ονόμασαν πολώνιο προς τιμήν της χώρας καταγωγής της Marie Curie. Αποτέλεσμα παρόμοιων ερευνών ήταν η ανακάλυψη ενός επιπλέον ραδιενεργού χημικού στοιχείου, με ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του βαρίου το οποίο και ονόμασαν ράδιο από την Λατινική λέξη “radius” που σημαίνει ακτίνα. Ως εκ τούτου, για πρώτη φορά εισήχθη ο όρος Ραδιενέργεια [6,7].

Ακολούθησε ένας πολύ μεγάλος αριθμός σχετικών ανακαλύψεων οι οποίες συνεχίζονται έως και σήμερα, διαμορφώνοντας συνεχώς τη γνώση στο πεδίο της έρευνας των ακτινοβολιών.

1.3. ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗ

Τα περισσότερα χημικά στοιχεία αποτελούνται από έναν αριθμό διαφορετικών ισοτόπων, ήτοι ατόμων ιδίου ατομικού αριθμού Z αλλά διαφορετικού μαζικού αριθμού A (άθροισμα αριθμού πρωτονίων και νετρονίων πυρήνα). Τα ισότοπα αυτά παρουσιάζουν σταθερούς ή ασταθείς πυρήνες (ραδιενεργούς), η αφθονία των οποίων ποικίλλει και τα οποία χρησιμοποιούνται σε πλήθος μελετών. Οι ασταθείς πυρήνες έχουν την τάση να διασπώνται υπό συγκεκριμένες ενεργειακές συνθήκες εκπέμποντας ραδιενέργεια.

Η ραδιενεργός διάσπαση είναι μία αυθόρμητη πυρηνική μετατροπή η οποία δεν επηρεάζεται από την πίεση, την θερμοκρασία και την χημική κατάσταση του εκάστοτε ραδιονουκλιδίου. Υπακούει στους νόμους της διατήρησης της ολικής ενέργειας, της ορμής και της στροφορμής, του φορτίου και του μαζικού αριθμού του συστήματος. Οι ραδιενεργοί πυρήνες επομένως μπορούν να χαρακτηριστούν από τον χρόνο που διαρκεί η αποδιέγερση τους, τον τρόπο που διασπώνται και την ενέργεια που απελευθερώνεται χωρίς να λαμβάνεται υπόψη η φυσική και η χημική κατάσταση στην οποία βρίσκονται [8].

Ο ρυθμός διάσπασης των ασταθών ραδιενεργών πυρήνων ακολουθεί τον νόμο ραδιενεργού διάσπασης σύμφωνα με τον οποίο για έναν δεδομένο αριθμό ατόμων N_1 ενός μητρικού ραδιονουκλιδίου ισχύει:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (1.1)$$

Όπου λ η σταθερά διάσπασης, η οποία συσχετίζεται με τον χρόνο ημίσειας ζωής $t_{1/2}$ σύμφωνα με την σχέση:

$$\lambda = \ln 2 / t_{1/2} \quad (1.2)$$

Για όλα τα θυγατρικά νουκλίδια που προκύψουν από την διάσπαση του μητρικού ισχύει:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1 \quad (1.3)$$

Όπου 1 και 2 οι αναφορές σε μητρικό και θυγατρικό νουκλίδιο αντίστοιχα.

Οι παραπάνω εξισώσεις λύθηκαν για πρώτη φορά από τον Bateman, από την παραγωγή δε των οποίων προκύπτει [9]:

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad (1.4)$$

και

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (1.5)$$

Όπου N_1^0 και N_2^0 ο αριθμός των ατόμων μητρικού και θυγατρικού νουκλιδίου την χρονική στιγμή $t=0$.

Οι παραπάνω εξισώσεις αφορούν την διάσπαση ενός μητρικού (parental radionuclide) προς ένα θυγατρικό (daughter radionuclide) ραδιονουκλίδιο. Λύνοντας τις αντίστοιχες διαφορικές εξισώσεις κάθε φορά, αποτελούν τη βάση για την μελέτη διάσπασης προς περισσότερα θυγατρικά νουκλίδια όπως για παράδειγμα στις φυσικές ραδιενεργές σειρές οι οποίες θα δειχθούν σε επόμενο κεφάλαιο.

1.4. ΜΟΝΑΔΕΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΟΥ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Στο διεθνές σύστημα SI η μονάδα που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της ραδιενέργειας είναι το Becquerel (Bq) το οποίο εκφράζει τον αριθμό των διασπάσεων που συμβαίνουν στην μονάδα του χρόνου, ήτοι:

$$1 \text{ Becquerel (Bq)} = 1 (\text{διάσπαση}) \text{ s}^{-1} \quad (1.6)$$

Συχνά η μονάδα αυτή αναφέρεται και υπό τον όρο “ενεργότητα” (“activity”).

Μία παλαιότερη μονάδα η οποία χρησιμοποιείται ακόμη είναι το Curie (Ci) το οποίο ισοδυναμεί με:

$$1 \text{ Curie (Ci)} = 3.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} (\text{Bq}) \quad (1.7)$$

Η μονάδα Curie αρχικά χρησιμοποιήθηκε ως ο αριθμός των διασπάσεων ανά γραμμάριο ^{226}Ra στην μονάδα του χρόνου.

Επιπλέον, για την εκτίμηση του επιπέδου ραδιενέργειας χρησιμοποιείται και η έννοια της “ειδικής ενεργότητας” (specific radioactivity) S η οποία ισοδυναμεί με τον ρυθμό διάσπασης A ανά μονάδα ποσότητας ενός στοιχείου ή μιας ένωσης και ισοδυναμεί με Bq Kg^{-1} .

$$S = A/w \quad (1.8)$$

Για πρακτικούς λόγους, ορισμένες φορές αναφέρεται ο αριθμός των διασπάσεων ανά λεπτό (disintegrations per minute) και ανά μονάδα μάζας (dpm g⁻¹ ή dpm mole⁻¹). Επίσης, χρησιμοποιείται πολύ συχνά και ο όρος “συγκέντρωση ενεργότητας” (activity concentration)” ο οποίος αποδίδεται σε μονάδες Bq m⁻³ ή Bq L⁻¹.

Ενδεικτικά των προηγούμενων, το ²²⁶Ra με χρόνο ημιζωής 1599±4 y παρουσιάζει ειδική ενεργότητα ανά γραμμάριο 0.988 Ci ή 3.65x10¹⁰ Bq ή 2.19 x10¹² dpm. Οι ειδικές ενεργότητες ορισμένων άλλων ραδιονουκλιδίων με μεγάλο χρόνο ημιζωής (μακρόβια ραδιονουκλίδια) είναι αντίστοιχα για το ⁴⁰K: 31.0 kBq Kg⁻¹ καλίου, για το ²³²Th: 4.06 MBq Kg⁻¹ θορίου, για το ²³⁸U: 12.3 MBq Kg⁻¹ ουρανίου [8].

Οι ενεργειακές μεταβολές που απορρέουν από τις ραδιενεργές διασπάσεις, εκφράζονται από την μονάδα ηλεκτρονιοβόλτ (eV). Ένα ηλεκτρονιοβόλτ ισοδυναμεί με την ενέργεια που αποκτά ένα σωματίδιο (e⁻) φορτίου ίσου με τη μονάδα ηλεκτρικού φορτίου (1.6x10⁻¹⁹ coulomb), όταν επιταχύνεται από διαφορά δυναμικού ίση με ένα Volt. Ισχύει δε:

$$1\text{eV} = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ Joule} \quad (1.9)$$

Συνήθως για λόγους ευκολίας, χρησιμοποιούνται πολλαπλάσια της μονάδας αυτής όπως το keV (10³ Volt) ή το MeV (10⁶ Volt).

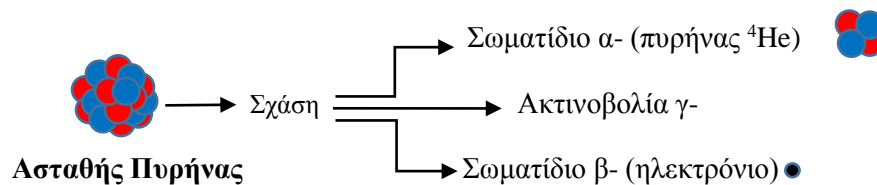
Τέλος, μονάδες πρέπει να καθοριστούν και για την ραδιενεργό δόση (η ποσότητα της ενέργειας που προσδίδεται σε ένα μέσο από την προσπίπτουσα ακτινοβολία). Οι μονάδες που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα Gray (1Gy= 1Joule Kg⁻¹), τα rad (1rd= 0.01 Joule Kg⁻¹) και τα roentgen (1R= 2.580x10⁻⁴C Kg⁻¹). Συχνά χρησιμοποιείται και ο όρος ισοδύναμη δόση (όταν εκφράζει την ενέργεια που μεταφέρεται σε ένα βιολογικό υλικό) με μονάδες Sievert (1Sv= 1Joule Kg⁻¹).

1.5. ΕΙΔΗ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΩΝ ΑΣΤΑΘΩΝ ΠΥΡΗΝΩΝ

Αποτέλεσμα των ραδιενεργών σχάσεων είναι η εκπομπή ενέργειας ηλεκτρομαγνητικής φύσης ή η αποβολή πυρηνικών θραυσμάτων εν είδει κινούμενων σωματιδίων, ή αναλόγως την φύση του πυρήνα που διασπάται παρατηρούνται και τα δύο προαναφερθέντα φαινόμενα ταυτόχρονα.

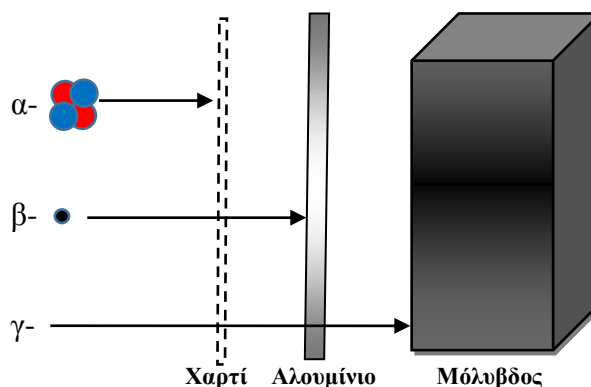
Τα κύρια είδη της ακτινοβολίας που παράγεται κατά την ραδιενεργό σχάση είναι τρία. Το πρώτο αναφέρεται στην αποβολή πυρήνων ηλίου (⁴He, αποτελούνται από δύο πρωτόνια και δύο νετρόνια) και ονομάζεται **ακτινοβολία α-**. Το δεύτερο είδος αναφέρεται σε ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια (e⁻) και ονομάζεται **ακτινοβολία β-**. Το τρίτο είδος όπως έχει ήδη

τονιστεί αναφέρεται στην ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που εκπέμπεται κατά την διάσπαση, δεν είναι σωματιδιακής φύσης (particulate radiation) όπως οι προηγούμενες και ονομάζεται **ακτινοβολία γ-** (σχ.2).



Σχήμα 2. Κύρια είδη διάσπασης ασταθών πυρήνων.

Τα είδη των ακτινοβολιών που αναφέρθηκαν παρουσιάζουν διαφορετική διεισδυτική ικανότητα κατά την αλληλεπίδρασή τους με την ύλη. Η ακτινοβολία άλφα (α -) παρατηρήθηκε ότι μπορεί να απορροφηθεί εύκολα και σταματάει ακόμα και με ένα λεφτό φύλλο από χαρτί, ενώ η ακτινοβολία βήτα (β -) είναι πιο διαπεραστική και μπορεί να αποκοπεί από λεπτά φύλλα αλουμινίου. Την υψηλότερη διεισδυτικότητα παρουσιάζει λόγω της φύσης της η ακτινοβολία γάμμα (γ -) η οποία μπορεί να σταματήσει από τοιχώματα μολύβδου (σχ.3).

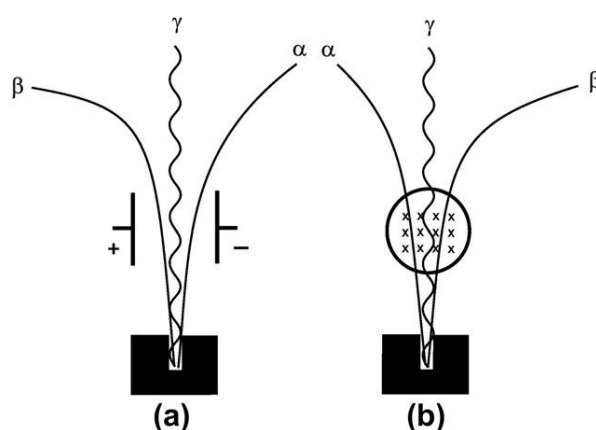


Σχήμα 3. Διεισδυτική ικανότητα ακτινοβολιών α -, β - και γ -.

Διαφορές ανάμεσα στις ακτινοβολίες α -, β - και γ - παρουσιάζονται επίσης και ως προς την συμπεριφορά τους εντός ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου [10]. Η ακτινοβολία α - εκτρέπεται προς τον αρνητικό πόλο εντός ηλεκτρικού πεδίου δεδομένου ότι παρουσιάζει θετικό φορτίο, ενώ αντίστοιχα η ακτινοβολία β - προς τον θετικό. Ομοίως, κατά την

εφαρμογή μαγνητικού πεδίου, οι ακτινοβολίες α - και β - εκτρέπονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Αντιθέτως, η ακτινοβολία γ - δεν επηρεάζεται καθόλου από το ηλεκτρικό ή το μαγνητικό πεδίο (σχ.4).

Υπάρχουν και άλλα είδη ραδιενεργού διάσπασης, όχι τόσο συνηθισμένα, τα οποία είναι αντικείμενα μελέτης διάφορων επιστημών. Αυτά περιλαμβάνουν την εκπομπή καθυστερημένου πρωτονίου και νετρονίου, την εκπομπή σύνθετων σωματιδίων και τη διπλή β - διάσπαση [11]. Δεδομένου ότι το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διατριβής βασίζεται στην μέτρηση της ακτινοβολίας α -, θα γίνει λεπτομερής αναφορά σε αυτό το είδος ενώ θα αναλυθούν έως ένα βαθμό και τα άλλα δύο κύρια είδη ραδιενεργού διάσπασης, ήτοι οι ακτινοβολίες β - και γ -.



Σχήμα 4. Συμπεριφορά ακτινοβολιών α -, β - και γ - κατά την εφαρμογή ηλεκτρικού (a) και μαγνητικού (b) πεδίου [1].

1.5.1. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΑΛΦΑ (α - ΔΙΑΣΠΑΣΗ)

1.5.1.1. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΚΑΙ ΧΡΟΝΟΥ ΗΜΙΖΩΗΣ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, κατά την εκπομπή ακτινοβολίας α - το νουκλίδιο που διασπάται εκπέμπει πυρήνες ηλίου (σωματίδια α -). Την τάση αυτή έχουν συνήθως στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 83 αν και έχουν βρεθεί ορισμένα ελαφρύτερα ραδιονουκλίδια που εκπέμπουν σωματίδια α -, τα οποία στον περιοδικό πίνακα βρίσκονται στην περιοχή των σπανίων γαιών. Οι πυρήνες των θυγατρικών νουκλιδίων είναι συνήθως επίσης ασταθείς και διασπώνται περαιτέρω με ταυτόχρονη αποβολή θραυσμάτων ή ακτινοβολίας β - ή/και γ -.

Τα σωματίδια α - εκπέμπονται με διακριτές ενέργειες που κυμαίνονται μεταξύ 4 και 10 MeV από νουκλίδια με χρόνο ημιζωής από 10^{10} χρόνια έως και ορισμένα microseconds. Τα

ραδιονουκλίδια που εκπέμπουν σωματίδια α- χαμηλής ενέργειας παρουσιάζουν μεγάλο χρόνο ημιζωής (μακρόβια ραδιονουκλίδια/ long-lived radionuclides), ενώ εκείνα που εκπέμπουν σωματίδια α- υψηλής ενέργειας έχουν μικρούς χρόνους ημιζωής (βραχύβια ραδιονουκλίδια/ short-lived radionuclides). Από την συσχέτιση του χρόνου ημιζωής με το εύρος ενεργειών των α- σωματιδίων προσδιορίστηκε η βέλτιστη γραμμική συσχέτιση των δύο, γνωστή και ως νόμος των Geiger-Nuttall [12] σύμφωνα με τον οποίο:

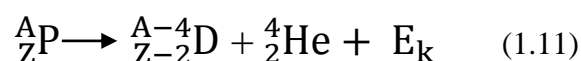
$$\log \lambda = a \log R + b \quad (1.10)$$

Όπου λ είναι η σταθερά διάσπασης, R η ακτίνα του ραδιονουκλιδίου σε cm και a, b σταθερές που παρείχαν την γραμμική συσχέτιση στα πειραματικά δεδομένα.

Παραλλαγές, επιβεβαιώσεις ή και αποκλίσεις του παραπάνω γενικού νόμου αναφέρονται στην βιβλιογραφία [13, 14, 15, 16, 17, 18].

1.5.1.2. ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ

Λόγω της εκπομπής δύο πρωτονίων και δύο νετρονίων (πυρήνας ηλίου) κατά την εκπομπή ακτινοβολίας α-, επέρχεται μείωση του μαζικού αριθμού A του μητρικού νουκλιδίου που διασπάται κατά τέσσερις μονάδες και του ατομικού του αριθμού Z κατά δύο μονάδες συνοδευόμενη δυνητικά από εκπομπή ακτινοβολίας γ- (αναλόγως τον πυρήνα που διασπάται). Η σχέση που περιγράφει το φαινόμενο αυτό για ένα μητρικό ραδιονουκλίδιο έστω P και του θυγατρικού του έστω D , αναφέρεται στην σχέση 1.11.



Όπου E_k είναι η ολική κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται λόγω της διάσπασης (decay energy). Η ολική κινητική ενέργεια αναφέρεται επίσης και σαν “ενέργεια διάσπασης/ Q_a ” και ουσιαστικά είναι ίση με την ολική ενέργεια του συστήματος [7]. Επομένως, η ολική ενέργεια του συστήματος ισούται με την ενέργεια που αποκτά το σωματίδιο α- κατά την σχάση, συν την ενέργεια που αποκτά ο υπολειπόμενος πυρήνας (μητρικό ραδιονουκλίδιο) και ονομάζεται ενέργεια ανάκρουσης (recoil energy) λόγω της ανάκρουσης του πυρήνα που διασπάται, συν την ενέργεια της ακτινοβολίας γ- εάν συμβαίνει εκπομπή της. Ακτινοβολία γ- εκπέμπεται από τον μητρικό πυρήνα όταν αυτός παραμένει σε διεγερμένη ενεργειακά κατάσταση μετά την διάσπαση και αποδιεγείρεται πλήρως, έως την μετατροπή του σε σταθερό νουκλίδιο (ground state decay).

$$Q_a = E_k = E_{a+} E_{\text{recoil}} + E_\gamma \quad (1.12)$$

Η ενέργεια και η μάζα είναι συντηρημένες κατά την διαδικασία της πυρηνικής διάσπασης, το οποίο σημαίνει ότι η ενέργεια που απελευθερώνεται είναι ίση με την απώλεια μάζας που επέρχεται στον μητρικό πυρήνα, ή αλλιώς την διαφορά μάζας μεταξύ μητρικού, θυγατρικού και σωματιδίου α-. Η ολική ενέργεια μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση του Einstein που συσχετίζει την ενέργεια και την μάζα:

$$E = mc^2 \quad (1.13)$$

Όπου c η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Βάσει των προηγούμενων, η ολική ενέργεια του συστήματος μπορεί πλέον να υπολογιστεί ως εξής:

$$Q_a = (\text{μάζα μητρικού} - \text{μάζα προϊόντων διάσπασης}) c^2 \quad (1.14)$$

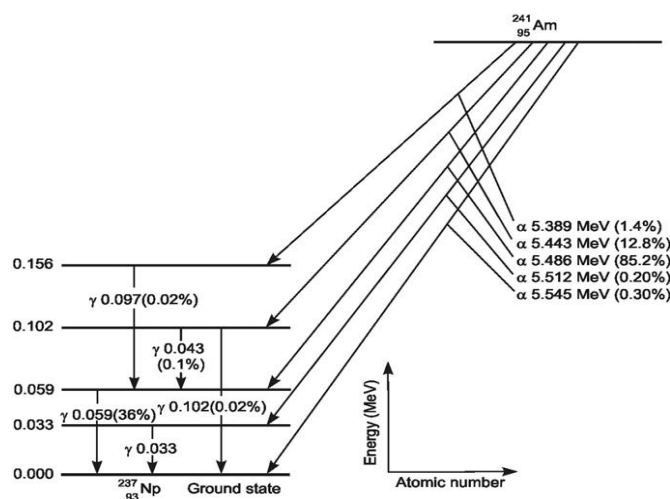
Όπου τα προϊόντα διάσπασης είναι προφανώς ο θυγατρικός πυρήνας και το σωματίδιο α-. Άρα:

$$Q_a = (\text{μάζα μητρικού} - \text{μάζα θυγατρικού} - \text{μάζα σωματιδίου α-}) c^2 \quad (1.15)$$

Οι εν λόγω μάζες εκφράζονται σε μονάδες ατομικής μάζας u.

Η ενέργεια που απελευθερώνεται διαμοιράζεται μεταξύ θυγατρικού νουκλιδίου και σωματιδίου α-. Εάν το μητρικό νουκλίδιο βρίσκεται σε κατάσταση αδράνειας όταν διασπαστεί, το μεγαλύτερο μέρος της ενέργειας διάσπασης θα μετατραπεί σε κινητική ενέργεια του σωματιδίου α- και μόλις ένα μικρό ποσοστό κινητικής ενέργειας θα παραμείνει στον θυγατρικό πυρήνα. Ένα επιπλέον ζήτημα που πρέπει να τονιστεί είναι ότι τα ραδιονουκλίδια εκπέμπουν α- σωματίδια σε διάφορες ενεργειακές στάθμες και σε διαφορετικά ποσοστά. Ένα τυπικό παράδειγμα αποτελεί η διάσπαση του ^{241}Am (σχ.5). Η ενέργεια των 5.638 MeV η οποία αναφέρεται στη βιβλιογραφία για την διάσπαση του συγκεκριμένου ραδιονουκλιδίου, είναι εμφανώς υψηλότερη από κάθε ενέργεια α- ακτινοβολίας που φαίνεται στο διάγραμμα.

Αυτό συμβαίνει διότι υπολείπεται η ενέργεια του θυγατρικού πυρήνα (recoil energy) καθώς επίσης και οιοδήποτε ποσοστό ενέργειας ακτινοβολίας γ - του θυγατρικού, όταν παραμένει σε διεγερμένη κατάσταση.



Σχήμα 5. Διάσπαση ^{241}Am [1].

Η ενέργεια ανάκρουσης μπορεί να υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$E_{\text{recoil}} = (M_a / M_{\text{recoil}}) E_a \quad (1.16)$$

Όπου M_a η ατομική μάζα του σωματιδίου α -, M_{recoil} η μάζα του θυγατρικού πυρήνα που ανακρούεται και E_a η ενέργεια του σωματιδίου α - [1].

Η ενέργεια μετάπτωσης (Transition energy) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$E_{\text{trans}} = E_a + E_{\text{recoil}} \quad (1.17)$$

Από την (1.12) μπορεί να υπολογιστεί και η ενέργεια διάσπασης, σε περίπτωση που δεν συμβαίνει εκπομπή γ - ακτινοβολίας. Σε διαφορετική περίπτωση, η ενέργεια διάσπασης ισούται με [1]:

$$E_{\text{decay}} = E_{\text{trans}} + E_{\gamma^-} = E_a + E_{\text{recoil}} + E_{\gamma^-} \quad (1.18)$$

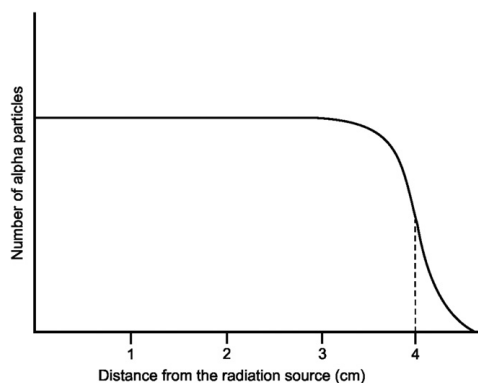
1.5.1.3. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ α - ΜΕ ΤΗΝ ΥΛΗ

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 1.5. τα σωματίδια α - παρουσιάζουν θετικό φορτίο δεδομένης της παρουσίας δύο πρωτονίων και δύο νετρονίων στον πυρήνα τους. Αυτό επιτρέπει τον ιονισμό των ατόμων της ύλης τα οποία δέχονται την ακτινοβολία, λόγω της δημιουργίας ζεύγους ιόντων εξαιτίας έλξης Coulomb μεταξύ των σωματιδίων α - και ηλεκτρονίων των ατόμων της ύλης. Η πολύ μεγαλύτερη ατομική μάζα των σωματιδίων α -

($\sim 4u$) σε σχέση με αυτήν των ηλεκτρονίων ($5 \times 10^{-4} u$) διευκολύνει την αποβολή των τελευταίων, είτε λόγω άμεσης κρούσης είτε λόγω έλξης κατά την διέλευση των σωματιδίων α -. Κατά την διέλευσή τους τα σωματίδια α - δεν εκτρέπονται παρά ελάχιστα από τις κρούσεις ή λόγω έλξης, δεδομένης της μεγάλης διαφοράς στην μάζα τους σε σχέση με τα ηλεκτρόνια όπως ήδη αναφέρθηκε και συνεχίζουν να κινούνται δημιουργώντας χιλιάδες ζεύγη ιόντων, έως ότου η κινητική τους ενέργεια μηδενιστεί και σταματήσουν. Υπολογίζεται ότι για ένα σωματίδιο α - ενέργειας 5 MeV παράγονται 1.4×10^5 ζεύγη ιόντων. Η ενέργεια δε που απαιτείται για την δημιουργία ζεύγους ιόντων εξαρτάται από το είδος της ύλης που δέχεται την ακτινοβολία [1].

Επιπρόσθετα με τον ιοντισμό των ατόμων της ύλης που δέχεται την ακτινοβολία α -, ένας άλλος μηχανισμός μέσου του οποίου τα σωματίδια α - και γενικά τα φορτισμένα σωματίδια μπορούν να μεταδώσουν την ενέργειά τους στην ύλη με τα επακόλουθα αποτελέσματα, είναι και μέσω διέγερσης των ηλεκτρονίων (electron excitation). Αυτό συμβαίνει όταν η ενέργεια των σωματιδίων α - δεν είναι ικανή να προκαλέσει αποβολή των ηλεκτρονίων από τα αντίστοιχα άτομα. Τα ηλεκτρόνια απορροφούν ένα μέρος της προσδιδόμενης ενέργειας και μεταβαίνουν σε υψηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Αναλόγως του υλικού που απορροφά την ενέργεια, τα άτομά του μεταπίπτουν αμέσως σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση ή αποδιεγείρονται εντελώς εκπέμποντας την απορροφηθείσα ενέργεια υπό την μορφή φωτονίων. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φωσφορισμός [19].

Η μεγάλη μάζα και το φορτίο που παρουσιάζουν τα σωματίδια α - συγκρινόμενα με τα άλλα είδη ιοντιζουσών ακτινοβολιών, προκαλούν ισχυρότερο ιονισμό αλλά ταυτόχρονα μειωμένη ικανότητα διείσδυσης στην ύλη. Στον αέρα, μπορούν να διασχίσουν μόλις ορισμένα εκατοστά, η απόσταση αυτή δε εξαρτάται από την αρχική τους ενέργεια (σχ.6).



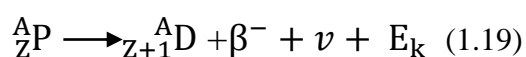
Σχήμα 6. Ικανότητα διείσδυσης σωματιδίου α - ενέργειας 5.5 MeV στον αέρα [1].

Σε υλικά διαφορετικά από τον αέρα όπως υγρά και στερεά, τα σωματίδια α- προφανώς διανύουν μικρότερη απόσταση λόγω της υψηλότερης πυκνότητας των υλικών αυτών η οποία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των κρούσεων που δέχονται τα σωματίδια κατά την διέλευσή τους.

1.5.2. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΒΗΤΑ (β- ΔΙΑΣΠΑΣΗ)

Ως ακτινοβολία βήτα (β-) μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε διαδικασία πυρηνικής διάσπασης κατά την οποία ο μαζικός αριθμός παραμένει σταθερός ενώ ο ατομικός αριθμός μεταβάλλεται. Υπάρχουν τρία είδη β- διάσπασης: 1) η εκπομπή αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονίου (β⁻/negatron), 2) η εκπομπή θετικά φορτισμένου ηλεκτρονίου ή ποζιτρονίου (β⁺/ positron) και 3) η διάσπαση με σύλληψη ηλεκτρονίου (EC/ Electron capture). Η β- διάσπαση είναι δυνατόν να συμβεί σε ισότοπα όλων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα και λαμβάνει χώρα όταν η μετατροπή ενός νετρονίου σε πρωτόνιο ή ενός πρωτονίου σε νετρόνιο έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σταθερότερου θυγατρικού νουκλιδίου σε σχέση με το μητρικό.

Η γενική αντίδραση που περιγράφει το φαινόμενο της β⁻ (negatron emission) διάσπασης (αποβολή αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονίου) ενός μητρικού νουκλιδίου P προς ένα θυγατρικό D είναι η εξής:



Όπου ν το αντineutrino (επιπλέον σωματίδιο που εκπέμπεται κατά την β- διάσπαση) [8] και E_k η ολική κινητική ενέργεια που απελευθερώνεται κατά την διάσπαση. Ο ατομικός αριθμός αυξάνεται κατά μία μονάδα, λόγω της μετατροπής ενός νετρονίου σε πρωτόνιο κατά την εκπομπή αρνητικά φορτισμένου ηλεκτρονίου (αρχή διατήρησης του φορτίου). Μεγαλύτερη πιθανότητα β⁻ διάσπασης παρουσιάζουν τα νουκλίδια που είναι πλούσια σε νετρόνια (υψηλή αναλογία n/p), ισχύει δε ότι μεγαλύτερες ενέργειες διάσπασης παρατηρούνται για νουκλίδια με μικρό χρόνο ημιζωής [11].

Η ολική κινητική ενέργεια η οποία αναφέρεται και σαν ενέργεια σχάσης Q_β , διαμοιράζεται μεταξύ ηλεκτρονίου, αντineutrino, ενέργειας ανάκρουσης του θυγατρικού πυρήνα και δυναμικά της ακτινοβολίας γ- που εκπέμπεται από τον θυγατρικό πυρήνα. Ακτινοβολία γ- εκπέμπεται στη δεδομένη κατάσταση όταν το θυγατρικό νουκλίδιο είναι σε

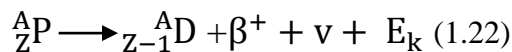
διεγερμένη κατάσταση και αποδιεγείρεται πλήρως με την ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων υπό την μορφή ακτινοβολίας γ -.

$$Q_b = E_k = E_{\beta^+} + E_{\nu^+} + E_{\gamma^-} + E_{\text{recoil}} \quad (1.20)$$

Όπου E_{β} , η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου που εκπέμπεται, E_{ν} η κινητική ενέργεια του αντινετρίνο, E_{γ^-} η ενέργεια της ακτινοβολίας γ - και E_{recoil} η ενέργεια (κινητική) του ανακρουόμενου θυγατρικού πυρήνα. Η ενέργεια ανάκρουσης του θυγατρικού πυρήνα κατά την β - διάσπαση μπορεί να αγνοηθεί, δεδομένου ότι είναι μόλις λίγα ηλεκτρονιοβόλτ [1]. Η ενέργεια μετάπτωσης κατά την β^- είναι ίση με:

$$E_{\text{trans}} = E_{\text{ηλεκτρονίου}} + E_{\text{αντινετρίνο}} + E_{\text{recoil}} \quad (1.21)$$

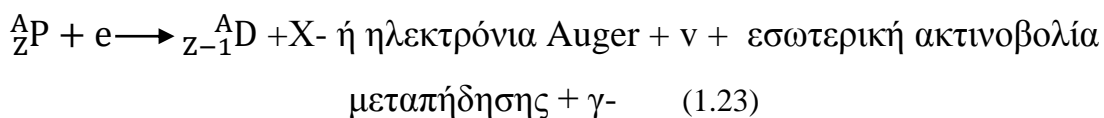
Κατά την β^+ - διάσπαση (positron emission) στην οποία παρατηρείται μείωση του ατομικού αριθμού του μητρικού νουκλιδίου κατά μία μονάδα και εκπομπή θετικά φορτισμένου ηλεκτρονίου, ισχύουν αντίστοιχα τα εξής:



Όπου ν το νετρίνο (αντίστοιχο επιπλέον εκπεμπόμενο σωματίδιο), β^+ θετικά φορτισμένο ηλεκτρόνιο.

Η διάσπαση β^+ - παρατηρείται κυρίως σε νουκλίδια αυξημένου ποσοστού πρωτονίων (χαμηλή αναλογία n/p) και συμβαίνει σπάνια σε βαριά νουκλίδια.

Τέλος, κατά την διάσπαση με σύλληψη ηλεκτρονίου (EC/ electron capture), ένα ηλεκτρόνιο συλλαμβάνεται από έναν διεγερμένο πυρήνα. Το φαινόμενο περιγράφεται από την παρακάτω γενική αντίδραση:

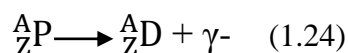


Όπου X^- η ακτινοβολία X (X^- rays), ηλεκτρόνια Auger είναι ηλεκτρόνια ατομικών τροχιακών χαμηλής ενέργειας και εσωτερική ακτινοβολία μεταπήδησης είναι ένα συνεχές φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας χαμηλής έντασης, που εκπέμπεται σε όλες τις διεργασίες β - διάσπασης και αποτελεί μέρος της ενέργειας η οποία αποδίδεται στην εκπομπή των νετρίνο [11].

Ο ατομικός αριθμός στις διασπάσεις τύπου β^+ - και EC μεταβάλλεται αναλόγως, βάσει της αρχής διατήρησης του φορτίου, όπως αντίστοιχα αναλύθηκε και για την β^- -διάσπαση.

1.5.3. ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΜΑ (γ - ΔΙΑΣΠΑΣΗ)

Το φαινόμενο της διάσπασης έχει συχνά ως αποτέλεσμα την διατήρηση του θυγατρικού νουκλιδίου σε μία κατάσταση ενεργειακά διεγερμένη. Το θυγατρικό νουκλίδιο είτε αποδιεγείρεται άμεσα πλήρως μεταβαίνοντας στην βασική του κατάσταση, είτε μεταπίπτει σε καταστάσεις χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης με ταυτόχρονη εκπομπή ακτινοβολίας γ -. Το φαινόμενο περιγράφεται ως εξής:



Κατά την γ - διάσπαση, δεν παρατηρείται μεταβολή ούτε στον μαζικό ούτε στον ατομικό αριθμό του νουκλιδίου δεδομένου ότι δεν επέρχεται εκπομπή σωματιδίων του πυρήνα. Η διεγερμένη κατάσταση καθώς και η χαμηλότερη ενεργειακά κατάσταση που μεταπίπτει ο πυρήνας αναφέρονται ως πυρηνικά ισομερή (nuclear isomers) και το φαινόμενο ισομερής μετάπτωση (isomeric transition). Υπάρχουν τρία είδη γ - διάσπασης. Η καθαρή εκπομπή ακτίνων γ -, η εσωτερική μετατροπή (internal conversion) και η παραγωγή ζεύγους ηλεκτρονίων (pair production) [1,8,11].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2⁰

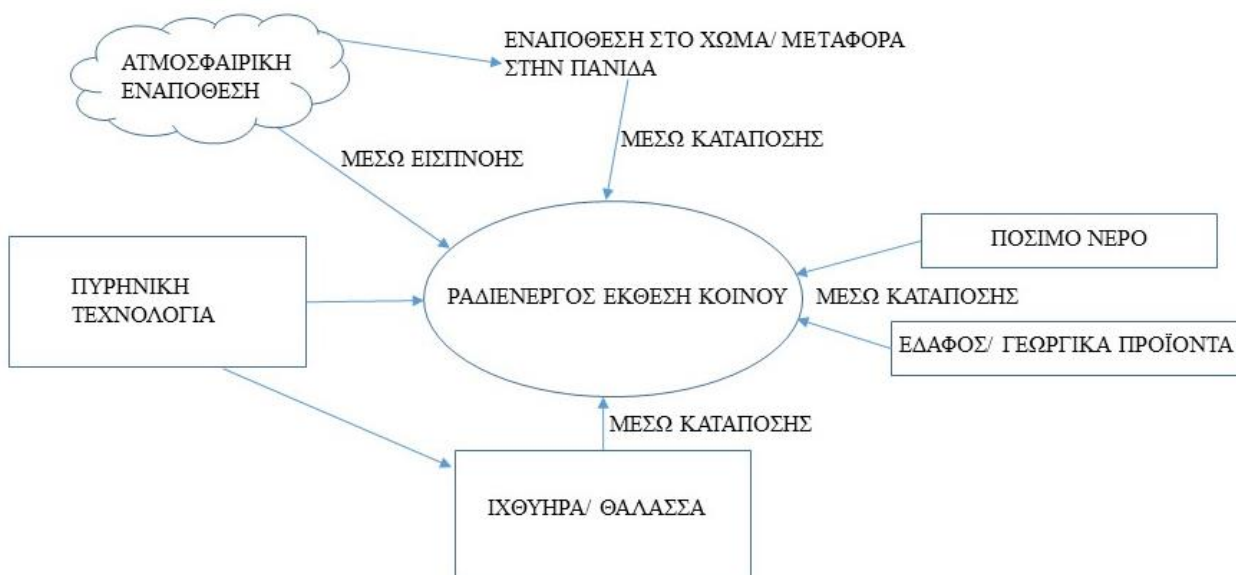
ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

2.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, οι ακτινοβολίες γενικότερα και η ραδιενέργεια ειδικότερα υφίστανται παντού στο φυσικό περιβάλλον. Τα ραδιονουκλίδια στο περιβάλλον διαχωρίζονται βάσει της προέλευσής τους, σε φυσικά (natural) και ανθρωπογενή (anthropogenic).

Ο άνθρωπος εκτίθεται συνεχώς σε διάφορες μορφές ραδιενεργού ακτινοβολίας φυσικής ή τεχνητής προέλευσης (σχ.7), από διαφορετικές πηγές και σε διαφορετικές δόσεις [20]. Στον πίνακα 1 αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένες πηγές και οι αντίστοιχες δόσεις που έχουν καταγραφεί [21].

Δεδομένου ότι ραδιενεργές ποσότητες εισέρχονται στον οργανισμό μέσω της διατροφής [22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] και από άλλες ανθρώπινες συνήθειες [29], υπάρχουν σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον και υφίστανται υπό διάφορες μορφές (σχ.8) [30] καθώς επίσης και σε υλικά που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα [31], η επισκόπηση του επιπέδου της ραδιενέργειας και η συνεχής ανάπτυξη νέας μεθοδολογίας για την ανίχνευσή της είναι αναγκαία.



Σχήμα 7. Συνήθειες πηγές έκθεσης του ανθρώπου στην περιβαλλοντική ραδιενέργεια.

Πίνακας 1. Μέση ετήσια έκθεση σε φυσικές ραδιενεργές πηγές [21].

Είδος έκθεσης	Ισοδύναμη δόση (mSv y ⁻¹)		
	Σώμα και γονάδες	Κόκκαλα	Πνεύμονες
Εξωτερικές πηγές ακτινοβολίας			
<i>Κοσμική ακτινοβολία</i> ^(a)	0.35	0.35	0.35
<i>Ακτινοβολία της γης</i> ^(b)	0.49	0.49	0.49
Εσωτερικές πηγές ακτινοβολίας			
<i>Πρόσληψη από κατάποση</i>			
³ H	<0.00002	-	-
¹⁴ C	0.016	0.016	0.016
⁴⁰ K	0.19	0.11	0.15
⁸⁷ Rb	0.003	-	-
²¹⁰ Po	-	0.14	-
²²⁰ Rn+ ²²² Rn	0.02	0.02	0.02
²²⁶ Ra+ ²²⁸ Ra	0.03	0.72	0.05
²³⁸ U	0.0008	-	-
<i>Πρόσληψη από εισπνοή</i>			
²²⁰ Rn	-	-	1.75 [©]
²²² Rn	-	-	1.30 [©]
Σύνολο	~		

(a) Στο έδαφος, τοπικά ανώτερη του ~2 mSv y⁻¹. Η ένταση της κοσμικής ακτινοβολίας αυξάνεται με συντελεστή~ 1.6 για κάθε 1000m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας.

(b) Τοπικά ανέρχεται έως και ~4.3 mSv y⁻¹. Κατά μέσο όρο, στον αέρα είναι κατά 25% μικρότερη από τα κτίρια. Οι ελάχιστες τιμές ορίζονται στο 1/10 και οι μέγιστες στο δεκαπλάσιο των αναφερομένων.

(c) Τιμές για κτίρια με τούβλα και εναλλαγή αέρα 3.5 φορές ανά ώρα. Σε κτίρια με τσιμέντο που ο αέρας δεν ανανεώνεται, οι τιμές είναι 4-7 φορές υψηλότερες.

Diameter	1 nm	10 nm	0.1 μm	0.45 μm	1 μm	10 μm
Molecular mass	$\times 10^2$	$\times 10^4$	$\times 10^6$		$\times 10^8$	
Category	simple compounds	hydrolyzates/colloids	polymers / pseudocolloids		suspended particles	
Examples of species	inorganic, organic ions, complexes, molecules etc.	nanoparticles polyhydroxo complexes polysilicates fulvic acids fatty acids	metal hydroxides clay minerals humic acids proteins		inorganic mineral particles organic particles microorganisms	
Processes influencing Specie distribution		← viruses →		← bacteria →		
Fractionation techniques		Dialysis Ultrafiltration Ultracentrifugation	Density centrifugation		Filtration Sedimentation	
	Ion exchange chromatography		DGT			
	Electrochemical methods					

Σχήμα 8. Συσχετισμός ραδιενεργών στοιχείων με ενώσεις διαφορετικών μεγεθών [30].

2.2. ΦΥΣΙΚΩΣ ΕΝΥΠΑΡΧΟΝΤΑ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΑ

Ραδιονουκλίδια υπάρχουν σε κάποιο ποσοστό στην ατμόσφαιρα, αλλά τα περισσότερα βρίσκονται στην λιθόσφαιρα. Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ορυκτά ουρανίου και θορίου, αλλά επίσης και τα ορυκτά του καλίου συνεισφέρουν στην φυσική ραδιενέργεια. Το ουράνιο και το θόριο είναι στοιχεία πολύ διαδεδομένα στην φύση. Οι συγκεντρώσεις τους στον γρανίτη ανέρχονται σε 4 και 13 mg/Kg αντίστοιχα ενώ στην θάλασσα, το ουράνιο βρίσκεται σε συγκεντρώσεις της τάξης των 3 mg/Kg [21].

Για την ύπαρξη ενός ραδιονουκλιδίου στο περιβάλλον πρέπει να ικανοποιείται μία από τις επόμενες συνθήκες [1]:

- 1) Το ραδιονουκλίδιο να παράγεται συνεχώς στην επιφάνεια ή την ατμόσφαιρα της γης λόγω ενός φυσικού φαινομένου.
- 2) Το ραδιονουκλίδιο να έχει πολύ μεγάλο χρόνο ημιζωής, της τάξης των $\geq 10^9$ χρόνια.
- 3) Ένα βραχύβιο ραδιονουκλίδιο να είναι σε ισορροπία με ένα μακρόβιο μητρικό.

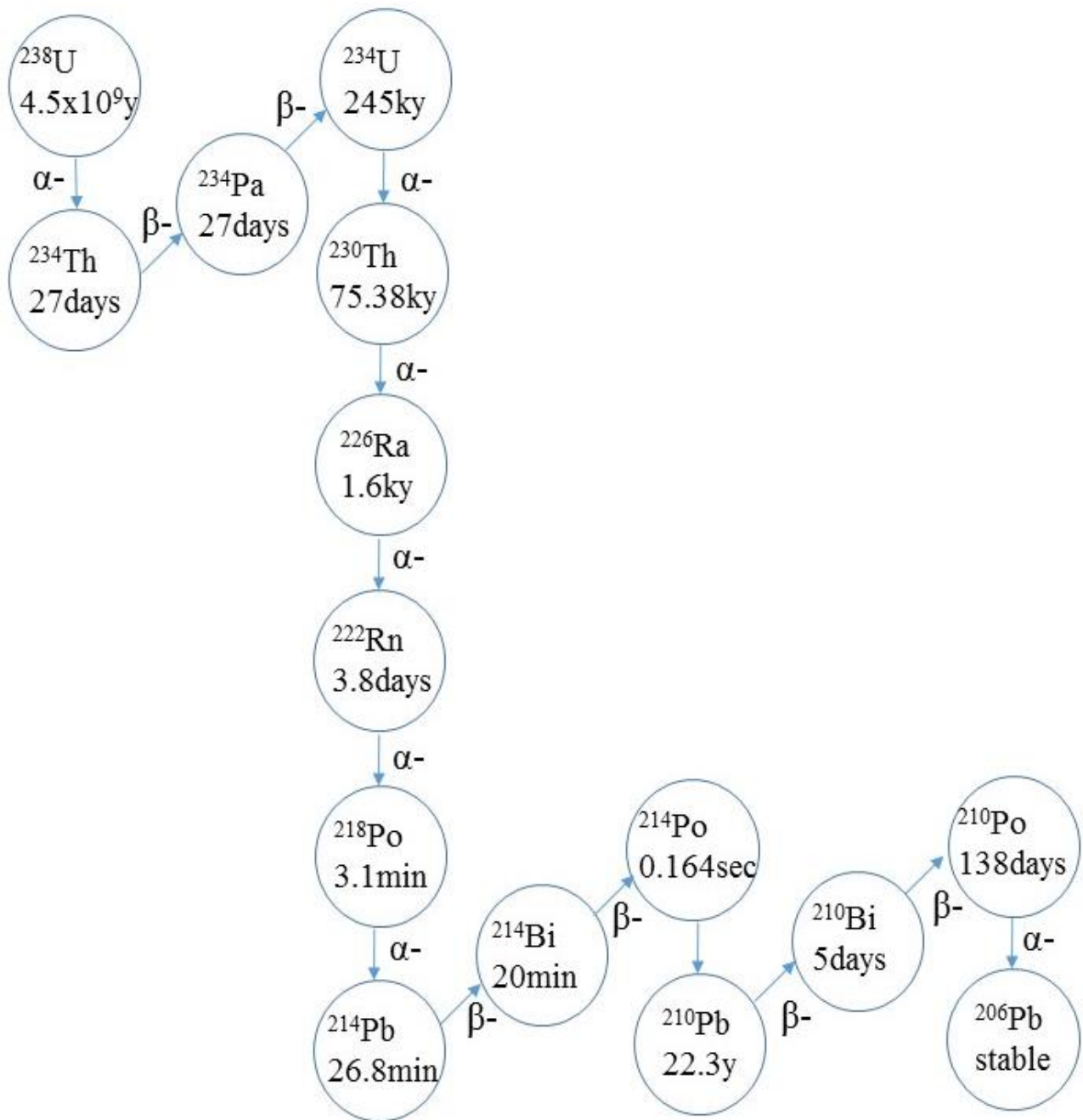
Έχουν αναφερθεί σε ανιχνεύσιμες ποσότητες περί τα 80 φυσικά ραδιονουκλίδια στο περιβάλλον, τα οποία και βάσει των προηγούμενων συνθηκών διαχωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- **Πρωτογενή ραδιονουκλίδια (primordial radionuclides)**, τα οποία είναι παρόντα από την δημιουργία της γης και λόγω του πολύ μεγάλου χρόνου ημιζωής τους υπάρχουν ακόμη στο περιβάλλον. Είναι γνωστά 26 ραδιονουκλίδια αυτής της κατηγορίας, ορισμένα παραδείγματα είναι τα: ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U και ^{238}U , ^{87}Rb .
- **Κοσμογενή ραδιονουκλίδια (cosmogenic radionuclides)**, τα οποία παράγονται διαρκώς ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης της κοσμικής ακτινοβολίας με την ατμόσφαιρα και τον φλοιό της γης. Παραδείγματα τέτοιων ραδιονουκλιδίων είναι τα ^3H , ^7Be , ^{39}Ar , and ^{81}Kr .
- **Ραδιονουκλίδια που ανήκουν σε μια φυσική ραδιενεργή σειρά (natural decay series radionuclides)**. Υπάρχουν τρεις φυσικές ραδιενεργές σειρές, κάθε μία εκ των οποίων έχει ως αρχικό ραδιονουκλίδιο ένα πρωτογενές, συγκεκριμένα αναφέρονται ως οι σειρές του ^{238}U , του ^{235}U και του ^{232}Th . Υπήρξε και άλλη μία φυσική ραδιενεργή σειρά, αυτή του ποσειδωνίου (^{237}Np), η οποία δεν λαμβάνεται πια υπόψη λόγω του ότι όλα τα μέλη της έχουν διασπαστεί πλήρως και δεν υφίστανται πια στο περιβάλλον.

2.3. ΦΥΣΙΚΕΣ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΕΣ ΣΕΙΡΕΣ

2.3.1. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{238}U

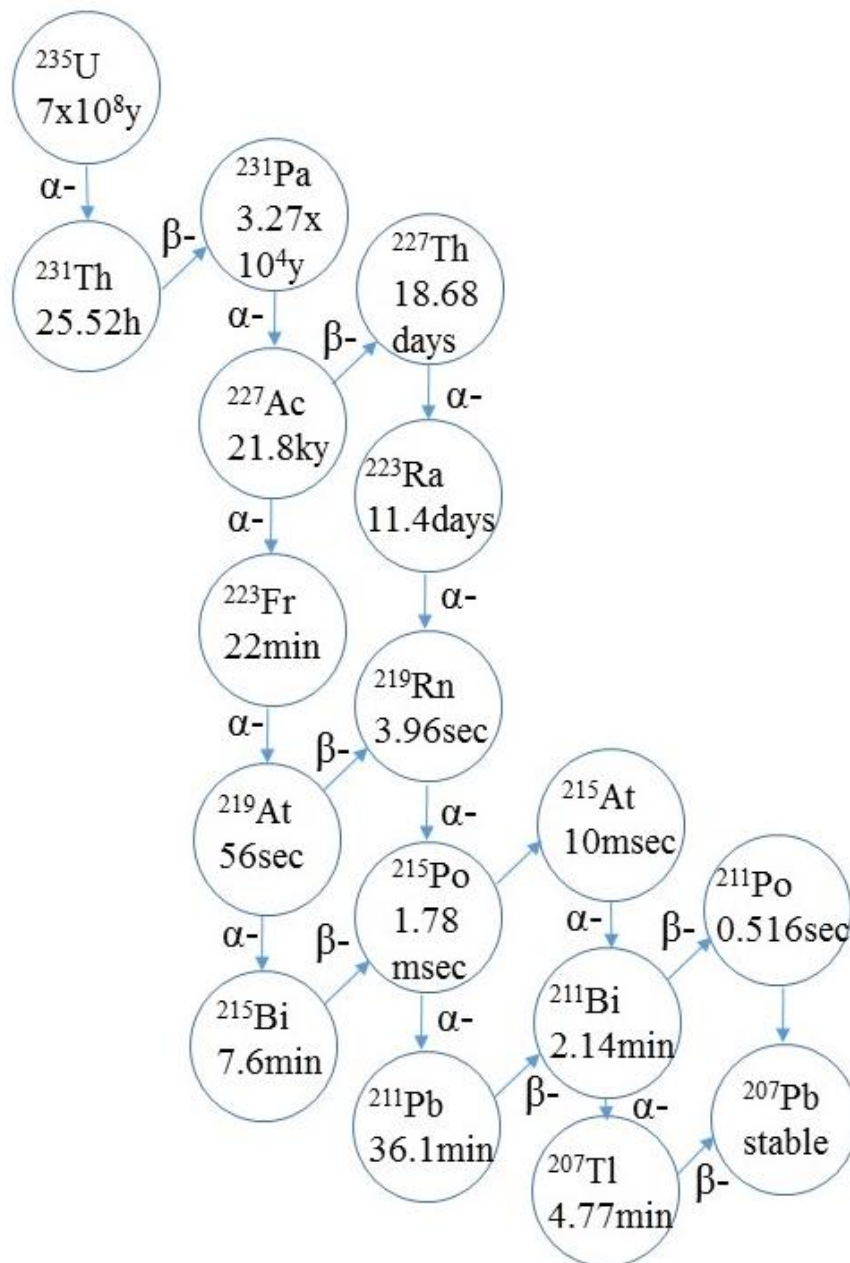
Ως αρχικό ραδιονουκλίδιο της σειράς αυτής, το ^{238}U έχει χρόνο ημιζωής $t_{1/2}=4.5 \times 10^9$ years. Η σειρά ^{238}U του καταλήγει σε σταθερό ισότοπο του μολύβδου, συγκεκριμένα στο ^{206}Pb (σχ.9). Η σειρά αυτή αναφέρεται και ως $4n+2$ δεδομένου ότι κατά την διαίρεση του μαζικού αριθμού ενός ραδιονουκλιδίου της σειράς με 4, δεν προκύπτει ακέραιος αριθμός αλλά παρατηρείται έλλειψη δύο μονάδων.



Σχήμα 9. Φυσική ραδιενεργή σειρά του ^{238}U . Με κάθετα βέλη υποδεικνύεται η α-διάσπαση και με διαγώνια η β-διάσπαση του εκάστοτε ραδιονουκλιδίου.

2.3.2. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{235}U

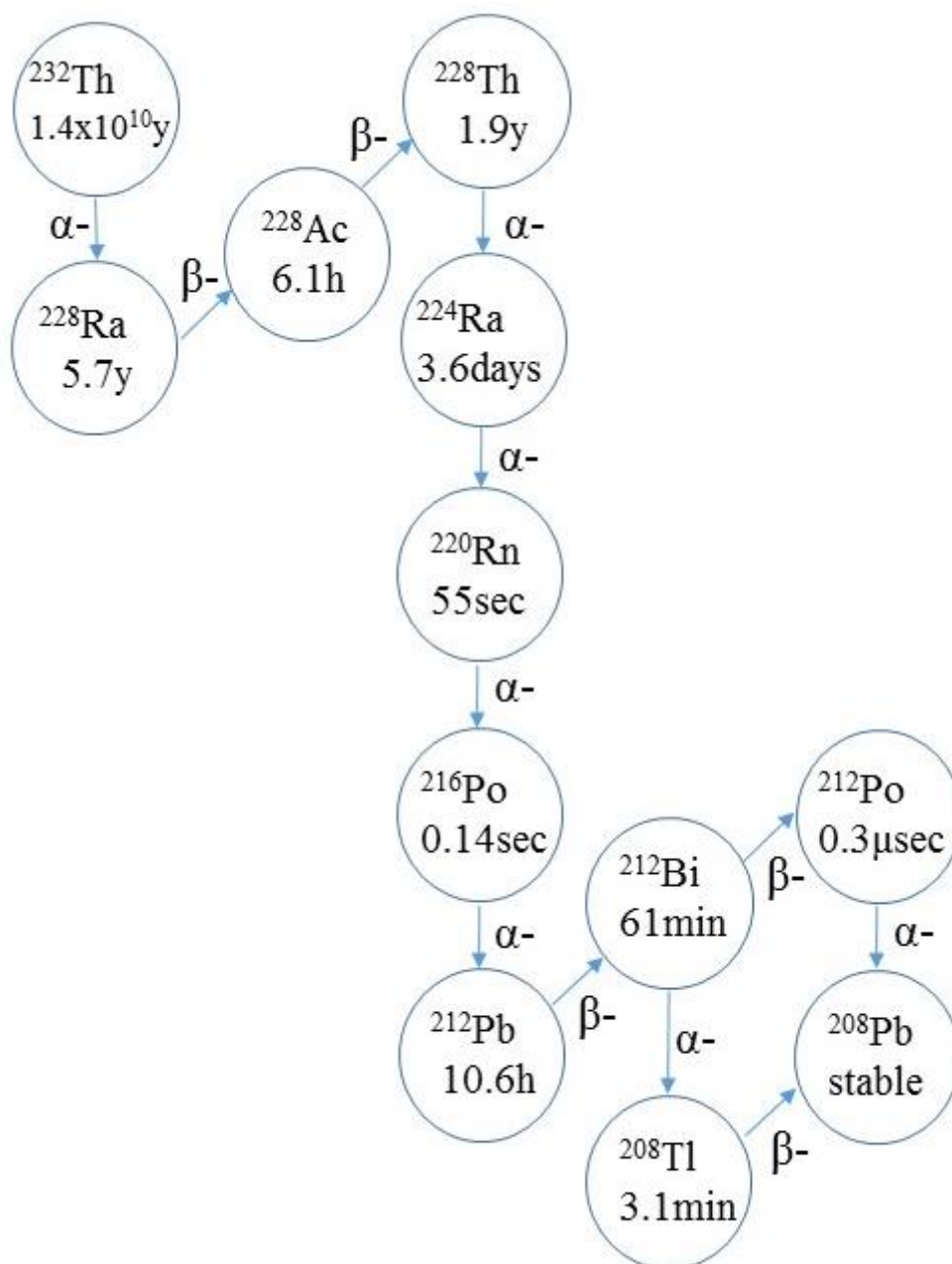
Αρχικό ραδιονουκλίδιο αυτής της σειράς είναι το ^{235}U με χρόνο ημιζωής $t_{1/2} = 7 \times 10^8$ years. Ομοίως, καταλήγει σε σταθερό ισότοπο του μολύβδου, το ^{207}Pb (σχ.10). Αντίστοιχα με προηγούμενως, η σειρά αυτή καλείται και $4n+3$.



Σχήμα 10. Φυσική ραδιενεργή σειρά του ^{235}U . Με κάθετα βέλη υποδεικνύεται η α-διάσπαση και με διαγώνια η β-διάσπαση του εκάστοτε ραδιονουκλιδίου.

2.3.3. Η ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΗ ΣΕΙΡΑ ΤΟΥ ^{232}Th

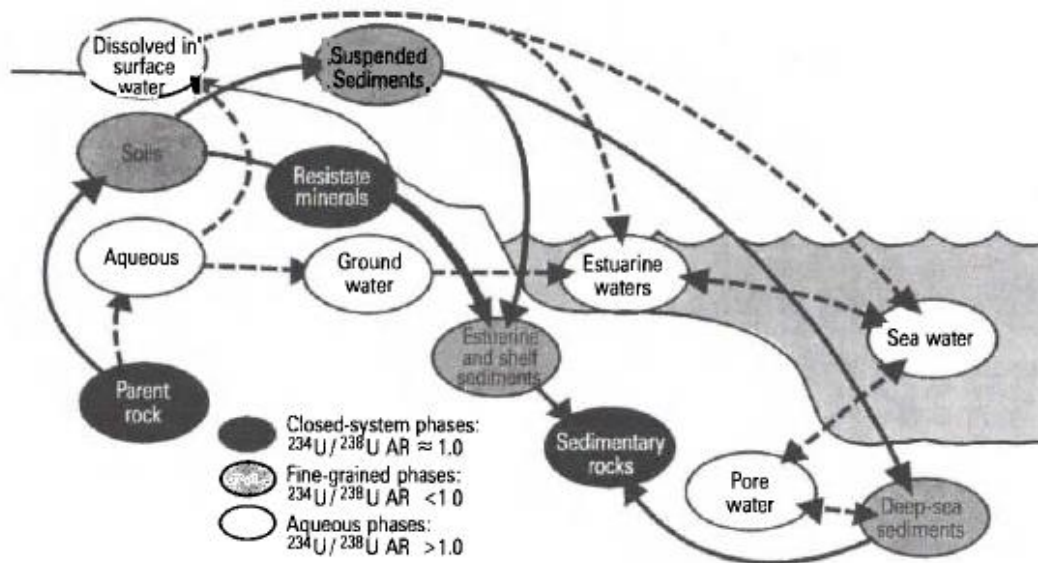
Το μητρικό ραδιονουκλίδιο της σειράς αυτής είναι το ^{232}Th το οποίο έχει χρόνο ημιζωής $t_{1/2}=1.4 \times 10^{10}$ years. Η σειρά αυτή καταλήγει επίσης σε σταθερό ισότοπο του μολύβδου και συγκεκριμένα στο ^{208}Pb (σχ.11) και ονομάζεται και 4n διότι ο μαζικός αριθμός οποιουδήποτε ραδιονουκλιδίου της σειράς διαιρείται ακριβώς με 4.



Σχήμα . 11 Φυσική ραδιενεργή σειρά του ^{232}Th . Με κάθετα βέλη υποδεικνύεται η α -διάσπαση και με διαγώνια η β -διάσπαση του εκάστοτε ραδιονουκλιδίου.

2.4. ΔΙΑΤΑΡΑΞΗ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΤΩΝ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΤΩΝ ΦΥΣΙΚΩΝ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΣΕΙΡΩΝ

Τα ραδιονουκλίδια που προκύπτουν από την διάσπαση των μητρικών ^{238}U , ^{235}U και ^{232}Th αλληλεπιδρούν με το φυσικό περιβάλλον και μετακινούνται εντός του, μέσω γεωχημικών κύκλων (σχ.12).



Σχήμα 12. Σχηματική αναπαράσταση γεωχημικών κύκλων ουρανίου και θορίου [32].

Τα ραδιονουκλίδια αυτά παρέχουν πληροφορίες σχετιζόμενες με διάφορες επιστημονικές μελέτες (πίνακας 2), όπως: η χρονολόγηση (dating) σε κλίμακα από μερικές ημέρες έως χιλιάδες χρόνια [33], η ατμόσφαιρα [34], υδρολογικές μελέτες και διάβρωση του εδάφους [35, 36, 37, 38, 39] καθώς επίσης και βιολογικές [40] μελέτες.

Οι πληροφορίες αυτές παρέχονται κυρίως διότι τα ραδιονουκλίδια παρουσιάζουν διαφορετικές φυσικές και γεω-χημικές ιδιότητες μεταξύ τους (τήξη και κρυστάλλωση, διάχυση, διάλυση, προσρόφηση, εξαέρωση, οξειδοαναγωγικές ιδιότητες, συμπλοκοποίηση), με αποτέλεσμα η συμπεριφορά τους όπως για παράδειγμα η μετακίνησή τους εντός του φυσικού περιβάλλοντος να είναι διαφορετική. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την κλασματοποίησή (Fractionation) ή διατάραξη της ισορροπίας (Disequilibrium) μεταξύ των ραδιονουκλιδίων εντός ενός περιβαλλοντικού συστήματος.

Ισορροπία (Secular equilibrium) δε σε μια ραδιενεργή αλυσίδα στο περιβάλλον, ονομάζεται η κατάσταση κατά την οποία ένα σύστημα παραμένει αδιατάρακτο για χρονική περίοδο ανώτερη των 1.5×10^6 y. Οι ενεργότητες όλων των ραδιονουκλιδίων μελών της αλυσίδας σε ένα τέτοιο σύστημα είναι ίσες με αυτήν του αρχικού μακρόβιου μητρικού το οποίο τυγχάνει να έχει σαφώς πολύ μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής από τα υπόλοιπα ραδιονουκλίδια της αλυσίδας.

Οι κύριοι μηχανισμοί που προκαλούν διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ των ραδιονουκλιδίων είναι τέσσερις [32]: 1) η διάλυση και η ιζηματοποίηση, 2) η διάχυση, 3) το

φαινόμενο ανάκρουσης κατά την α -διάσπαση (alpha recoil ή recoil effect) και 4) η αύξηση της διαλυτότητας που επάγεται από την ανάκρουση.

Πίνακας 2. Ραδιονουκλίδια των φυσικών ραδιενεργών σειρών που χρησιμοποιούνται σε διάφορες περιβαλλοντικές μελέτες [33].

Νουκλίδιο	Χρόνος ημιζωής	Εφαρμογές
^{238}U	$4.468 \times 10^8 \text{ y}$	Dating, tracing sources of U
^{234}U	$2.445 \times 10^5 \text{ y}$	Dating of carbonates, tracing sources of water
^{232}Th	$1.405 \times 10^{10} \text{ y}$	Quantifying lithogenic component in aqueous system, atmosphere
^{230}Th	$7.538 \times 10^4 \text{ y}$	Dating, scavenging, ventilation of water mass
^{234}Th	24.1 days	Particle cycling, POC export, rates of sediment mixing
^{228}Th	1.913 y	Particle scavenging and tracer for other particulate pollutants
^{227}Th	18.72 days	Particle tracer
^{231}Pa	$3.276 \times 10^4 \text{ y}$	Dating, sedimentation rates, scavenging
^{228}Ra	5.75 y	Tracing water masses, vertical and horizontal mixing rates
^{226}Ra	1600 y	Dating, water mass tracing, rates of mixing
^{224}Ra	3.66 days	Residence time of coastal waters, mixing of shallow waters
^{223}Ra	11.435 days	Residence time of coastal waters, mixing of shallow waters
^{227}Ac	21.773 y	Dating, scavenging
^{222}Rn	3.82 days	Gas exchange, vertical and horizontal diffusion
^{210}Pb	22.3 y	Dating (e.g. carbonates, sediments, ice cores, aerosols, artwork), sediment mixing, focusing and erosion, scavenging, resuspension
^{210}Po	138 days	Carbon export, remineralization, particle cycling in marine environment

Τυπικά, ισορροπία μεταξύ ενός μητρικού και ενός θυγατρικού επέρχεται έπειτα από την πάροδο έξι χρόνων ημιζωής του θυγατρικού [41].

Η επιλεκτική διάλυση (1° μηχανισμός) είναι μια διαδικασία η οποία πραγματοποιείται κατά την διέλευση υδάτων από στερεά ορυκτά πετρώματα σε έναν

υδροφόρο ορίζοντα ή ένα εδαφικό σύστημα. Το αποτέλεσμα είναι να υπάρχει μια υγρή φάση με περίσσεια διαλυτών θυγατρικών και μία στερεή φάση με επιφανειακή έλλειψη αυτών, απόρροια του ότι ορισμένα ραδιονουκλίδια είναι πιο ευδιάλυτα από άλλα [42]. Στη συνέχεια, διαλυτά ραδιονουκλίδια παράγουν θυγατρικά τα οποία πιθανόν να είναι λιγότερο διαλυτά από τα μητρικά τους. Ως επακόλουθο, η διατάραξη της ισορροπίας μπορεί να αποδοθεί σε διαδικασίες ιζηματοποίησης και/ή προσρόφησης, φαινόμενα τα οποία είναι πολύ διαδεδομένα στην υδρόσφαιρα.

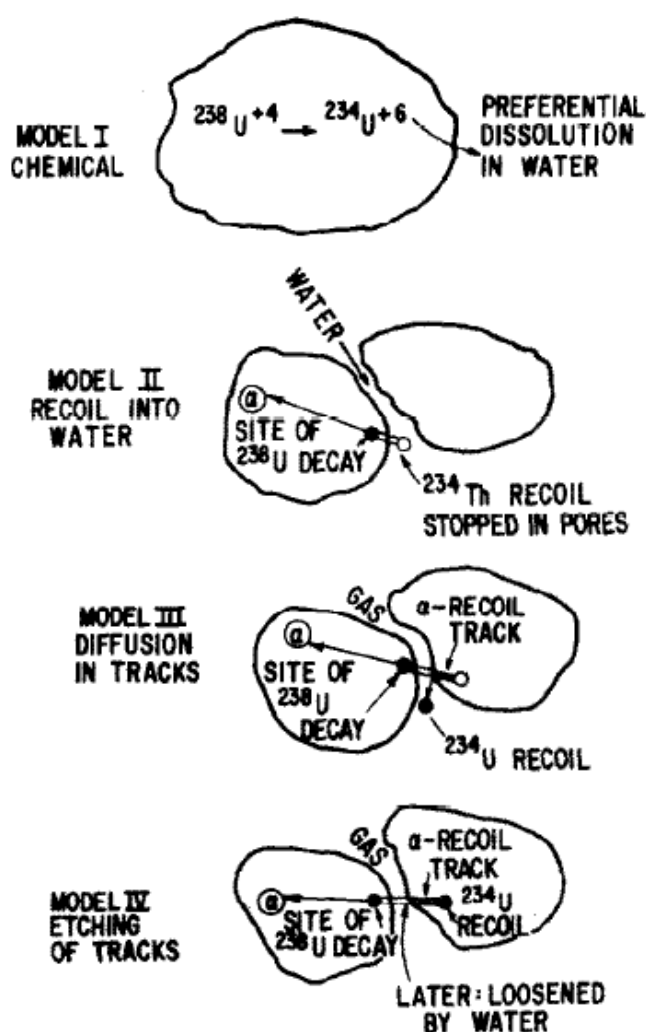
Διατάραξη της ισορροπίας μπορεί να προκύψει στα όρια των φάσεων αερίου-στερεού και αερίου-υγρού λόγω διάχυσης ($2^{\text{ος}}$ μηχανισμός) του ραδονίου Rn (ραδιενεργό ευγενές αέριο), βραχύβιου θυγατρικού που απαντάται και στις τρεις φυσικές ραδιενεργές σειρές. Από την διάσπαση του προκύπτουν περίσσειες ραδιονουκλιδίων οι οποίες διαταράσσουν την ισορροπία του συστήματος. Διάχυση μπορεί να συμβεί και για άλλα ραδιονουκλίδια σε μικρότερο όμως βαθμό, όταν οι χρόνοι ημιζωής τους είναι μεγάλοι και η συγκέντρωσή τους υψηλή.

Το φαινόμενο της ανάκρουσης κατά την α -διάσπαση είναι ένας επιπλέον κύριος λόγος διατάραξης της ισορροπίας ($3^{\text{ος}}$ μηχανισμός). Η αρχή διατήρησης της ορμής καθορίζει το ότι τα θυγατρικά νουκλίδια ανακρούονται με ενέργειες αντιστρόφως ανάλογες με το ποσοστό της μάζας τους προς την μάζα του σωματιδίου α -. Οι ενέργειες ανάκρουσης (υψηλότερες των 70keV) είναι ικανές να προκαλέσουν μετατόπιση του θυγατρικού σε απόσταση ακόμη και πάνω από 20nm σε κρυσταλλικά υλικά [43]. Πρέπει να τονιστεί ότι το φαινόμενο της ανάκρουσης είναι τρισδιάστατο και έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της κινητικότητας (mobility) του θυγατρικού πυρήνα, δεδομένου ότι: 1) το ανακρουόμενο νουκλίδιο μετατοπίζεται από το σημείο όπου βρισκόταν αρχικά και μπορεί να εισχωρήσει σε μια γειτονική φάση, 2) η εκπομπή του σωματιδίου α - καταστρέφει τοπικά την περιοχή ύπαρξης του ραδιονουκλιδίου με αποτέλεσμα τα θυγατρικά να είναι πιο επιρρεπή στην μετακίνηση, 3) λόγω της μετατόπισής του το θυγατρικό μετακινείται ευκολότερα [41].

Τα ορυκτά συνήθως παρουσιάζουν υψηλότερη συγκέντρωση ουρανίου από τα ύδατα, έτσι ώστε η μετακίνηση των θυγατρικών ραδιονουκλιδίων από την στερεή στην υγρή φάση να είναι υψηλότερη από την αντίθετη πορεία. Μόνο σε περίπτωση που συμβεί μετατόπιση λόγω ανάκρουσης οι σχετικές ενεργότητες των θυγατρικών στο στερεό (κοντά στην επιφάνεια) αναμένεται να μειωθούν, ενώ οι αντίστοιχες ενεργότητες στην υγρή φάση μπορεί να αυξηθούν ($4^{\text{ος}}$ μηχανισμός). Αυτό εξηγεί και το ότι ορισμένα υπόγεια ύδατα

παρουσιάζουν υψηλότερες αναλογίες $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ σε σχέση με διάφορα πετρώματα και ιζήματα.

Ένα λαμπρό παράδειγμα που περιγράφει τους μηχανισμούς μετακίνησης και διατάραξης της ισορροπίας μεταξύ ^{238}U και ^{234}U με την α -ανάκρουση, συμπεριλαμβανομένης της ανάκρουσης ^{234}Th που είναι από τους κύριους παράγοντες εμπλουτισμού του ^{234}U (άρα διατάραξης της ισορροπίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) στα συστήματα έχει δοθεί παλαιότερα και δίνεται στο σχήμα 13. Παρατίθεται για την δημιουργία εικόνας των όσων αναλύθηκαν μέχρι τώρα, αναφέρεται αποκλειστικά σε αυτά τα δύο ραδιονουκλίδια και περιγράφει τα φαινόμενα επακριβώς.



Σχήμα 13. Μοντέλα μηχανισμών διατάραξης της ισορροπίας μεταξύ ^{238}U και ^{234}U . I) Ο ανακρουόμενος πυρήνας μετατοπίζεται, αποκτά διαφορετικό σθένος και διαλυτότητα. II) Ο ανακρουόμενος πυρήνας ^{234}Th σταματά στην διεπιφανειακή περιοχή III) Ο ανακρουόμενος πυρήνας μετακινείται μέσω διάχυσης IV) Όπως και στο III, με την διαφορά ότι η μετακίνηση οφείλεται σε χημικά αίτια [44].

2.5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ ΤΗΣ ΣΕΙΡΑΣ ΤΟΥ ^{238}U ΠΟΥ ΜΕΛΕΤΗΘΗΚΑΝ

2.5.1. ΟΥΡΑΝΙΟ ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)

2.5.1.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το ουράνιο είναι μέλος της ομάδας των ακτινιδών η οποία αποτελείται από 15 χημικά στοιχεία με ατομικούς αριθμούς από 89 έως 103. Το πρώτο μέλος της ομάδας αυτής είναι το ακτίνιο (Ac) και το τελευταίο το λωρένσιο (Lr). Οι ακτινίδες παρουσιάζουν ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες [45], συγκεκριμένα:

- Τα περισσότερα στοιχεία της ομάδας κι ειδικότερα αυτά που είναι βαρύτερα του ουρανίου, ανακαλύφθηκαν με τεχνητές μεθόδους οι οποίες περιελάμβαναν πυρηνικές τεχνικές όπως ο βομβαρδισμός βαρέων ατόμων από νετρόνια σε πυρηνικούς αντιδραστήρες.
- Όλες οι ακτινίδες είναι ραδιενεργές με ευρύ φάσμα πυρηνικών ιδιοτήτων, όπως η αυθόρμητη και η επαγόμενη σχάση.
- Είναι όλες μέταλλα και υφίστανται στις χημικές ενώσεις αλλά και στο διάλυμα υπό την μορφή κατιόντων με πολύ μεγάλη ιονική ακτίνα. Παρουσιάζουν δε ποικίλες φυσικές ιδιότητες.
- Πολλές από τις ακτινίδες παρουσιάζουν πολλαπλούς αριθμούς οξείδωσης.
- Σε μεταλλικά υλικά και σε ενώσεις με στοιχεία ελαφρύτερα του πλουτωνίου, τα ηλεκτρόνια των 5f τροχιακών παρουσιάζουν χαρακτηριστικές μαγνητικές ροπές και ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αντίθεση με μεταλλικά υλικά και στοιχεία βαρύτερα του πλουτωνίου. Υλικά που περιέχουν πλουτώνιο και γειτονικά του στοιχεία παρουσιάζουν και τις δύο ιδιότητες και εξαρτώνται από συνθήκες όπως η θερμοκρασία και η πίεση.
- Το ακτίνιο και τα στοιχεία από το αμερίκιο (Am) έως το λωρένσιο παρουσιάζουν ομοιότητες με στοιχεία της ομάδας των λανθανιδών. Τα στοιχεία από το θόριο έως το νεπτούνιο (Np) παρουσιάζουν ομοιότητες με τα στοιχεία μετάπτωσης.

Το ουράνιο, όπως υπάρχει στη φύση, αποτελείται από ένα μείγμα των τριών ισοτόπων ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . Οι σχετικές αφθονίες του κάθε ισοτόπου αναφέρονται στον πίνακα 3.

Πίνακας 3. Φυσική αφθονία ισοτόπων ουρανίου [45], [46].

Αφθονία (%)		
Μαζικός αριθμός	Εύρος	Best value
234	0.0059-0.0050	0.005±0.001
235	0.7202-0.7198	0.720±0.001
238	99.2752-99.2739	99.275±0.002

Το ^{234}U είναι μέλος της ραδιενεργού σειράς του ^{238}U , ενώ το ^{235}U είναι διαφορετικής προέλευσης και παρουσιάζει υψηλό ενεργειακό ενδιαφέρον. Χρησιμοποιώντας δεδομένα φασματοσκοπίας μάζας και αποδιέγερσης, το ατομικό βάρος του φυσικού ουρανίου υπολογίστηκε σε 238.0289 ± 0.0001 . Ορισμένες από τις φυσικές του ιδιότητες αναφέρονται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4. Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του ουρανίου.

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ U
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$5f^3, 6d^1, 7s^2$
Ιονική ακτίνα (pm)	156
Πυκνότητα (g/cm^3)	19.1
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	1132.2
Σημείο βρασμού ($^{\circ}\text{C}$)	4131

Το πιο σημαντικό δε ορυκτό ουρανίου είναι ο πισσουρανίτης (pitchblende) U_3O_8 (πίνακας 5).

Πίνακας 5. Ορυκτά ουρανίου και θορίου [21].

Ορυκτό	Σύσταση	Συγκ. U%	Συγκ. Th%	Εναποθέσεις
Pitchblende	U_3O_8	60-90		Βοημία, Κογκό, Κολοράντο
Becquerelite	$2\text{UO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	74		Βαναρία, Κογκό
Uraninite		65-75	0.5-10	Ιαπωνία, ΗΠΑ, Καναδάς
Broeggerite	UO_2UO_2	48-75	6-12	Νορβηγία
Cleveite		48-66	3.5-4.5	Νορβηγία, Ιαπωνία, Τέξας
Carnotite	$\text{K}(\text{UO}_2)(\text{VO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	45		ΗΠΑ, Κογκό, Ρωσία, Αυστραλία
Casolite	$\text{PbOUO}_3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	40		Κογκό
Liebigite	Carbonates of U/ Ca	30		Αυστρία, Ρωσία
Thorianite	$(\text{Th},\text{U})\text{O}_2$	4-28	60-90	Κεϋλάνη, Μαδαγασκάρη
Thorite	$\text{ThSiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1-19	40-70	Νορβηγία, ΗΠΑ
Monazite	Phosphates of Th and Rare Earths		0.1-15	Βραζιλία, Ινδία, Ρωσία, Νορβηγία, Μαδαγασκάρη

2.5.1.2. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η μελέτη της παρουσίας ουρανίου (αλλά και γενικά ραδιονουκλιδίων) στην ατμόσφαιρα είναι πολύ σημαντική, δεδομένου ότι η ατμόσφαιρα είναι ένα πολύ σημαντικό μονοπάτι για την ανταλλαγή και μεταφορά ραδιονουκλιδίων προς την επιφάνεια της γης μέσω της ξηράς αλλά και των διάφορων υδατικών συστημάτων. Η συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα είναι μια κυκλική διαδικασία, η οποία περιλαμβάνει εισαγωγή ραδιονουκλιδίων από την επιφάνεια προς την ατμόσφαιρα και αντίστοιχα εναπόθεση (deposition) ραδιονουκλιδίων από την ατμόσφαιρα προς την επιφάνεια της γης. Σημαίνοντα ρόλο στις διαδικασίες αυτές που θα αναλυθούν συνοπτικά παρακάτω, παίζει η διάχυση ^{222}Rn .

Ραδιονουκλίδια από την επιφάνεια της γης προς την ατμόσφαιρα εισάγονται με τρεις τρόπους [47]:

- 1) Αρχικά, ως συστατικά εδαφικής και ηφαιστειακής σκόνης συνεπικουρούμενα από την διάχυση ^{222}Rn ως συστατικό των σωματιδίων της σκόνης.
- 2) Δεύτερον, μέσω διάχυσης ^{222}Rn προς την ατμόσφαιρα από το έδαφος και την επιφάνεια της θάλασσας. Η ροή ^{222}Rn από αυτές τις πηγές εξαρτάται από την παρουσία (αφθονία) του μητρικού του ^{226}Ra (το οποίο μέσω α -διάσπασης παράγει ^{222}Rn) στο έδαφος, τις ιδιότητες του εδάφους (μέγεθος κόκκων χώματος, πορώδες και περιεκτικότητά ύδατος) και περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως η ταχύτητα του ανέμου και η ατμοσφαιρική πίεση.
- 3) Το τρίτο μονοπάτι εισαγωγής ραδιονουκλιδίων στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνει πτητικές εκπομπές βιογενικών πηγών αλλά και ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η καύση ορυκτών καυσίμων, απεμπλουτισμένο ουράνιο (depleted uranium) προερχόμενο από στρατιωτική χρήση, η επεξεργασία λυμάτων και η βιομηχανία εξόρυξης ορυκτών πόρων.

Η κατανομή των ραδιονουκλιδίων εντός της ατμόσφαιρας καθορίζεται από την τροφοδότησή τους όπως αναπτύχθηκε, την ατμοσφαιρική κυκλοφορία και ανάμειξη, την απομάκρυνσή τους λόγω εναπόθεσης στην επιφάνεια και τις διαδικασίες διάσπασης. Όλοι οι μηχανισμοί αυτοί έχουν αναλυθεί πλήρως και αποτελούν σπουδαία εργαλεία στις περιβαλλοντικές μελέτες.

2.5.1.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Οι κύριοι αριθμοί οξείδωσης του ουρανίου στα φυσικά περιβάλλοντα είναι οι +4 και +6. Οι ενώσεις που περιέχουν τετρασθενές ουράνιο είναι αδιάλυτες σε ελαφρά όξινες έως αλκαλικές συνθήκες, ενώ αυτές που περιέχουν το ουρανυλικό ιόν ($\text{O}=\text{U}=\text{O}$)⁺² είναι ευδιάλυτες και μετακινούνται εύκολα. Σε διάλυμα, το UO_2^{+2} σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με ανθρακικά και οξαλικά άλατα, αλλά και υδροξείδια. Επίσης, έχει την τάση προσρόφησης (adsorption) στην οργανική ύλη και σε υδροξείδια του σιδήρου και την τάση συγκαθίζησης με διάφορα ανιόντα όπως υδροξείδια καθώς επίσης και πυριτικά (silicates), βαναδικά (vanadate), αρσενικά (arsenates) και φωσφορικά (phosphate) ανιόντα [45].

Οι διαδικασίες της διάβρωσης και γενικά οι αλληλεπιδράσεις υδάτων-πετρωμάτων, έχουν ως αποτέλεσμα την διατάραξη της ισορροπίας των φυσικών ραδιονουκλιδίων. Η συμπεριφορά του ουρανίου στα φυσικά υδατικά συστήματα εξαρτάται από τρεις κύριους παράγοντες [48]: 1) την αναλογία και χημική σύσταση (speciation) των διάφορων μορφών των ραδιονουκλιδίων στο διάλυμα, 2) την αλληλεπίδρασή τους με ορυκτά ή με οργανικά στερεά, 3) τις αντιδράσεις τους με κolloειδή.

Η χημική κατάσταση του ουρανίου στα επιφανειακά ύδατα καθορίζεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες της διαλυμένης φάσης (dissolved phase). Συνήθως, σε όξινα περιβάλλοντα το ουράνιο παρουσιάζεται με αριθμό οξείδωσης +6, υπό την μορφή του ευδιάλυτου ιόντος UO_2^{+2} . Σε γενικές γραμμές, το ποσοστό διαλυμένου ουρανίου σε επιφανειακά ύδατα όπως τα ποτάμια αυξάνεται παράλληλα με την αύξηση των ανθρακικών HCO_3^- . Η διαλυτότητα του ουρανίου αυξάνεται αισθητά λόγω της ιδιότητάς του να σχηματίζει σύμπλοκα όπως ήδη τονίστηκε. Επιπλέον, η δημιουργία τέτοιων συμπλόκων συσχετίζεται και με γεωλογικά φαινόμενα όπως η διάβρωση [48]. Η διαλυτότητα και των υπόλοιπων ραδιονουκλιδίων των φυσικών ραδιενεργών σειρών και οι αντιδράσεις τους με οργανικούς και ανόργανους συμπλοκοποιητές (ligands) επάγουν επίσης την έντονη κλασματοποίησή τους κατά τις αλληλεπιδράσεις υδάτων-πετρωμάτων. Για παράδειγμα το Th είναι αδιάλυτο σε υδατικό περιβάλλον με $\text{pH} > 3$ [35], παρόλα αυτά η διαλυτότητά του αυξάνεται δραστικά κατά την συμπλοκοποίηση του με ανόργανους συμπλοκοποιητές (phosphates, sulfates and fluorides) αλλά και με οργανικούς, κυρίως χουμικά (humic) και φουλβικά (fulvic) οξέα [49, 50, 51, 52]. Επομένως κατά την αλληλεπίδραση υδάτων-πετρωμάτων, εκτός από ιδιαίτερα αναγωγικά διαλύματα ή διαλύματα με υψηλή συγκέντρωση συμπλοκοποιητικών ενώσεων, οι υδατικές φάσεις είναι εμπλουτισμένες σε U.

Αυτό εξηγεί και την υψηλή δυσαναλογία U- Th σε συνθήκες διάβρωσης και μετακίνησης υδάτων. Ένα παράδειγμα των όσων αναφέρονται περί ένδειξης διάβρωσης, αποτελεί η διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Δεδομένου ότι το ^{234}U έχει την τάση να βρίσκεται στην πιο ευδιάλυτη εξασθενή μορφή, κατά την ροή υδάτων σε εδάφη διαβρωμένα το ποσοστό ^{234}U παρουσιάζεται υψηλότερο από το αντίστοιχο ποσοστό ^{238}U με αποτέλεσμα η ισορροπία $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ να παίρνει τιμές υψηλότερης της μονάδας.

Παρόμοιες παρατηρήσεις προκύπτουν κατά την μελέτη υπογείων υδάτων. Υπό οξειδωτικές συνθήκες, το ουράνιο με αριθμό οξείδωσης +6 μετακινείται εύκολα, δημιουργώντας ευδιάλυτα ανθρακικά και φωσφορικά σύμπλοκα σε τιμές pH κοντά στην ουδέτερη ζώνη και αντίστοιχα θειικά (sulfate) και φθοριούχα (fluorides) σύμπλοκα σε χαμηλότερες τιμές pH. Σε υπόγεια ύδατα με υψηλή περιεκτικότητα αλάτων οι διαλυτότητες είναι υψηλότερες, με την παρουσία θεικών και χλωριούχων να είναι σημαντική. Αντιθέτως, υπό αναγωγικές συνθήκες το ουράνιο παρουσιάζει αριθμό οξείδωσης +4 υπό την μορφή υδροξειδίου $\text{U}(\text{OH})_4$, η οποία είναι λιγότερο διαλυτή [53].

Ο κύριος όγκος διαλυμένου ουρανίου στα θαλάσσια ύδατα προέρχεται από την μεταφορά τους μέσω των ποταμών. Σε τιμές $\text{pH} > 4$ το ουράνιο βρίσκεται όμοια με προηγούμενως στην οξειδωμένη του κατάσταση $\text{U}(\text{VI})$, δημιουργώντας πολύ διαλυτά ανθρακικά σύμπλοκα, της μορφής $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ και $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_4^{4-}$. Εάν η συγκέντρωση φωσφορικών είναι $1\text{ }\mu\text{M}$ ή ανώτερη, η κυρίαρχη μορφή ουρανίου στην περιοχή pH 4-7.5 είναι τα φωσφορικά σύμπλοκα $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$, ενώ ανθρακικά σύμπλοκα άλλης μορφής είναι κυρίαρχα σε τιμές pH ανώτερες του 7.5. Επίσης, σε ύδατα πλούσια σε οργανική ύλη, μπορεί να συμβεί αξιοσημείωτη οργανική συμπλοκοποίηση του ουρανίου [35].

Στα συστήματα εκβολής των ποταμών, πραγματοποιείται ανάμειξη ποτάμιων υδάτων με τα υψηλής περιεκτικότητας σε άλατα νερά των θαλασσών. Στην ζώνη εκβολής παρατηρούνται διάφορες φυσικοχημικές μεταβολές. Αυτές περιλαμβάνουν αλλαγή στην τιμή του pH , της αλατότητας/αγωγιμότητας, της θερμοκρασίας και αλλαγή στην επιφάνεια επαφής. Παρατηρείται δε ότι κατά την αύξηση της αλατότητας, η ποσότητα διαλυμένου ουρανίου αυξάνεται [54], [55].

Για την εκτίμηση του ποσοστού ραδιενέργειας στα υδατικά συστήματα αλλά και της φυσικοχημικής κατάστασης των ραδιονουκλιδίων σε αυτά, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η ποσότητα των ραδιονουκλιδίων τα οποία δεν βρίσκονται στην διαλυμένη φάση αλλά είναι προσκολλημένα σε σωματίδια (particulate phase) ή υφίστανται υπό κolloειδή μορφή και είναι σε διαφορετική φυσικοχημική κατάσταση και διάσταση [30]. Οι περισσότερες

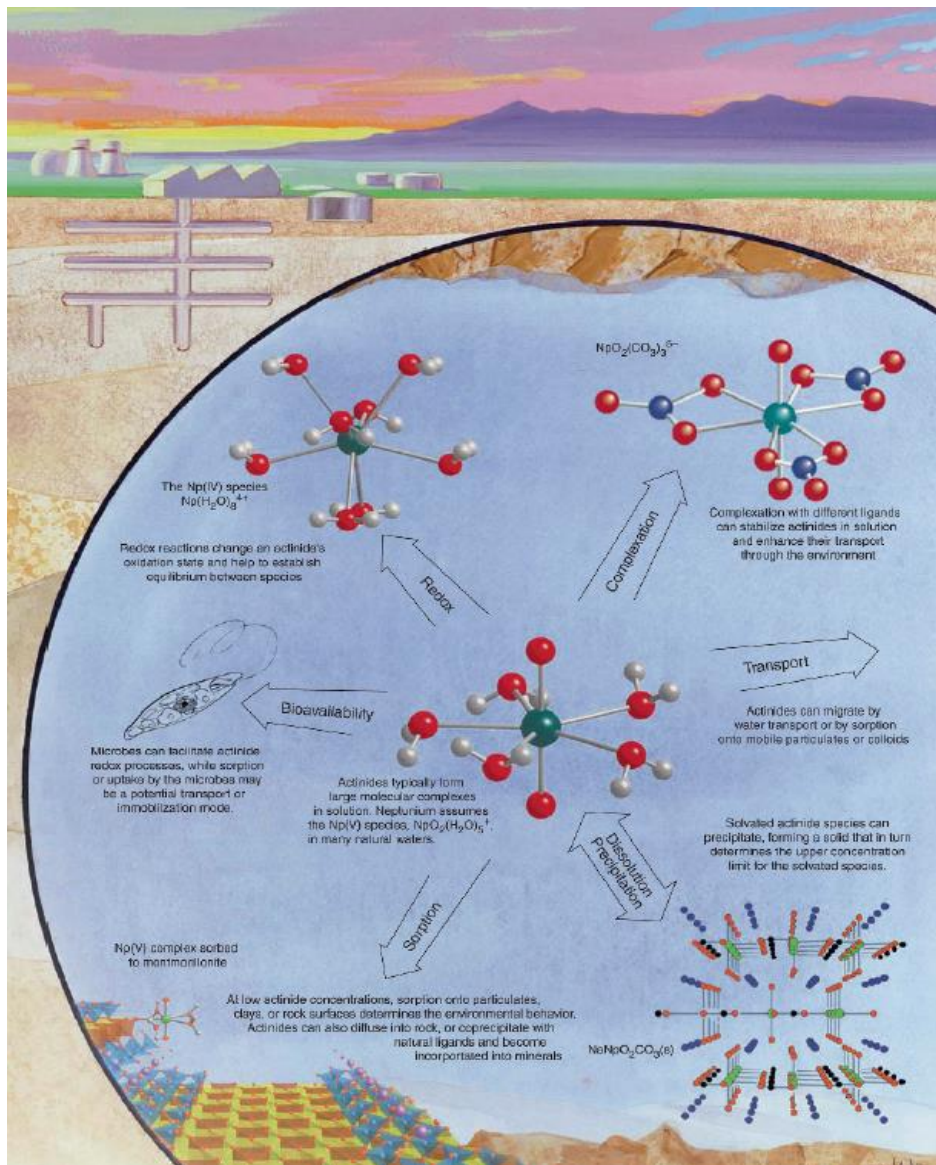
υδρολογικές μελέτες ποτάμιων και θαλάσσιων υδάτων εστιάζουν στην διαλυμένη φάση, παρόλα αυτά ραδιονουκλίδια προσκολλώνται σε σωματίδια και ενώσεις ή βρίσκονται στην κολλοειδή φάση, καταστάσεις οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο για την διασπορά και την κινητικότητά τους [56], [57], [58]. Έχουν αναφερθεί εκτιμήσεις ότι τα ραδιονουκλίδια που είναι προσκολλημένα ή βρίσκονται σε κολλοειδή μορφή, μπορούν να κυριαρχούν σε ποσοστό έναντι αυτών που βρίσκονται στην διαλυμένη φάση [59], [60], [61]. Για τους παραπάνω λόγους, θα πρέπει να συνεκτιμώνται οι ισοτοπικές αναλογίες και στις τρεις φάσεις.

Η προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων, επηρεάζεται από ιονικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών που βρίσκονται σε κατιοντική μορφή με τις επιφάνειες των μορίων που ενδέχεται να προσροφηθούν αλλά και από στερικά φαινόμενα (steric effects). Τα ανθρακικά πετρώματα είναι μία άψογη επιφάνεια προσρόφησης, δεδομένου ότι οι ακτινίδες παρουσιάζουν υψηλή τάση συμπλοκοποίησης με ανθρακικά ιόντα [62]. Σε ουδέτερα και βασικά περιβάλλοντα, οι ακτινίδες αλληλεπιδρούν με τις υδροξυλικές ομάδες του πολυπυριτικού οξέος και ενυδατωμένα οξείδια του σιδήρου καθώς επίσης και με επιφανειακές υδροξυλικές ομάδες κολλοειδών συσσωματωμάτων [63].

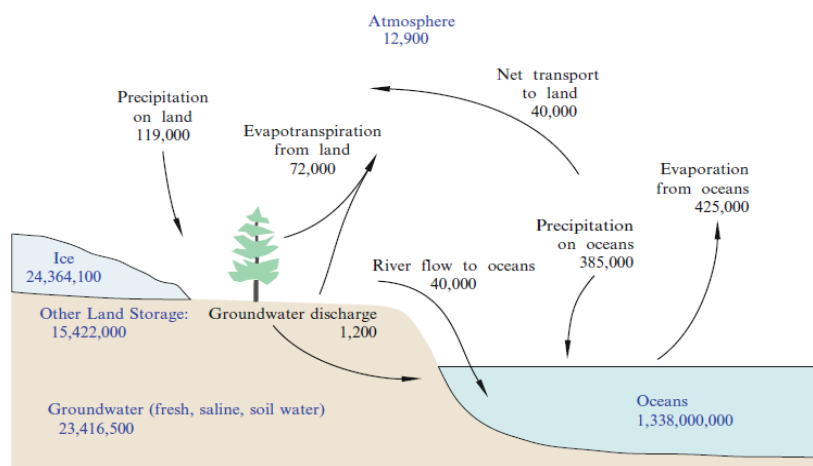
Ισχυροί παράγοντες προσρόφησης επίσης είναι τα χουμικά οξέα και τα κολλοειδή τα οποία βρίσκονται σε όλα τα υδατικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένων και των θαλάσσιων υδάτων. Το μέγεθος των χουμικών οξέων είναι της τάξης των κολλοειδών συσσωματωμάτων. Καθώς το ποσοστό του διαλυμένου άνθρακα αυξάνεται, πραγματοποιείται αναγωγή των οξειδωμένων +6 μορφών σε +4 λόγω υδρόλυσης από τα χουμικά οξέα. Ως αποτέλεσμα, παρατηρείται ελάττωση της συγκέντρωσης των διαλυμένων μορφών των ραδιονουκλιδίων στην διαλυτή φάση. Τα κολλοειδή στα υδατικά συστήματα είναι συνήθως ανθρακικά ή οξείδια αυτών. Ορισμένες φορές περιβάλλονται επιφανειακά από χουμικά οξέα και ονομάζονται ψευδο-κολλοειδή τα οποία προσροφούν τα υδρολυμένα είδη πολύ ισχυρά [64]. Στο σχήμα 14 παρουσιάζονται οι διάφοροι μηχανισμοί με τους οποίους τελικά οι ακτινίδες μετακινούνται στην γεώσφαιρα και στο σχήμα 15 παρουσιάζεται ο υδρολογικός κύκλος.

2.5.1.4. ΣΗΜΑΣΙΑ ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

Συνοψίζοντας τα προηγούμενα, είναι εμφανές ότι για να εκτιμηθεί η διαλυτότητα και ως εκ τούτου η μετακίνηση και η διασπορά του ουρανίου αλλά και γενικότερα των ακτινιδών



Σχήμα 14. Μηχανισμοί μετακίνησης ακτινιδών στην γεώσφαιρα [65].



Σχήμα 15. Αναπαράσταση υδρολογικού κύκλου. Οι μονάδες για τους ταμιευτήρες (μπλε χρώμα) είναι σε km^3 , ενώ για τις ροές υδάτων σε $\text{km}^3 \text{ year}^{-1}$ [66].

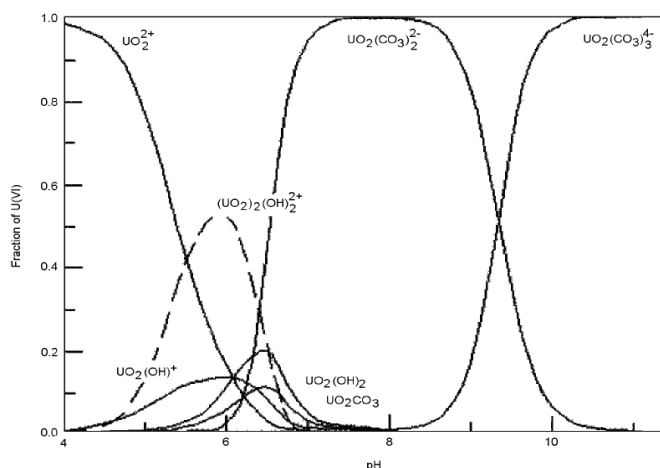
και των άλλων ραδιονουκλιδίων, πρέπει να γίνει εκτίμηση της οξειδωτικής τους κατάστασης (pH), των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων που συμμετέχουν στην φύση (μέσω του δυναμικού οξειδοαναγωγής/ Redox Potential-Eh), της τάσης προσρόφησης σε σωματίδια που έχουν και της ικανότητας δημιουργίας συμπλόκων και κολλοειδών συσσωματωμάτων.

Οι ακτινίδες αλλά και τα περισσότερα από τα υπόλοιπα ραδιονουκλίδια που υπάρχουν στη φύση βρίσκονται σε διάφορες οξειδωτικές βαθμίδες (πίνακας 6) και μπορούν να βρίσκονται ταυτόχρονα σε ένα περιβάλλον με περισσότερους από έναν αριθμούς οξείδωσης. Επομένως, αναλόγως της φυσικοχημικής κατάστασης που βρίσκονται παρουσιάζουν και ανάλογη περιβαλλοντική συμπεριφορά. Η πρόβλεψη επομένως όσον αφορά την διαλυτότητά τους περιπλέκεται διότι σε κάθε μία διαφορετική οξειδωτική κατάσταση, παρουσιάζουν σχετικά διαφορετικές χημικές ιδιότητες με ό,τι αυτό συνεπάγεται.

Οι συγκεντρώσεις τους ή η διαλυτότητά τους στις διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις που μπορούν να βρεθούν (πίνακας 6), εξαρτώνται από το pH (σχ.16) και το δυναμικό οξειδοαναγωγής Eh αλλά όπως έχει αναφερθεί ήδη και από τις αντιδράσεις τους με συμπλοκοποιητές και τις διαδικασίες προσρόφησης. Σε γενικές γραμμές, η αύξηση της τιμής του pH και/ή του Eh ευνοεί την παρουσία υψηλότερων αριθμών οξείδωσης [64].

Πίνακας 6. Αριθμοί οξείδωσης ακτινιδών στο θαλασσινό νερό, σε pH 8.2. Με έντονα γράμματα αναφέρονται οι κύριοι αριθμοί οξείδωσης που συνήθως βρίσκονται τα στοιχεία αυτά [64].

Actinide	Oxidation state
Th	IV
U	IV, VI
Np	IV, V, VI
Pu	III, IV, V, VI
Am	III
Cm	III



Σχήμα 16. Διάφορες μορφές U(VI) σε συνάρτηση με το pH [64].

2.5.1.5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ POURBAIX

Το φυσικό περιβάλλον όπως τα υδατικά συστήματα, δεν έχει καθορισμένη σύσταση. Είναι μείγμα διάφορων συστατικών, η αναλογία και η χημική συμπεριφορά των οποίων καθορίζουν τον οξειδωτικό ή αναγωγικό χαρακτήρα του. Το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_h , είναι ένα χρήσιμο εργαλείο που χρησιμοποιείται για την επίλυση προβλημάτων που συνδέονται με την οξειδωτική ή αναγωγική συμπεριφορά ενός φυσικού περιβάλλοντος. Η σταθερότητα ενός στοιχείου σε ορισμένη οξειδωτική βαθμίδα, εξαρτάται από τη μεταβολή της ενέργειας που λαμβάνει χώρα κατά την πρόσληψη ή την αποβολή ηλεκτρονίων. Σαν μέτρο της ενεργειακής μεταβολής λαμβάνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής E_h , με άλλα λόγια το δυναμικό μεταβολής του αριθμού οξείδωσης από μια οξειδωτική βαθμίδα σε μια άλλη σε σχέση με το πρότυπο ηλεκτρόδιο H_2 [67].

Το E_h βρίσκεται πειραματικά βυθίζοντας σε δείγμα του συγκεκριμένου περιβάλλοντος ένα έλασμα αδρανούς μετάλλου, συνήθως λευκόχρυσου (Pt), μετρώντας την διαφορά δυναμικού μεταξύ του ελάσματος και του πρότυπου ηλεκτροδίου υδρογόνου ή άλλου ηλεκτροδίου γνωστού δυναμικού. Το θαλάσσιο ύδωρ για παράδειγμα κοντά στην επιφάνειά του, όπου είναι εμπλουτισμένο με αέρα (οξειδωτικό περιβάλλον) εμφανίζει $E_h = +0.3 \text{ Volts}$ ενώ κοντά στον πυθμένα όπου υπάρχει περίσσεια οργανικών ουσιών και έλλειψη οξυγόνου (αναγωγικό περιβάλλον) εμφανίζει $E_h = -0.6 \text{ Volts}$.

Το πιο ισχυρό και άφθονο οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο, ενώ αντίστοιχα το ισχυρότερο αναγωγικό το υδρογόνο. Το E_h εξαρτάται άμεσα από το pH, δεδομένου ότι στις ημιαντιδράσεις οξειδοαναγωγής συμμετέχουν ιόντα H^+ και OH^- . Η εμπειρικές σχέσεις που συνδέουν τις δύο έννοιες για την ανώτερη και την κατώτερη τιμή E_h σε φυσικά ύδατα είναι [68]:

$$E_h = 1.04 - 0.059 \text{ pH} \quad (2.1)$$

$$E_h = -0.059 \text{ pH} \quad (2.2)$$

Αύξηση του E_h συνοδεύεται από μείωση του pH. Από τις τιμές E_h -pH, είναι δυνατή η εύρεση της αναλογίας μεταξύ οξειδωτικής και αναγωγικής μορφής, ή ακόμα περισσότερο η εύρεση των διαφόρων μορφών με τις οποίες ένα ραδιονουκλίδιο (και γενικά ένα χημικό στοιχείο) βρίσκεται στο περιβάλλον σε ορισμένη τιμή pH. Οι αναλογίες εξάγονται από την εξίσωση του Nerst:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} + \log \frac{\text{ενεργότητα οξειδωτικού}}{\text{ενεργότητα αναγωγικού}} \quad (2.3)$$

Όπου E, το δυναμικό ηλεκτροδίου, E^0 το κανονικό δυναμικό (η διαφορά δυναμικού των γαλβανικών στοιχείων ονομάζεται δυναμικό στοιχείου. Αν δε η συγκέντρωση των διαλυμάτων σε κάθε ημιστοιχείο είναι 1mole/L, η θερμοκρασία 25⁰C και η πίεση 1atm τότε το δυναμικό του στοιχείου λέγεται κανονικό δυναμικό του στοιχείου), R η παγκόσμια σταθερά αερίων, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων της αντίδρασης οξειδοαναγωγής και F η σταθερά του Faraday.

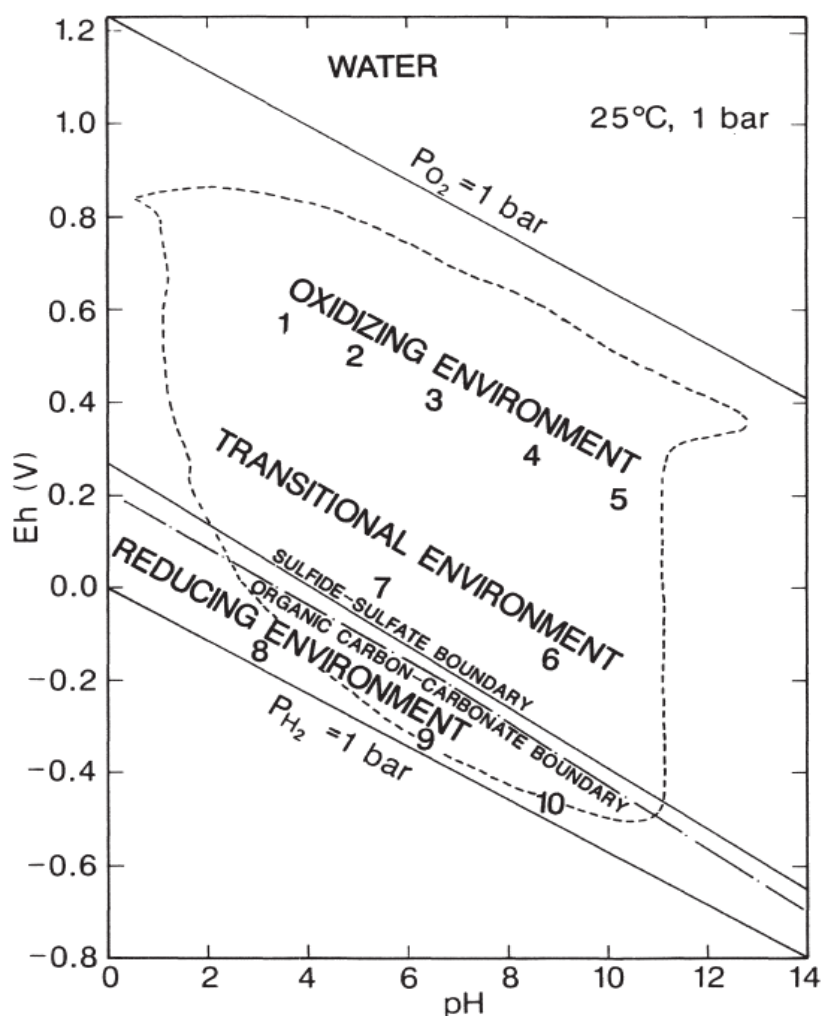
Με μεγάλη προσέγγιση σε αραιά διαλύματα αντί της ενεργότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι συγκεντρώσεις οξειδωτικού (C_{ox}) και αναγωγικού (C_{av}), επομένως από την (2.3) προκύπτει:

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} + \log \frac{C_{ox}}{C_{av}} \quad (2.4)$$

Βάσει των προηγούμενων, ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου καθώς επίσης και οι καταστάσεις ομογενούς και ετερογενούς χημικής ισορροπίας μεταξύ των διαφόρων μορφών του σε ένα υδατικό περιβάλλον εξαρτώνται από τις τιμές Eh-pH του συστήματος [67]. Για την παρακολούθηση των τιμών Eh-pH στα διάφορα συστήματα έχουν δημιουργηθεί διαγράμματα συσχέτισης των δύο μεγεθών, που ονομάζονται διαγράμματα Pourbaix [69]. Τα συγκεκριμένα διαγράμματα, χαρτογραφούν τις καταστάσεις ισορροπίας, αλλά και τις μεταβατικές και οριακές καταστάσεις οξείδωσης ή αναγωγής για ένα χημικό στοιχείο που μπορούν να συμβούν μέσα σε ένα υδατικό σύστημα συσχετίζοντας τις τιμές Eh-pH του συστήματος. Στο γενικό διάγραμμα που παρουσιάζεται στο σχήμα 17 γίνεται διάκριση μεταξύ των υδατικών συστημάτων τα οποία καθορίζονται με νούμερα από 1 έως 10. Κατά σειρά τα συστήματα αυτά είναι [70] :

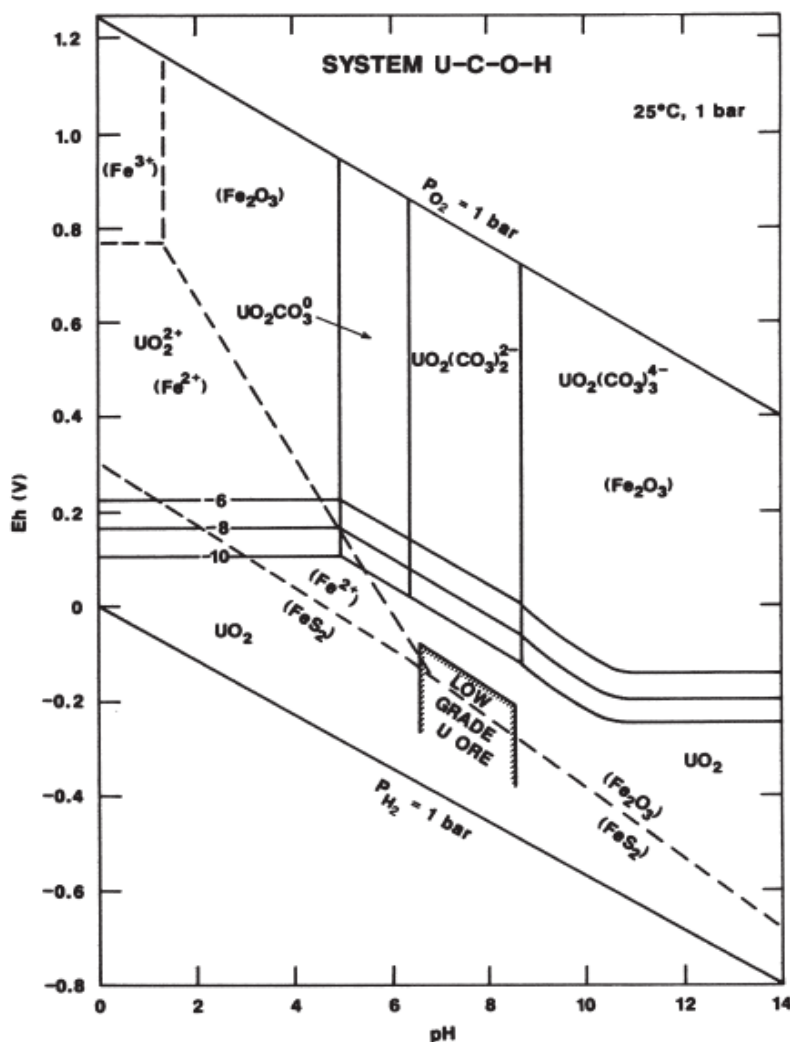
1) Νερά που προέρχονται από ορυχεία (mine waters), είναι όξινα και παρουσιάζουν οξειδωτική δράση. 2) Νερό της βροχής το οποίο επίσης είναι όξινο λόγω της συσσώρευσης CO₂ και ρύπων από την καύση ορυκτών καυσίμων. 3) Νερά ρεμάτων (stream waters) που είναι οξειδωτικά και σε τιμές pH κοντά στην ουδέτερη ζώνη. 4) Ωκεάνια ύδατα τα οποία κοντά στην επιφάνεια είναι οξειδωτικά και κατά προσέγγιση σε ισορροπία με το CO₂ και το CaCO₃ καθώς επίσης και με τα HCO₃⁻, CO₃⁻², H₂CO₃. 5) Αεριούχα (aerated waters) ύδατα που βρίσκονται συνήθως σε περιβάλλοντα υψηλής αλατότητας, είναι βασικά και οξειδωτικά, σε ορισμένες περιπτώσεις δε το pH τους είναι υψηλότερο από 10. 6) Υπόγεια ύδατα που σε

πολλές περιπτώσεις είναι σχεδόν κορεσμένα με CaCO_3 κάτι το οποίο αντικατοπτρίζεται από την τιμή του pH τους που είναι κοντά στο 8.4, είναι πολύ λιγότερο οξειδωτικά από τα επιφανειακά ύδατα και πολλές αντιδράσεις αναγωγής πραγματοποιούνται εντός τους. 7) Νερά βάλτων (Bog waters) τα οποία τείνουν να είναι ελαφρώς αναγωγικά και όξινα. 8) Νερά πλημμυρισμένων εδαφών (Water logged soils) τα οποία είναι αναγωγικά και όξινα και περιέχουν ορυκτά στα οποία οφείλονται οι τιμές Eh-pH που παρατηρούνται. 9) Ανοξικά-θειικά θαλάσσια ύδατα που είναι αναγωγικά με τιμή pH κοντά στην ουδέτερη ζώνη. 10) Ύδατα υψηλής αλατότητας πλούσια σε οργανική ύλη τα οποία είναι αναγωγικά και βασικά.

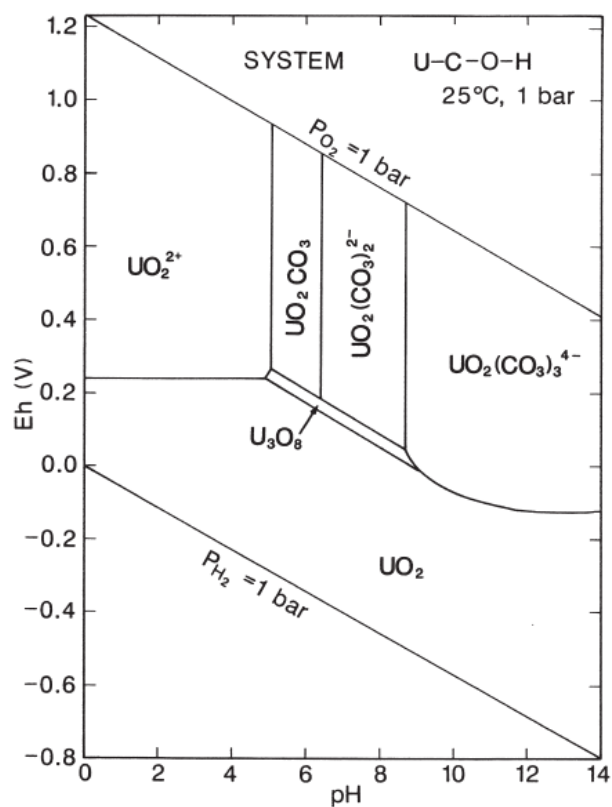


Σχήμα 17. Γενικό διάγραμμα Pourbaix για το νερό [69]. Τα ανώτερα και τα κατώτερα όρια σταθερότητας του νερού δίνονται από $P_{O_2} = 1 \text{ bar}$ και $P_{H_2} = 1 \text{ bar}$ αντίστοιχα. Η διακεκομμένη γραμμή οριοθετεί το εύρος των φυσικών τιμών Eh-pH για ύδατα. Η σταθερή γραμμή με τον τίτλο sulfide-sulfate boundary, διαχωρίζει τα οξειδωτικά θειικά ύδατα άνωθεν αυτού του ορίου από τα αναγωγικά σουλφιδικά ύδατα (ως H_2S ή HS^-) κάτωθεν του ορίου. Η δεύτερη διακεκομμένη γραμμή με τίτλο organic carbon-carbonate boundary διαχωρίζει τον οργανικό άνθρακα κάτωθεν, από τα ανθρακικά είδη άνωθεν του ορίου αυτού. Υποδεικνύονται επίσης τα οξειδωτικά, μεταβατικά και αναγωγικά περιβάλλοντα [70].

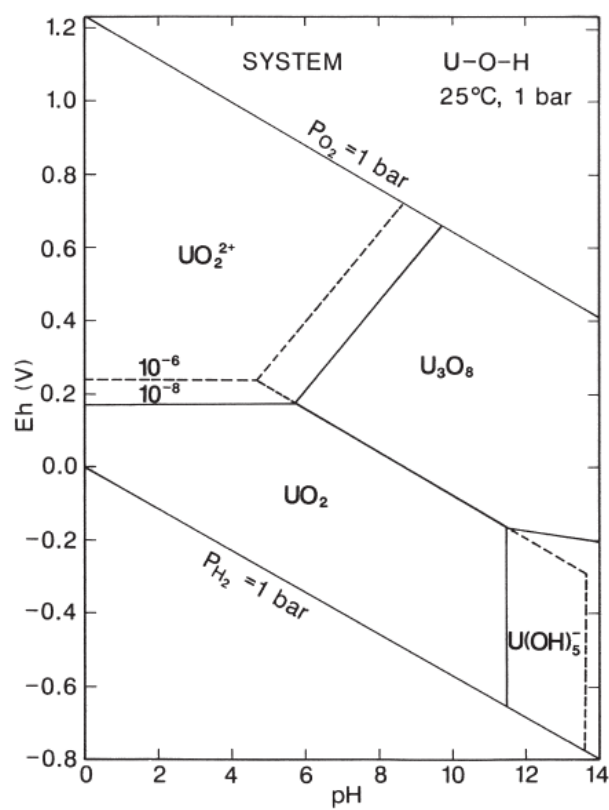
Τα διαγράμματα Eh-pH που αναφέρονται στο ουράνιο, παρατίθενται στα σχήματα 18, 19, 20, 21 και 22. Το πιο διαδεδομένο διάγραμμα Eh-pH για το ουράνιο περιγράφει το σύστημα U-C-O-H, με το σύστημα Fe-S-O-H επίσης να περιλαμβάνεται σε αυτό (σχ. 18-19). Στο σχήμα 18 θεωρείται ότι στοιχειομετρικά το UO_2 βρίσκεται στην μορφή U(VI) και ότι το διαλυμένο U μεταφέρεται ως ουρανυλικό ιόν μέσω ανθρακικών συμπλόκων $[\text{UO}_2\text{CO}_3^0, \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}, \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}]$. Στο σχήμα 19 το στοιχειομετρικό U_3O_8 αναφέρεται στον πισσουρανίτη. Στο σχήμα 20 παρουσιάζεται το σύστημα U-O-H χωρίς την παρουσία ανθρακικών. Άξιο αναφοράς είναι το ποσοστό U_3O_8 . Υπό την παρουσία πυριτίου (Si), τα Eh-pH διαγράμματα του ουρανίου γίνονται ακόμη πιο ενδιαφέροντα, στα σύστημα U-Si-C-O-H (σχ.21) και U-Si-O-H (σχ.22).



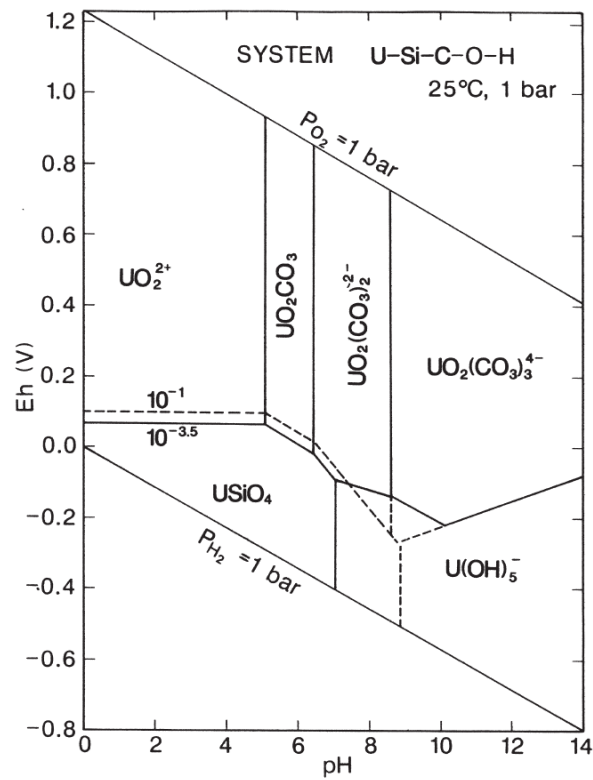
Σχήμα 18. Διάγραμμα Eh-pH μέρους του συστήματος U-C-O-H συμπεριλαμβανομένου μέρους του συστήματος Fe-S-O-H [70].



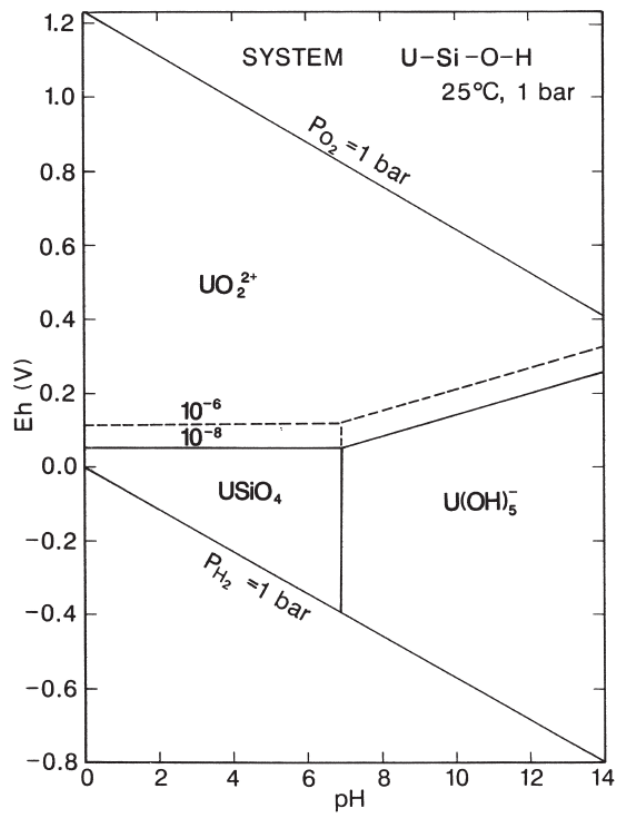
Σχήμα 19. Διάγραμμα Eh-pH μέρους του συστήματος U-C-O-H [70].



Σχήμα 20. Διάγραμμα Eh-pH του συστήματος U-O-H [70].



Σχήμα 21. Διάγραμμα Eh-pH του συστήματος U-Si-C-O-H [70].



Σχήμα 22. Διάγραμμα Eh-pH του συστήματος U-Si-O-H [70].

2.5.2. ΠΟΛΩΝΙΟ (^{210}Po) ΚΑΙ ΜΟΛΥΒΔΟΣ (^{210}Pb)

2.5.2.1. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ^{210}Pb

Ο μόλυβδος ανήκει στην ομάδα των μετάλλων και είναι μαλακός, πυκνός και εύτηκτος. Σχηματίζει κυρίως δύο είδη ενώσεων αναλόγως με τον αριθμό οξείδωσης που συμμετέχει στις αντιδράσεις, κυρίως +2 και +4 με τον ποιο κοινό να είναι ο πρώτος. Η αφθονία του είναι μόλις $1.6 \times 10^{-3}\%$ στον φλοιό της γης [71]. Κύρια πηγή μολύβδου είναι ο γαληνίτης (PbS), αλλά μπορεί να εξαχθεί επίσης και από τον αγγλεσίτη (PbSO_4), τον κερουσίτη (PbCO_3) και οξειδιά του (Pb_3O_4) [72]. Ορισμένες από τις φυσικές του ιδιότητες αναφέρονται στον πίνακα 7.

Πίνακας 7. Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του Pb [71].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ Pb
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$4f^{14}, 5d^{10}, 6s^2, 6p^2$
Ιονική ακτίνα (pm)	133
Πυκνότητα (g/cm^3)	11.34
Σημείο τήξης ($^{\circ}\text{C}$)	327
Σημείο βρασμού ($^{\circ}\text{C}$)	1751

Ο σταθερός φυσικός μόλυβδος είναι ένα μείγμα τεσσάρων ισοτόπων, του ^{204}Pb (1.4%), του ^{206}Pb (24.1%), του ^{207}Pb (22.1%) και του ^{208}Pb (52.4%). Συνολικά, έχουν βρεθεί και 27 ραδιενεργά ισότοπα του μολύβδου με μαζικούς αριθμούς από 183 έως 214 (εξαιρουμένων αυτών με μαζικό αριθμό 204, 206, 207, 208) [73]. Εξαιτίας της υψηλής πυκνότητας που παρουσιάζει, χρησιμοποιείται σαν θωράκιση από τις ακτινοβολίες. Λόγω του σχετικά μεγάλου χρόνου ημιζωής του, ο ^{210}Pb είναι το ισότοπο με την μεγαλύτερη αφθονία στη φύση. Τα ισότοπα του μολύβδου χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σαν δείκτες σε διάφορες περιβαλλοντικές μελέτες, κυρίως σε γεωχημικές και σε υδρολογικές μελέτες [74], [75].

2.5.2.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ^{210}Po

Ομοίως με τον μόλυβδο το πολώνιο είναι μέταλλο, αρκετά μαλακό το οποίο αντιδρά αργά με το O_2 σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά πολύ γρήγορα σε υψηλές θερμοκρασίες. Για αυτό τον λόγο, το καθαρό μέταλλο πρέπει να διατηρείται υπό κενό ή σε συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας. Οι αριθμοί οξείδωσης που μπορεί να βρίσκεται είναι οι -2, +2, +4 και +6, με την +4 να θεωρείται η πιο σταθερή μορφή σε διάλυμα [76]. Ορισμένες από τις φυσικές του

ιδιότητες αναφέρονται στον πίνακα 8. Η αφθονία του πολωνίου είναι πολύ μικρή, δεδομένου ότι τα πετρώματα ουρανίου περιέχουν μόλις 100 μικρογραμμάρια του στοιχείου ανά 10^6 γραμμάρια πετρώματος [77].

Από τα 25 ραδιενεργά ισότοπα του πολωνίου που έχουν βρεθεί, μόνο αυτά με μαζικό αριθμό 208, 209, 210 έχουν χρόνο ημιζωής μεγαλύτερο από μία ημέρα και απασχολούν περιβαλλοντικά, με το μεγαλύτερο ενδιαφέρον όλων να παρουσιάζει το ^{210}Po .

Πίνακας 8. Ορισμένες φυσικές ιδιότητες του Po [76].

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ ΑΝΑΦΟΡΑΣ Po
Ηλεκτρονική διαμόρφωση	$5s^2, 5p^6, 5d^{10}, 6s^2, 6p^4$
Ιονική ακτίνα (pm)	108
Πυκνότητα (g/cm^3)	9.2
Σημείο τήξης ($^\circ\text{C}$)	254
Σημείο βρασμού ($^\circ\text{C}$)	962

Το πολώνιο είναι ένα από τα πιο τοξικά φυσικά ραδιονουκλίδια [78] και για αυτό το λόγο η χρήση του απαιτεί ιδιαίτερους χειρισμούς. Έχει βρεθεί ότι ακόμα και μια μικρή ποσότητα της τάξης του $1\mu\text{g}$ μπορεί να είναι θανατηφόρο σε περίπτωση κατάποσης ή εισπνοής για το μεγαλύτερο ποσοστό του πληθυσμού. Η ιδιότητα αυτή του πολωνίου οφείλεται στο ότι δύναται να προσβάλλει άμεσα τα ζωτικά όργανα του ανθρώπου [79].

2.5.2.3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Τα ραδιονουκλίδια ^{210}Po και ^{210}Pb είναι τα τελευταία μακρόβια ραδιονουκλίδια τη σειράς του ^{238}U και αν και η αφθονία τους δεν είναι τόσο υψηλή, βρίσκονται σε όλα τα φυσικά περιβάλλοντα [80]. Η παρουσία τους και η μετακίνησή τους στο περιβάλλον συνήθως εξετάζεται ταυτόχρονα διότι η εξέταση της ισορροπίας $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ παρέχει πληροφορίες που ερμηνεύονται από διάφορες περιβαλλοντικές επιστήμες [34, 74, 81].

Η παρουσία τους στην ατμόσφαιρα οφείλεται στην διάσπαση του αέριου μητρικού τους ^{222}Rn , το οποίο είναι και η κύρια πηγή τους. Το ^{222}Rn διαχέεται από το έδαφος προς την ατμόσφαιρα και η συγκέντρωσή του μειώνεται όσο αυξάνεται το υψόμετρο. Κατά την διάσπαση του ραδονίου στην ατμόσφαιρα, παράγονται διάφορα θυγατρικά (σχ.9) μεταξύ των οποίων ^{210}Po και ^{210}Pb . Τα προϊόντα διάσπασης αυτά προσκολλώνται σε ατμοσφαιρικά σωματίδια και εναποτίθενται στην επιφάνεια της γης είτε μέσω του αέρα (dry deposition)

είτε μέσω της βροχής (wet deposition). Η εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων αυτών στην επιφάνεια της γης έχει ως αναμενόμενο την ρύπανση των φυτών και των ανώτερων στρωμάτων του εδάφους [80].

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση ^{210}Pb θεωρείται σταθερή μετρούμενη σε χρονικές κλίμακες ενός χρόνου ή και μεγαλύτερες [82] και έχει βρεθεί μία τάξη μεγέθους υψηλότερη στο βόρειο ημισφαίριο σε σχέση με το νότιο [83]. Αντίθετα, η ροή ^{210}Po διαφέρει και εξαρτάται από παράγοντες όπως οι βροχοπτώσεις και το γεωγραφικό σημείο [82] καθώς επίσης έχουν βρεθεί και άλλες γεωφυσικές και βιογεωχημικές πηγές εμπλουτισμού πολωνίου [84]. Αυτές περιλαμβάνουν αρχικά εμπλουτισμό μέσω ηφαιστειακής δραστηριότητας λόγω της υψηλής πτητικότητας του ^{210}Po σε σχέση με τον ^{210}Pb [85]. Έχει βρεθεί, ότι η ποσότητα ^{210}Po που προέρχεται από αυτό το φαινόμενο είναι περισσότερη από το μισό της συνολικής που υπάρχει στην ατμόσφαιρα σε παγκόσμιο επίπεδο [86, 87]. Επιπλέον, ατμοσφαιρικός εμπλουτισμός ^{210}Po βρέθηκε να συμβαίνει μέσω των ωκεάνιων επιφανειών. Η συγκέντρωση ^{210}Po σε σχέση με αυτήν του ^{210}Pb στα θαλάσσια ύδατα έχει βρεθεί αρκετά μεγαλύτερη, λόγω εκκρίσεων του πρώτου από το φυτοπλαγκτόν και μεταφοράς του στην ατμόσφαιρα κατά την εξάτμιση που συμβαίνει στην επιφάνεια των θαλασσών [88, 89]. Επίσης, έχει παρατηρηθεί εμπλουτισμός ^{210}Po από βιολογικούς, φυσικούς και φυσικά από ανθρωπογενείς παράγοντες [90, 91, 92, 93].

2.5.2.4. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po ΣΤΑ ΥΔΑΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ

Η κινητικότητα και η διαλυτότητα και αυτών των δύο ραδιονουκλιδίων στα υδατικά περιβάλλοντα όπως αναλύθηκε αντίστοιχα και για το ουράνιο, ρυθμίζονται από τις τιμές Eh-pH (οξειδοαναγωγικές συνθήκες) του συστήματος που βρίσκονται, από την τάση προσρόφησης-προσκόλλησης σε σωματίδια, στην οργανική ύλη και σε έμβιους οργανισμούς αλλά και την δημιουργία κολλοειδών συσσωματωμάτων. Σημαίνοντα ρόλο φυσικά όπως και στην περίπτωση του ουρανίου, παίζει η γεωλογία και το είδος των πετρωμάτων που τα ύδατα έρχονται σε επαφή.

Η διαλυτότητα του μολύβδου είναι γενικά μικρή. Ο ανθρακικός και ο θειικός μολύβδος είναι σχετικά αδιάλυτος και συχνά καθορίζει την διαλυτότητα του στοιχείου σε οξειδωτικές συνθήκες. Υπό αναγωγικές συνθήκες, ο μολύβδος έχει την τάση να καθιζάνει ως PbS . Η μειωμένη διαλυτότητα του μολύβδου εξηγείται και από το γεγονός ότι έχει την τάση να προσκολλάται στην οργανική ύλη [94].

Αντιστοίχως ακόμη μεγαλύτερη τάση προσκόλλησης στην οργανική ύλη, σε σωματίδια και ζώντες οργανισμούς έχει και το πολώνιο [95]. Η κινητικότητα του πολωνίου καθορίζεται κυρίως από την διαλυτότητα που έχουν τα ραδιοκολλοειδή που σχηματίζει με υδροξυλικές ομάδες. Το τετρασθενές πολώνιο υφίσταται σε ισχυρά όξινα διαλύματα, ενώ σε ασθενείς όξινες συνθήκες έως και την ουδέτερη περιοχή pH υδρολύεται σχηματίζοντας τις μορφές $\text{PoO}(\text{OH})^+$, $\text{PoO}(\text{OH})_2$, και PoO_2 . Σε αλκαλικές συνθήκες, σχηματίζει την μορφή PoO_3^{2-} [96]. Τα κολλοειδή που σχηματίζει το πολώνιο υπό αναγωγικές συνθήκες (αριθμός οξείδωσης +2) συχνά συγκαθιζάνουν (coprecipitate) με κολλοειδή σιδήρου-υδροξειδίων τα οποία δεν είναι ευδιάλυτα, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η μετακίνησή του [97]. Υψηλή περισσεια πολωνίου έχει βρεθεί σε όξινα-σουλφιδικά υπόγεια ύδατα, η οποία έχει αποδοθεί στον μικροβιακό κύκλο του θείου που πραγματοποιείται σε αυτά τα περιβάλλοντα. Το προηγούμενο ενισχύει την άποψη ότι οι οξειδοαναγωγικές ιδιότητες του θείου παίζουν σημαντικό ρόλο στην μετακίνηση του πολωνίου [98]. Εάν οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες και η διαλυμένη οργανική ύλη είναι σε επίπεδα που ευνοούν την αναγωγή του θείου, είναι αρκετά πιθανό το πολώνιο να μετακινείται ευκολότερα.

Η συγκέντρωση ^{210}Po σε όξινα ύδατα φάνηκε να αυξάνεται από τον πυθμένα (αναγωγικές συνθήκες) προς την επιφάνεια (οξειδωτικές συνθήκες) και η μετακίνησή του συνδέεται άμεσα με διαδικασίες συγκαθίζησης που μπορούν να συμβούν με οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκαν τέτοιες μεταβολές για τον ^{210}Pb [99]. Άλλες μελέτες υποδεικνύουν την συσχέτιση της μετακίνησης ^{210}Pb και ^{210}Po με την μικροβιακή δραστηριότητα και την αλληλεπίδραση των ραδιονουκλιδίων αυτών με αιωρούμενα σωματίδια (suspended particles) [100].

Σε μελέτες υπογείων υδάτων ενισχύθηκε η άποψη για την αλληλεπίδραση ^{210}Pb και ^{210}Po με σωματίδια καθώς βρέθηκε ότι ειδικά το πολώνιο προσροφάται άμεσα σε αυτά και η δράση αυτή συσχετίστηκε με την συγκέντρωση σιδήρου και μαγγανίου [101, 102]. Επίσης, βρέθηκε ότι η μετακίνησή τους πιθανόν να επηρεάζεται περισσότερο από βιολογικούς παράγοντες, παρά από την οργανική ύλη [103]. Άλλες μελέτες ανέφεραν ασυνήθιστα υψηλές συγκεντρώσεις ^{210}Po σε υπόγεια ύδατα κάτι το οποίο αποδόθηκε στην πιθανά υψηλή συγκέντρωση ^{222}Rn το οποίο τροφοδοτούσε συνεχώς με ^{210}Pb , από την διάσπασή του οποίου παράγεται συνεχώς ^{210}Po . Οι συγκεντρώσεις αυτές αποδόθηκαν επίσης στην φυσικοχημική κατάσταση του συστήματος αλλά και σε σωματίδια (πιθανόν κολλοειδών) στα οποία πραγματοποιείται εκρόφηση (desorption) ραδιονουκλιδίων στην διαλυμένη φάση. Μελέτες

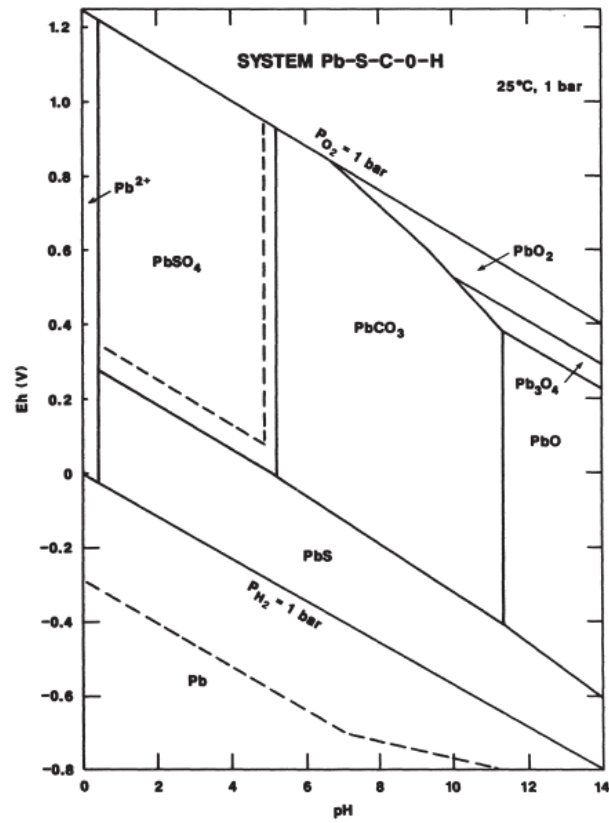
δε για την βιο-μετακίνηση ^{210}Po και ^{210}Pb από βακτήρια έδειξαν ότι το ^{210}Po έχει μεγαλύτερη τάση μετακίνησης μέσω αυτής της οδού [98, 104, 105, 106].

Στα επιφανειακά ωκεάνια ύδατα, το ^{210}Po παρουσιάζει έλλειψη σε σχέση με τον ^{210}Pb λόγω της προτίμησης που έχει να δεσμεύεται από βιοτικούς παράγοντες, με αποτέλεσμα το ποσοστό $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ να παρουσιάζει τιμές περίπου στο 1/3 [107]. Μεγαλύτερη έλλειψη αναμένεται φυσιολογικά σε θαλάσσιες περιοχές που υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση σωματιδίων και οργανικής ύλης δεδομένης της τάσης που παρουσιάζουν τα ραδιονουκλίδια αυτά για αλληλεπιδράσεις τέτοιου είδους, ορισμένες μελέτες υποδεικνύουν όμως και το αντίθετο [108].

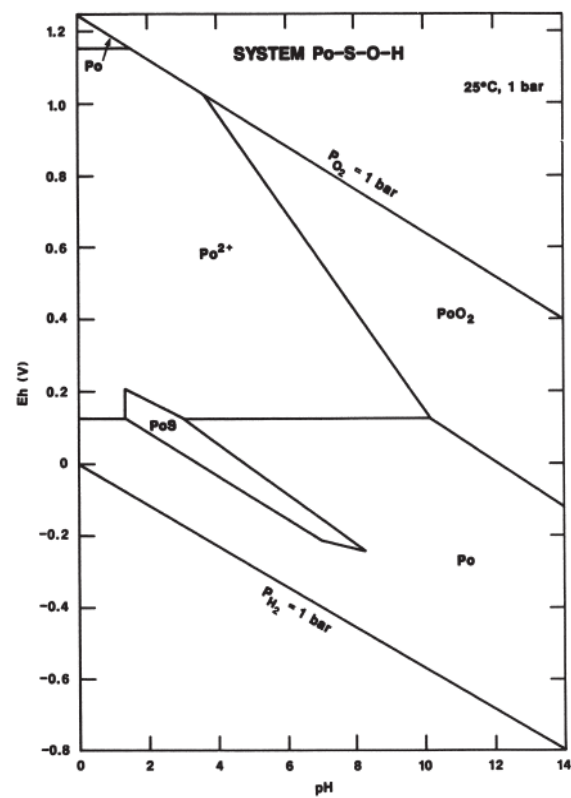
2.5.2.5. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ POURBAIX ^{210}Pb ΚΑΙ ^{210}Po

Όπως και στην περίπτωση του ουρανίου, διαγράμματα Pourbaix για την συσχέτιση των τιμών Eh-pH σε ένα υδατικό σύστημα έχουν δημιουργηθεί για ^{210}Pb και για το ^{210}Po . Υπό αναγωγικές συνθήκες ο γαληνίτης (PbS) κυριαρχεί (σχ.23). Ο φυσικός μόλυβδος είναι μετασταθής καθώς η συγκέντρωσή του πέφτει κάτω από το ελάχιστο όριο σταθερότητας στο νερό υπό την παρουσία θείου. Κατά την απουσία του θείου ή σε καταστάσεις ευρείας έλλειψής του ο μόλυβδος είναι σταθερός. Στο όριο σουλφιδίων-θεικών, το δισθενές θείο οξειδώνεται προς τετρασθενές αλλά ο μόλυβδος παραμένει σε δισθενή κατάσταση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μικρή παρουσία Pb^{+2} σε pH μικρότερο από 0.4 και ταυτόχρονα πεδία με PbSO_4 , PbCO_3 και PbO . Σε συνθήκες κοντά στην ουδέτερη έως βασική ζώνη pH ο μόλυβδος οξειδώνεται στην τρισθενή (Pb_3O_4) και τετρασθενή (PbO_2) του μορφή. Σε συνθήκες ήπιας διάλυσης C και S το πεδίο του Pb^{+2} είναι πολύ μεγαλύτερο στο διάγραμμα [70].

Στο αντίστοιχο διάγραμμα πολωνίου (σχ.24), φαίνεται ένα μεγάλο πεδίο φυσικού πολωνίου και ένα σχετικά απομονωμένο πεδίο PoS . Η ύπαρξη PoO_2 είναι σημαντική κάτω από οξειδωτικές συνθήκες, ιδιαίτερα στην περιοχή ενδιάμεσου έως βασικού pH ενώ ένα μεγάλο πεδίο Po^{+2} καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος της όξινης-οξειδωμένης περιοχής Eh-pH. Ένα μικρό ποσοστό Po^{+4} υπάρχει κάτω από τις πιο ακραίες οξειδωτικές συνθήκες [70].



Σχήμα 23. Διάγραμμα Eh-pH του συστήματος Pb-S-C-O-H [70].



Σχήμα 24. Διάγραμμα Eh-pH του συστήματος Po-S-O-H [70]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:

ΡΑΔΙΟΧΗΜΕΙΑ

3.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο ακριβής προσδιορισμός των ραδιονουκλιδίων από διάφορες πηγές στο περιβάλλον είναι απαραίτητος για την εκτίμηση πιθανών κινδύνων αλλά και την πραγματοποίηση αξιόπιστων ελέγχων για την προστασία του κοινού. Η ραδιοχημεία ήταν ανέκαθεν ένα σπουδαίο εργαλείο στο πεδίο του προσδιορισμού των ραδιονουκλιδίων, για ανιχνεύσεις τόσο χαμηλού όσο και υψηλού υποβάθρου. Οι απαιτήσεις από τον αναλυτή είναι υψηλές όσον αφορά την απόδοση της εκάστοτε ανάλυσης (όρια ανίχνευσης, αξιοπιστία, ακρίβεια), την οικονομία των μεθόδων (κόστος, χρόνος εκτέλεσης) και την τεχνογνωσία που απαιτείται δεδομένης της διαφορετικής φύσης των εξεταζόμενων δειγμάτων.

Γενικότερα οι χημικές και ως εκ τούτου και οι ραδιοχημικές διαδικασίες αποτελούνται από τέσσερα κύρια βήματα:

- 1) Την προ-επεξεργασία (pre-treatment) και προετοιμασία των δειγμάτων (sample preparation) με ό,τι αυτή περιλαμβάνει από το στάδιο της δειγματοληψίας (sampling) έως την μεταφορά των εξεταζόμενων δειγμάτων και την επεξεργασία τους στον εργαστηριακό χώρο.
- 2) Τον διαχωρισμό των ραδιονουκλιδίων (radionuclides separation).
- 3) Την μετατροπή του διαχωρισμένου κλάσματος των ραδιονουκλιδίων σε ραδιενεργή πηγή η οποία μπορεί να μετρηθεί σε ανιχνευτικό σύστημα (προετοιμασία πηγών/source preparation).
- 4) Τον προσδιορισμό της ενεργότητας των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων έπειτα από την μέτρηση (counting) των πηγών σε κατάλληλο ανιχνευτικό σύστημα.

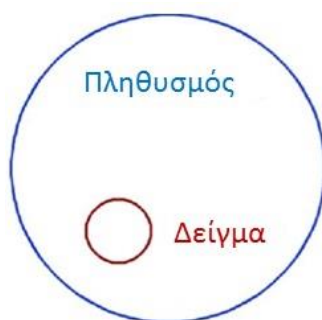
Η επιλογή της μεθόδου που θα ακολουθηθεί και του ανιχνευτικού συστήματος που θα χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση εξαρτάται από τα προς εξέταση ραδιονουκλίδια, την συγκέντρωση που βρίσκονται στα δείγματα, την σύσταση των δειγμάτων και την απαιτούμενη απόδοση [109].

3.2. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΜΑΤΩΝ

3.2.1. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙ ΤΟΠΟΥ ΠΡΟ-ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ

Ο σκοπός της προετοιμασίας των δειγμάτων πριν από την μέτρηση στο ανιχνευτικό σύστημα είναι να ομογενοποιηθούν, να απαλλαγούν από αδιάλυτα συστατικά τα οποία πιθανόν να παρεμβάλλονται (interfere) στην ανάλυση επηρεάζοντας την χημική διαδικασία, η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων που δύνανται να δημιουργήσουν σύμπλοκα με τα εξεταζόμενα ραδιονουκλίδια, η μείωση του όγκου των δειγμάτων σε τέτοιο βαθμό ώστε να διευκολύνεται η διαδικασία (προσυγκέντρωση ραδιονουκλιδίων) και η διάλυση.

Η διαδικασία της δειγματοληψίας (sampling) είναι το κυριότερο σημείο της εν γένει πορείας που θα έχει η ανάλυση και ο προσδιορισμός των ραδιονουκλιδίων. Στόχος είναι η συλλογή δειγμάτων μικρού όγκου ώστε να μεταφέρονται εύκολα, ικανής ποσότητας ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η ανάλυση και κυρίως αντιπροσωπευτικά του περιβάλλοντος που θα εξεταστεί. Δεδομένου ότι η ποσότητα των δειγμάτων είναι πολύ μικρότερη φυσικά από τον χώρο της εξέτασης (σχ.25), οι τεχνικές που θα ακολουθηθούν πρέπει να εξασφαλίζουν την αντιπροσωπευτικότητά τους στο μέγιστο δυνατό.



Σχήμα 25. Σύγκριση μεγέθους δείγματος σχετικά με το σύνολο του προς εξέταση περιβάλλοντος.

Είναι δεδομένο ότι πρακτικά τα δείγματα δεν γίνεται να είναι αντιπροσωπευτικά στο απόλυτο, παρόλα αυτά πρέπει να εξασφαλιστεί η όσο το δυνατόν όμοια σύσταση του δείγματος με το εξεταζόμενο περιβάλλον. Όμοια σύσταση στο εσωτερικό τους πρέπει να έχουν και τα δείγματα, για τον λόγο αυτό θα πρέπει να ομογενοποιούνται. Τα σημεία που λαμβάνονται τα δείγματα πρέπει να περιλαμβάνουν και τοποθεσίες που αναμένεται να υπάρχει ρύπανση ή γενικότερα πιο ακραίες συνθήκες, να κατανέμονται ομοιόμορφα στο πεδίο δειγματοληψίας και να είναι εύκολα προσβάσιμα. Η συχνότητα δειγματοληψίας είναι κάτι που πρέπει να καθορίζεται από την ανάγκη που υπάρχει για εξέταση και από την δυνατότητα για την πραγματοποίηση δειγματοληψίας. Σε κάθε περίπτωση είναι προτιμότερο

να είναι συχνή και για περιβαλλοντικά δείγματα συνίσταται η περιοδική συλλογή δειγμάτων όλες τις εποχές του χρόνου.

Κάποια συχνά προβλήματα που προκύπτουν είναι πρωταρχικά το ότι τα δείγματα ορισμένες φορές δεν είναι αντιπροσωπευτικά. Επιπλέον, συχνά παρουσιάζονται δυσκολίες συλλογής δειγμάτων λόγω περιβαλλοντικών συνθηκών (ψύχος, έντονες βροχοπτώσεις και πλημμύρες, καύσωνας κ.α.). Τρίτον, υπάρχει πάντα ο κίνδυνος διασταυρούμενης επιμόλυνσης με αποτέλεσμα οι μετρήσεις να μην ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα (cross contamination).

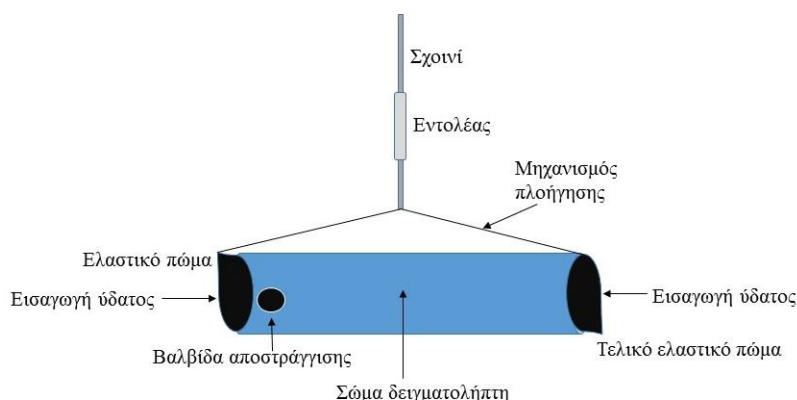
Για να αποφευχθούν τα προηγούμενα προβλήματα, πρέπει να ακολουθηθεί ένα πρωτόκολλο ποιότητας το οποίο θα εξασφαλίζει την ορθή πρακτική σε όλα τα στάδια δειγματοληψίας. Το πρότυπο πρωτόκολλο θα καθορίζει την επιθυμητή ποιότητα των δεδομένων και των αποτελεσμάτων ώστε να επιτευχθεί το απαιτούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης, τον αριθμό και το είδος των δειγμάτων ώστε να ελαχιστοποιούνται τα συστηματικά λάθη (systematic errors) και εν γένει θα εντοπίζει και θα ελέγχει τα πιθανά σφάλματα από την στιγμή της δειγματοληψίας, έως την τελική ανάλυση.

Το προσωπικό που θα πραγματοποιεί τις δειγματοληψίες θα πρέπει να είναι κατάλληλα εκπαιδευμένο. Καλή πρακτική συνήθως είναι να πραγματοποιούνται στο ίδιο πεδίο δειγματοληψίας δύο διαφορετικές τεχνικές σε κατ' ελάχιστο 3% όλων των σημείων συλλογής. Επίσης αναγκαία κρίνεται η αρχειοθέτηση-καταγραφή (documentation) των δειγμάτων σε έγγραφα που να αναφέρουν πληροφορίες όπως: κωδικό δείγματος, όνομα δειγματολήπτη, ημερομηνία, χρόνος, ακριβές σημείο (ει δυνατόν οι συντεταγμένες), τύπος δείγματος, θερμοκρασία ύδατος (εάν πρόκειται για υδατικά δείγματα), καιρικές συνθήκες, επίπεδο ύδατος και συνθήκες ροής εάν πρόκειται για ποτάμια και ρέματα. Τα τρία τελευταία στοιχεία παρέχουν πολύ σημαντικές πληροφορίες για την ερμηνεία των μετρήσεων που θα προκύψουν, δεδομένου ότι οι καιρικές συνθήκες επηρεάζουν άμεσα την εναπόθεση ραδιονουκλιδίων στην επιφάνεια της γης από την ατμόσφαιρα αλλά και την μετακίνησή τους, ενώ οι συνθήκες ροής (έντονη ή αργή ροή) επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις που μπορούν να συμβούν μεταξύ των πετρωμάτων (πυθμένα γενικότερα) που διέρχεται το νερό και των μεταφερόμενων ραδιονουκλιδίων.

Θα πρέπει σε κάθε περίπτωση να καθοριστούν οι στόχοι και ένα πλάνο δειγματοληψίας. Να εκτιμηθεί η γεωμορφολογική κατάσταση της περιοχής, να ληφθεί υπόψη η φυσική και χημική κατάσταση των ραδιονουκλιδίων που θα εξεταστούν και να υπάρχει μέριμνα για τον τρόπο αλλά και την ταχύτητα μεταφοράς των δειγμάτων στο εργαστήριο.

Η απόκριση μεταξύ δειγματοληψίας και μεταφοράς στο εργαστήριο εννοείται πως πρέπει να είναι άμεση και να εξασφαλίζεται η άρτια μεταφορά και η διατήρηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων αλλά και της μικροβιακής σύστασης των δειγμάτων. Αυτό εξασφαλίζεται με την προβλεπόμενη συντήρηση κατά την μεταφορά.

Συγκεκριμένα για τις δειγματοληψίες υδάτων, χρησιμοποιούνται συνήθως πλαστικές φιάλες πολυαιθυλενίου διαφόρων μεγεθών για την επιφανειακή συλλογή ενώ υπάρχουν και δειγματολήπτες που μπορούν να συλλέξουν από βάθη όπως οι δειγματολήπτες Van Dorn (σχ.26), Kemmerer, Go-Flow, Solinst, και Niskin.



Σχήμα 26. Δειγματολήπτης ύδατος Van Dorn.

Χρήσιμες πληροφορίες είναι εκτός των άλλων που αναφέρθηκαν, το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και όποιες άλλες πληροφορίες τέτοιου τύπου μπορούν να συλλεχθούν επί τόπου. Οι φιάλες πρέπει να γεμίζονται εντελώς και να φέρουν τις πληροφορίες του δείγματος οι οποίες πρέπει να είναι ίδιες με αυτές που αναγράφονται στο έγγραφο αρχειοθέτησης.

Σε συστήματα όπως τα ποτάμια, τα δείγματα συλλέγονται συνήθως από το μισό βάθος και από το σημείο στο υπάρχει εισροή όλων των παρακείμενων ρεμάτων. Το πόσιμο νερό συλλέγεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, στο σημείο ακριβώς πριν την παροχή στο δίκτυο διανομής. Σε περίπτωση που συλλεχθεί από κατοικία πρέπει να ξεπλυθούν οι σωλήνες παροχής με ροή ύδατος ώστε να εξασφαλισθεί ότι δεν συλλέχθηκε στάσιμο νερό.

Ένα ζήτημα που πρέπει να τονιστεί είναι η επί τόπου (in-situ) προεπεξεργασία (pre-treatment) των δειγμάτων, πριν αυτά δηλαδή μεταφερθούν στο εργαστήριο. Εάν υπάρχει δυνατότητα, πρέπει να πραγματοποιείται επί τόπου φίλτρανση (filtration) των δειγμάτων ειδικά όταν πρόκειται για δείγματα που ενδέχεται να είναι πλούσια σε οργανική ύλη και αιωρούμενα σωματίδια στα οποία όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο έχουν την τάση να προσκολλώνται τα ραδιονουκλίδια. Επίσης, αναγκαία πρακτική είναι η οξίνιση των δειγμάτων με πυκνό διάλυμα νιτρικού ή υδροχλωρικού οξέος σε τιμή pH περίπου 2 ώστε

κυρίως να εμποδιστεί η τάση που έχουν τα ραδιονουκλίδια για προσρόφηση (adsorption) στις επιφάνειες των φιαλών φύλαξής τους [110] αλλά και να ανασταλεί η μικροβιακή δράση (περεταίρω προσρόφηση). Οι δύο αυτές τακτικές είναι πάγιες και πραγματοποιούνται με την σειρά που αναφέρθηκαν. Εάν δεν υπάρχει δυνατότητα της επί τόπου πραγματοποίησής τους, γίνονται υποχρεωτικά στο εργαστήριο. Σε κάθε άλλη περίπτωση είναι προτιμότερο να γίνονται στο πεδίο δειγματοληψίας. Άλλες ερευνητικές ομάδες πραγματοποιούν επί τόπου και τεχνικές διαχωρισμού ή και μέτρησης ραδιονουκλιδίων [111], κάτι το οποίο απαιτεί πρόσθετο κόστος και δυσκολία μεταφοράς του εξοπλισμού. Η φίλτρανση πραγματοποιείται με φίλτρα πορώδους 0.45μm [112] οι διαστάσεις του οποίου προκύπτουν από το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων (σχ.8) που πρέπει να απαλλαχθεί η διαλυμένη φάση και ενδιαφέρουν στην ανάλυση των ραδιονουκλιδίων [30].

Για όλα τα προηγούμενα, υπάρχουν πρότυπα πρωτόκολλα ποιότητας, διεθνώς αποδεκτά, που εκδίδονται από διεθνείς οργανισμούς όπως κυρίως ο International Organization for Standardization (ISO) [113] ή και ο παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) [114] τα οποία εξασφαλίζουν την συνολική ποιότητα της δειγματοληψίας με ό,τι αυτή απαιτεί.

3.2.2. ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ/ ΧΡΗΣΗ ΡΑΔΙΟΪΧΝΗΘΕΤΩΝ/ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

Στην προηγούμενη παράγραφο θίχτηκε το θέμα της προ-επεξεργασίας που πρέπει να πραγματοποιείται στα δείγματα και είναι αναγκαία. Στις περιπτώσεις που η φίλτρανση και η οξίνιση δεν έχει γίνει κατά την δειγματοληψία, τα δείγματα κατά την είσοδό τους στο εργαστήριο πρέπει άμεσα να απαλλάσσονται από τα αιωρούμενα σωματίδια μέσω φίλτρανσης με φίλτρα πορώδους 0.45 μm για τους λόγους οι οποίοι έχουν ήδη αναλυθεί και έχουν να κάνουν με το μέγεθος των σωματιδίων που τα κατατάσσει στην διαλυμένη ή στην αδιάλυτη φάση (αιωρούμενα σωματίδια) [30]. Αμέσως μετά την φίλτρανση τα υδατικά δείγματα υφίστανται οξίνιση, ώστε κυρίως όπως τονίστηκε να αποτραπεί η προσρόφησή τους στην επιφάνεια των φιαλών. Η προσρόφηση πραγματοποιείται διότι τα υδρολυμένα ραδιονουκλίδια, ειδικότερα οι ακτινίδες αλλά και γενικότερα όλα τα υπόλοιπα, έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν υψηλή τάση προσκόλλησης σε εκτιθέμενες επιφάνειες [115]. Η σειρά που πρέπει να ακολουθηθεί είναι απαραίτητα αυτή, ήτοι πρώτα η φίλτρανση και μετά η οξίνιση, διότι σε αντίθετη περίπτωση το ποσοστό των ραδιονουκλιδίων που ήταν ήδη (φυσιολογικά) προσροφημένα στα πάσης φύσεως αιωρούμενα σωματίδια θα υποστούν εκρόφηση

(desorption) προς την διαλυμένη φάση με αποτέλεσμα να γίνεται υπερεκτίμηση του ποσοστού των ραδιονουκλιδίων της διαλυμένης φάσης κατά την ανάλυση. Τα δύο κλάσματα, ήτοι η διαλυμένη φάση και τα αιωρούμενα σωματίδια πρέπει να διαχωρίζονται και να αναλύονται ξεχωριστά εάν είναι επιθυμητή η εκτίμηση του συνολικού ποσοστού ραδιονουκλιδίων στα δείγματα [49, 112, 116, 117].

Το επόμενο στάδιο στην εργαστηριακή προεπεξεργασία των δειγμάτων είναι η προσθήκη ραδιοϊχνηθέτη (radio-tracer) ή απλά ιχνηθέτη (tracer). Σε μεθόδους που αναλύονται πολλά ραδιονουκλίδια ταυτόχρονα στο δείγμα προστίθενται αντίστοιχα πολλαπλοί ιχνηθέτες. Ουσιαστικά πρόκειται για προσθήκη τεχνητών ραδιονουκλιδίων, διαφορετικών εννοείται από τα ραδιονουκλίδια που πρέπει να ανιχνευθούν, τα οποία έχουν γνωστή στον αναλυτή ενεργότητα και εκπέμπουν απαραίτητα σε ενέργειες οι οποίες είναι διαφορετικές από εκείνες των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων ώστε να μπορεί να γίνει διαχωρισμός τους στην ανάλυση των φασμάτων (spectra). Προστίθενται δηλαδή για την παρακολούθηση της διαδικασίας αλλά και την πραγματοποίηση των υπολογισμών. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι η ποσότητα του ιχνηθέτη που θα παραμείνει στο τέλος της ραδιοχημικής διαδικασίας και θα ανιχνευθεί από το σύστημα μέτρησης υπεισέρχεται στους υπολογισμούς, όπως ο υπολογισμός της χημικής απόδοσης (chemical recovery) αλλά και της ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων που ενδιαφέρουν. Τα ζητήματα των υπολογισμών θα αναλυθούν διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο. Στο σημείο αυτό θα δοθεί προσοχή στο ραδιοχημικό κομμάτι της ανάλυσης της ραδιενέργειας.

Οι ραδιοϊχνηθέτες επιλέγονται συνήθως έτσι ώστε να είναι ισότοπα του ίδιου χημικού στοιχείου (πίνακας 9) με τα ραδιονουκλίδια που εξετάζονται και αυτό επιλέγεται (ορθώς) στις ραδιοχημικές αναλύσεις ώστε ιχνηθέτης και εξεταζόμενα ραδιονουκλίδια να παρουσιάζουν ίδιες χημικές ιδιότητες [8, 21, 118]. Παρόλα αυτά υπάρχουν και μέθοδοι που αναφέρουν τη χρήση ιχνηθετών διαφορετικού χημικού στοιχείου που ικανοποιούν την πραγματοποίηση αποδοτικών αναλύσεων και των υπολογισμών [119]. Ένα επιπλέον κριτήριο επιλογής ιχνηθέτη είναι η εν γένει φυσικοχημική του κατάσταση η οποία θα πρέπει να είναι ανεπηρέαστη από τις συνθήκες των πειραμάτων αλλά και να μην συμβαίνουν ει δυνατόν αλληλεπιδράσεις του ιχνηθέτη με το σύστημα (δείγμα). Λόγω του γεγονότος ότι οι ιχνηθέτες παρέχονται σε μορφή διαλύματος, θα πρέπει ομοίως το διάλυμα που περιέχει τον ιχνηθέτη να μην αλληλοεπιδρά με το σύστημα. Επίσης, η ραδιενέργεια που εκπέμπει ο ιχνηθέτης δεν πρέπει να επηρεάζει το σύστημα. Ο χρόνος ημιζωής του ιχνηθέτη πρέπει να είναι τέτοιος ώστε να εξασφαλίζεται κατ' ελάχιστο η παρουσία του μέχρι την ολοκλήρωση

της διαδικασίας. Πρέπει δηλαδή να είναι αρκετά μεγάλος ώστε κατά την ραδιοχημική ανάλυση να παραμένει μέχρι τέλους εκπέμποντας ραδιενέργεια επαρκή για ανίχνευση αλλά και καλή στατιστική στις μετρήσεις. Ταυτόχρονα όμως όχι πολύ μεγάλος γιατί όπως αναλύθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο, μεγάλοι χρόνοι ημιζωής συνδέονται με μικρές ενεργότητες και μπορεί να δημιουργήσει άλλα προβλήματα όπως η διάθεση και αποθήκευση και ενδεχόμενα η ρύπανση του περιβάλλοντος [8, 11].

Πίνακας 9. Συχνά χρησιμοποιούμενοι ιχνηθέτες και τα αντίστοιχα ραδιονουκλίδια που αναλύονται [118].

Εξεταζόμενα ραδιονουκλίδια	Ιχνηθέτες	Τρόπος διάσπασης ιχνηθέτη
^{239,240} Pu, ²³⁸ Pu	²⁴² Pu, ²³⁶ Pu	α-
²³⁷ Np	²³⁹ Np	β-, γ-
²⁴¹ Am, ^{243,244,242} Cm	²⁴³ Am	α-
^{238,235, 234} U	^{232,233} U	α-
^{232,230,228} Th	²²⁹ Th	α-
^{226,224,223,228} Ra (beta)	²²⁵ Ra	β-
^{226,224} Ra	¹³³ Ba	β-, γ-
²¹⁰ Po	^{208,209} Po	α-
²²⁷ Ac	²²⁵ Ac	α-

Η διαθεσιμότητα και το κόστος των ιχνηθετών είναι ζητήματα που πρέπει να απασχολούν το ραδιοχημικό εργαστήριο. Οι ιχνηθέτες παρέχονται από διεθνείς οίκους όπως το NIST (National Institute of Standards and Technology) οι οποίοι έχουν την κατάλληλη τεχνογνωσία να τους παράγουν και διατίθενται συνήθως σε υγρή μορφή ως πρότυπα διαλύματα, αποθηκευμένα σε κατάλληλες φιάλες-αμπούλες. Η ενεργότητα αυτών των διαλυμάτων είναι υψηλή και απαιτεί προσεκτικούς χειρισμούς κατά την επεξεργασία τους. Δεν χρησιμοποιούνται ως έχουν, αλλά αραιώνονται. Από την αραιώσή τους παράγονται άλλα πρότυπα διαλύματα με επιθυμητή ενεργότητα, τα οποία χρησιμοποιεί το εργαστήριο στις αναλύσεις του.

Συχνά στη ραδιοχημεία χρησιμοποιούνται και σταθερά ισότοπα για τον υπολογισμό της χημικής απόδοσης της διαδικασίας και της ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων. Τα ισότοπα αυτά βρίσκονται υπό την μορφή ενώσεων (αλάτων), ονομάζονται carriers και προστίθεται ομοίως όπως οι ιχνηθέτες. Παρουσιάζουν όμοιες χημικές ιδιότητες με τα εξεταζόμενα ραδιονουκλίδια και από την ποσότητά τους οι οποία παραμένει στο τέλος γίνονται οι ανάλογοι υπολογισμοί (calculations). Η ποσότητα αυτή υπολογίζεται με μεγάλη ακρίβεια είτε με τεχνικές φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης (AAS/ Atomic Absorption Spectrometry), είτε με τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας (MS/ Mass Spectrometry) είτε με

τεχνικές φασματοσκοπίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS/ Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Οι περισσότεροι α- εκπομποί (α-emitters) δεν έχουν σταθερά ισότοπα αλλά πολλές φορές σταθερά ισότοπα της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως carriers ανίχνευσης κάποιου ραδιονουκλιδίου που δεν ανήκει στο ίδιο χημικό στοιχείο [118].

Έπειτα από την προσθήκη ιχνηθετών ή carriers ακολουθεί συνήθως άμεσα (αναλόγως και του χρόνου ημιζωής των ραδιονουκλιδίων που θα αναλυθούν) η ραδιοχημική ανάλυση. Ωστόσο πρέπει να υπάρξει μέριμνα και για την κατάλληλη αποθήκευση των δειγμάτων εάν η ανάλυση δεν αρχίσει αμέσως ή την αποθήκευση των υπολειπόμενων ποσοτήτων των δειγμάτων (αντιδείγματα) τα οποία δεν χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση. Η αποθήκευση είναι μία διαδικασία σημαντική που καθορίζεται από το είδος των δειγμάτων (περιβαλλοντικά ή βιολογικά δείγματα) και τα εξεταζόμενα ραδιονουκλίδια (φυσικοχημική κατάσταση και οι χρόνοι ημιζωής) και απαιτεί τον κατάλληλο εξοπλισμό όπως ψυγείο ή κατάλληλους χώρους παραμονής με τις απαραίτητες θωρακίσεις μολύβδου. Η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι ένα σημαντικό ζήτημα που αφορά κυρίως ραδιονουκλίδια που είναι πτητικά. Σε κάθε περίπτωση κατά την αποθήκευση των δειγμάτων θα πρέπει να αποφεύγεται η διασταυρούμενη ρύπανση (contamination) των δειγμάτων με άλλα ραδιονουκλίδια και η οποιαδήποτε φυσικοχημική μεταβολή.

3.2.3. ΠΡΟΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ/ ΕΜΠΛΟΥΤΙΣΜΟΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ

3.2.3.1. ΕΞΑΤΜΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΓΚΑΘΙΖΗΣΗ

Η προσυγκέντρωση (preconcentration) ή ο εμπλουτισμός (enrichment) των ραδιονουκλιδίων είναι ένα στάδιο στην ραδιοχημική διαδικασία που πραγματοποιείται ώστε να μειωθεί ο όγκος του δείγματος σε ποσότητα τέτοια η οποία μπορεί να είναι διαχειρίσιμη από τον αναλυτή, λαμβάνοντας ταυτόχρονα προς ανάλυση ένα κλάσμα το οποίο περιέχει τρόπον τινά συμπυκνωμένη την ποσότητα των ραδιονουκλιδίων που θα αναλυθούν. Τα προηγούμενα επιτυγχάνονται κυρίως και πιο συχνά στα εργαστήρια με εξάτμιση (evaporation) των δειγμάτων και με τεχνικές συγκαθίζησης (coprecipitation).

Η εξάτμιση υδατικών δειγμάτων πραγματοποιείται είτε σε θερμοκρασίες βρασμού σε μαγνητικούς αναδευτήρες, είτε σε αρκετά χαμηλότερες θερμοκρασίες υπό ελαττωμένη πίεση σε συστήματα περιστροφικής εξάτμισης (rotary evaporators) (σχ.27) [120]. Λόγω του ότι η εξάτμιση απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για να πραγματοποιηθεί είτε μέσω βρασμού είτε

μέσω περιστροφικής εξάτμισης, συνιστάται κυρίως για δείγματα τα οποία δεν έχουν μεγάλο όγκο. Πολύ σημαντικό είναι επίσης να τονιστεί ότι η εξάτμιση πραγματοποιείται σε δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε άλατα [121]. Η χρήση rotary evaporators είναι προτιμότερη σε περίπτωση ανάλυσης πτητικών ραδιονουκλιδίων όπως το πολώνιο, απώλειες του οποίου παρατηρήθηκε να ξεκινούν σε θερμοκρασίες της τάξης των 100°C [122].



Σχήμα 27. Σύστημα περιστροφικής εξάτμισης.

Η μέθοδος της συγκαθίζησης (co-precipitation) εφαρμόζεται σε δείγματα μεγάλων όγκων με την χρήση ενώσεων οι οποίες έχουν δείξει πολύ μεγάλη ικανότητα καθίζησης υπό διάφορες συνθήκες. Ένας καλός φορέας συγκαθίζησης συγκεντρώνει το ραδιονουκλίδιο που ενδιαφέρει με μεγάλη εκλεκτικότητα, διευκολύνοντας πάρα πολύ την ραδιοχημική ανάλυση. Κατά την διαδικασία της συγκαθίζησης δημιουργούνται ιζήματα που περιέχουν δεσμευμένο το ραδιονουκλίδιο (ή τα ραδιονουκλίδια) που ενδιαφέρει (σχ.28).

Το υπερκείμενο διάλυμα αφαιρείται είτε με φυγοκέντρωση είτε με μηχανική άντληση στο μέτρο του δυνατού και το ίζημα επεξεργάζεται με χημικό τρόπο ώστε να γίνει η ραδιοχημική απομόνωση του ραδιονουκλιδίου/ων. Με την χρήση της συγκαθίζησης αντιμετωπίζονται πιθανές ανιονικές ή κατιονικές παρεμποδίσεις και απομακρύνονται πιθανοί ρυπαντές που θα επηρέαζαν αρνητικά την συνέχεια της ανάλυσης εάν παρέμεναν στο δείγμα.



Σχήμα 28. Συγκαθίζηση ισοτόπων ουρανίου με $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες ενώσεις για συγκαθίζηση ακτινιδών είναι τα υδροξείδια δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου (ferrous and ferric hydroxides) $\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{OH})_3$, φθοριούχες λανθανίδες και υδροξείδια λανθανιδών (lanthanide fluorides and hydroxides) όπως $\text{LaF}_3/\text{NdF}_3/\text{CeF}_3$, οξαλικά άλατα αλκαλικών γαιών (alkaline earth oxalates) όπως Ca-oxalate, φωσφορικά και φθοριούχα ιόντα, θειικό βάριο (barium sulfate) BaSO_4 και διοξείδιο του μαγγανίου MnO_2 . Οι συγκαθιζήσεις που πραγματοποιούνται σε όξινο περιβάλλον όπως με την χρήση φθοριούχων είναι συνήθως πιο εκλεκτικές από αυτές σε βασικό περιβάλλον όπως με την δημιουργία υδροξειδίων [118].

Η χρήση υδροξειδίων του σιδήρου είναι εκτεταμένη για συγκαθίζηση ακτινιδών από μεγάλους όγκους δειγμάτων [123]. Ενώ οι ανηγμένες ακτινίδες (αριθμοί οξείδωσης +3, +4) συγκαθιζάνουν με μικρές ποσότητες $\text{Fe}(\text{OH})_3$, η ποσοτική συγκαθίζηση των οξειδωμένων ακτινιδών απαιτεί τουλάχιστον 10mg/L Fe^{+3} [115]. Το σιδηρούχο ίζημα που δημιουργείται, κατεργάζεται στη συνέχεια με ανόργανα οξέα. Συχνά πραγματοποιείται και δεύτερο στάδιο συγκαθιζήσης με υδροξείδια του σιδήρου για επιπλέον προσυγκέντρωση των ραδιονουκλιδίων.

Οι φθοριούχες λανθανίδες είναι πολύ εκλεκτικές στην συγκαθίζηση ακτινιδών που έχουν αριθμό οξείδωσης +3 και +4 [124] ενώ δεν συγκαθιζάνουν με ακτινίδες που έχουν αριθμό οξείδωσης +5 και +6 [121]. Τα φθοριούχα ιζήματα μπορούν να διαλυθούν εύκολα με βορικά σύμπλοκα.

Η συγκαθίζηση με τη χρήση οξαλικών και φωσφορικών αλάτων των αλκαλικών γαιών και συγκεκριμένα του ασβεστίου χρησιμοποιούνται ευρέως ειδικά όταν απαιτείται

ταυτόχρονη ανάλυση στροντίου (Sr) και ακτινιδών, δεδομένου ότι έχουν την ικανότητα δέσμευσης τόσο του στροντίου όσο και των ακτινιδών. Με την προσθήκη περίπου 100mg Ca^{+2} και 5mL συμπυκνωμένου διαλύματος φωσφορικού οξέος το στρόντιο και οι ακτινίδες μπορούν να ανακτηθούν σχεδόν ποσοτικά όταν το pH είναι σε τιμή 8. Η συγκαθίζηση με οξαλικά χρησιμοποιείται συχνά για την απομάκρυνση ιόντων που παρεμποδίζουν την ανάλυση όπως K^{+} και Fe^{+3} . Το ασβέστιο χρησιμοποιείται επίσης σε τεχνικές συγκαθίζησης σε δείγματα θαλάσσιων υδάτων λόγω του ότι καθιζάνει υπό την μορφή ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) όταν το pH αυξάνεται σε τιμή 10. Συνδυασμός CaCO_3 και $\text{Mg}(\text{OH})_2$ έχει επίσης χρησιμοποιηθεί. Σε γενικές γραμμές η συγκαθίζηση με ανθρακικά άλατα είναι αποδοτική για αναλύσεις στροντίου και ακτινιδών. Αυτό που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι ότι ο μετέπειτα διαχωρισμός των ραδιονουκλιδίων θα πρέπει να μην επηρεάζεται από μεγάλες ποσότητες στροντίου και ασβεστίου, δεδομένου ότι το θαλάσσιο νερό περιέχει αντίστοιχα 8 mg/L Sr and 400 mg/L Ca [121].

Το θειικό βάριο είναι μία ένωση που επίσης χρησιμοποιείται σαν φορέας συγκαθίζησης σε αναλύσεις που εξετάζονται τρισθενείς και τετρασθενείς ακτινίδες. Μπορεί εύκολα να διαλυθεί με αιθυλεν-διαμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) ή με υπερχλωρικό οξύ HClO_4 . Η χρήση EDTA είναι σημαντική σε δείγματα που περιέχουν Ca, Mg, και Al τα οποία δημιουργούν ισχυρά σύμπλοκα και μπορούν να διαχωριστούν από τις ακτινίδες με συγκαθίζηση υδροξειδίου λανθανιδών [118].

Το MnO_2 χρησιμοποιείται για την προσυγκέντρωση ακτινιδών από δείγματα με μεγάλο ή και μικρότερο όγκο [125, 126]. Έχει χρησιμοποιηθεί σε μεθόδους συνδυαστικά με υπερμαγγανικό κάλιο KMnO_4 και χλωριούχο μαγγάνιο MnCl_2 και συγκαθιζάνει σε pH 8-9 με διάφορες ακτινίδες [127]. Το MnO_2 μπορεί εύκολα να διαλυθεί έπειτα από κατεργασία του με νιτρικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου H_2O_2 .

Ομοίως με το ουράνιο και τις άλλες ακτινίδες, το πολώνιο συγκαθιζάνει με υδροξείδια του σιδήρου [128] και με MnO_2 [129]. Η χρήση του MnO_2 έγινε ιδιαίτερα σε δείγματα αυξημένης αλατότητας [130]. Ο σίδηρος φαίνεται να παρεμποδίζει τα στάδια διαχωρισμού και εναπόθεσης στην ανάλυση πολωνίου, με αποτέλεσμα εάν χρησιμοποιείται τεχνική συγκαθίζησης με υδροξείδια του σιδήρου να απαιτείται ένα στάδιο έκπλυσης (rinsing) του σιδήρου στην χημική διαδικασία [118]. Το πολώνιο συγκαθιζάνει επίσης με BiPO_4 [131] ενώ για τον μόλυβδο έχει αναφερθεί συγκαθίζηση με $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [132].

3.2.3.2. ΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ

Ως μέθοδος προσυγκέντρωσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η μεμβρανική συμπλοκοποίηση (membrane complexation), η οποία ήταν και από τα κύρια πειραματικά αντικείμενα της παρούσας διατριβής και αναπτύχθηκε σαν μέθοδος δέσμευσης-προσυγκέντρωσης ουρανίου. Η μέθοδος έχει εφαρμοστεί επιτυχώς στην δέσμευση σταθερών ισοτόπων βαρέων μετάλλων [133, 134], ενώ στην παρούσα μελέτη εφαρμόστηκε σε ραδιενεργά ισότοπα ουρανίου. Πρόκειται για υγρές οργανικές ενώσεις με ιδιότητες ιονανταλλαγής, οι οποίες είναι σταθεροποιημένες ενάντια στο εξωτερικό διάλυμα σε μια πολυμερή μεμβράνη.

Για την παρασκευή τους, οι υγρές μεμβράνες στηρίζονται στην προσθήκη πλαστικοποιητή (plasticizer) σε μια πολυμερή μήτρα, την προσθήκη ιονανταλλάκτη και ιονοφόρου. Η πολυμερής μήτρα λειτουργεί κυρίως ως υποστηρικτικό μέσο για την μεμβράνη, παρόλα αυτά έχει βρεθεί ότι επηρεάζει διάφορες από τις ιδιότητες της μεμβράνης όπως η πολικότητά της. Υπάρχουν διάφοροι τύποι μεμβρανών αναλόγως της προσθήκης πολυμερούς, όπως οι PVC (polyvinyl chloride), οι EVA (Ethylene-vinyl acetate), και οι μεμβράνες CTA (Cellulose triacetate).

Ο πλαστικοποιητής προστίθεται ώστε να εξασφαλιστεί η κινητικότητα του ιονοφόρου, ενώ παράλληλα καθορίζει την πολικότητα και προσδίδει τις επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης. Ο πλαστικοποιητής πρέπει να είναι συμβατός με το πολυμερές ώστε να σχηματιστεί μία ομογενής φάση ενώ επηρεάζει και την εκλεκτικότητα των μεμβρανών απέναντι σε κάποια ιόντα, όπως επίσης και τα όρια ανίχνευσης (detection limits) των μετρήσεων σε περίπτωση αλλαγής της πολικότητάς του. Οι περισσότεροι πλαστικοποιητές είναι εστέρες του φθαλικού οξέος, λόγω του ότι το υψηλό μοριακό τους βάρος τους προσδίδει μικρή πτητικότητα και είναι ελάχιστα διαλυτοί στο νερό και τους υδρογονάνθρακες. Τα μόρια αυτά επηρεάζουν τόσο την εκλεκτικότητα όσο και τα όρια ανίχνευσης των μεμβρανών.

Στην παρασκευή των μεμβρανών τέλος συμμετέχουν και ιονανταλλακτικές ενώσεις που έχουν την ιδιότητα μεταφοράς ενός αντιδρώντος σε ένα ετερογενές σύστημα από την μία φάση στην άλλη ώστε να πραγματοποιείται η επιθυμητή αντίδραση. Οι ιονανταλλακτικές ενώσεις είναι διαλυτές στην υδατική και αδιάλυτες στην οργανική φάση. Ως ανιονανταλλακτικές ενώσεις χρησιμοποιούνται αμμωνιακά τεταρτοταγή άλατα όπως το alíquat-336 ενώ για την μεταφορά κατιόντων χρησιμοποιούνται αιθέρες.

Η εκλεκτικότητα των ιονικών μεμβρανών είναι πολύ υψηλή. Έχουν ως κύριο συστατικό ένα φορτισμένο ή αφόρτιστο σύμπλοκο το οποίο έχει την ικανότητα πρόσδεσης ιόντων αντίστροφα μεταφέροντας τα μέσω της οργανικής μεμβράνης. Το σύμπλοκο αυτό λέγεται ιονοφόρο ή ιονομεταφορέας. Το ιονοφόρο βρίσκεται συνήθως σε ποσοστό 1% και παίζει σπουδαίο ρόλο όσον αφορά την εκλεκτικότητα των μεμβρανών. Λειτουργούν ως αισθητήρες αναγνώρισης ιόντων. Η υψηλή εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν οφείλεται στην παρουσία σχισμών και κοιλοτήτων στο μόριό τους .

Τα κύρια ωφέλιμα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχει μια συμπλοκοποιητική μεμβράνη είναι η υψηλή εκλεκτικότητα προς το επιθυμητό ιόν, ο ωφέλιμος χρόνος ζωής του αισθητήρα, η σταθερότητα και ο χρόνος απόκρισης. Η εκλεκτικότητα της μεμβράνης όπως αναφέρθηκε επηρεάζεται μεν κυρίως από το είδος του ιονοφόρου-συμπλοκοποιητή, αλλά σε ένα ποσοστό και από τα υπόλοιπα συστατικά της. Ο χρόνος ζωής και η σταθερότητα καθορίζεται από την μοριακή σταθερότητα των συστατικών της μεμβράνης και την εν γένει λειτουργία της σε συνεχείς εφαρμογές. Θα πρέπει τέλος να αναφερθεί ότι κάθε μεμβράνη παρουσιάζει ένα χαμηλότερο και ένα ψηλότερο όριο αντίδρασης, για τις περισσότερες εκ των οποίων τα όρια αυτά κυμαίνονται μεταξύ 10^{-5} έως 10^{-6} M.

Η λειτουργία των εκλεκτικών μεμβρανών επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, η ιονική ισχύς, η θερμοκρασία, η πίεση και το φως. Λόγω της εξάρτησης από το pH, για κάθε μεμβράνη καθορίζεται μια περιοχή λειτουργίας η οποία είναι κοντά στην ουδέτερη ζώνη. Μεταβολή της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή του δυναμικού της μεμβράνης. [135].

3.2.4. ΔΙΑΛΥΣΗ

Έπειτα από την διαδικασία της προσυγκέντρωσης των δειγμάτων, ο αναλυτής καλείται να επεξεργαστεί χημικά το υπόλειμμα που προέκυψε ώστε να μπορούν τα ραδιονουκλίδια να απομονωθούν με αποδοτικό τρόπο στο επόμενο στάδιο ανάλυσης. Ουσιαστικά ο αναλυτής καλείται να εφαρμόσει τεχνικές διάλυσης (dissolution), ώστε να απομακρυνθούν τυχόν παρεμποδιστικές ενώσεις που επηρεάζουν αρνητικά την ανάλυση και την αποδοτικότητα της διαδικασίας. Οι διαδικασίες διάλυσης των υπολειμμάτων προσυγκέντρωσης περιλαμβάνουν σε γενικές γραμμές κατεργασία με ανόργανα οξέα (leaching), πέψη των υπολειμμάτων με ανόργανα οξέα σε υψηλές θερμοκρασίες ή αλλιώς υγρή καύση (wet ashing), πέψη με ανόργανα οξέα σε συνδυασμό με την χρήση μικροκυμάτων (σχ.29) (microwave digestion),

καταστροφή της οργανικής ύλης που παρεμποδίζει την ανάλυση με αποτέφρωση (dry ashing).

Η διάλυση με ανόργανα οξέα δεν απαιτεί ιδιαίτερο εξοπλισμό, μπορεί να εφαρμοστεί επί τόπου στις φιάλες ή τα ποτήρια ζέσεως που υπάρχει το υπόλειμμα. Στην περίπτωση που απαιτείται υγρή καύση, το εργαστήριο πρέπει να είναι εξοπλισμένο τουλάχιστον με κεραμικές κάψες ώστε η καύση να γίνει σε θερμαινόμενο αναδευτήρα είτε με κάποιο κλειστό σύστημα όπως είναι το σύστημα υγρής καύσης με μικροκύματα το οποίο εφαρμόζεται πάγια πλέον στην ραδιοχημεία [136]. Ορισμένα συστήματα έχουν την δυνατότητα αύξησης της πίεσης με αποτέλεσμα σε συνδυασμό με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας να επιτυγχάνεται γρηγορότερα η καύση [118].



Σχήμα 29. Σύστημα πέψης με μικροκύματα.

Η ξηρή καύση είναι συνήθως συνεπακόλουθη της υγρής καύσης ώστε να καταστραφεί οποιαδήποτε εναπομένουσα οργανική ένωση η οποία παρεμποδίζει την ανάλυση. Απαιτείται σύστημα αποτέφρωσης (σχ.30).

Ο αποτεφρωτήρας είναι προτιμότερο να βρίσκεται ενσωματωμένος σε απαγωγό ώστε να προστατεύεται ο αναλυτής από αέρια προϊόντα καύσης αλλά και το εργαστήριο λόγω του ότι αναπτύσσονται θερμοκρασίες περί των 450-600 °C και πολλές φορές υψηλότερες. Ο χρόνος καύσης εξαρτάται από την μέθοδο, η δε θερμοκρασία επιλέγεται με βάση το σημείο τήξης του εξεταζόμενο ραδιονουκλιδίου. Λόγω της πτητικότητας του πολωνίου, στην ανάλυσή του δεν χρησιμοποιείται ξηρή καύση.



Σχήμα 30. Εργαστηριακός αποτεφρωτήρας.

3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΡΑΔΙΟΝΟΥΚΛΙΔΙΩΝ

Το επόμενο στάδιο στην ραδιοχημική ανάλυση είναι ο διαχωρισμός (separation) των ραδιονουκλιδίων που μελετώνται από άλλα ραδιονουκλίδια που δεν ενδιαφέρουν και πιθανόν με την παραμονή τους να δημιουργούν παρεμποδίσεις. Ταυτόχρονα γίνεται απομόνωση των ραδιονουκλιδίων που σε τελικό στάδιο θα σταθεροποιηθούν και τελικά θα μετρηθούν στο ανιχνευτικό σύστημα. Οι πιο διαδεδομένοι τρόποι διαχωρισμού στη ραδιοχημεία είναι η ιονανταλλαγή (Ion Exchange), η εκχύλιση μεταξύ υγρών φάσεων (Liquid-Liquid extraction/ LLE ή Solvent Extraction) και η εκχυλιστική χρωματογραφία (Extraction Chromatography/ EC).

3.3.1. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΙΟΝΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

Η ιονανταλλαγή είναι μια διαδικασία που εφαρμόζεται κατά κόρον στα ραδιοχημικά εργαστήρια. Στηρίζεται στην αμφίδρομη ανταλλαγή ιόντων μεταξύ μιας εξωτερικής υγρής ή αλλιώς κινητής φάσης και ιοντικών θέσεων μιας στερεής αδιάλυτης ή αλλιώς στατικής φάσης, η οποία είναι ο ιονανταλλάκτης. Η πιο συχνή μορφή ιονανταλλακτών που χρησιμοποιούνται στα ραδιοχημικά εργαστήρια είναι οι ιονανταλλακτικές ρητίνες οι οποίες

είναι υψιμοριακές πολυμερείς οργανικές ενώσεις, συνήθως προϊόντα συμπολυμερισμού στυρολίου-διβινυλοβενζολίου. Είναι ενώσεις αδιάλυτες στο νερό και σε συνήθεις οργανικούς διαλύτες (σχ.31) [137].



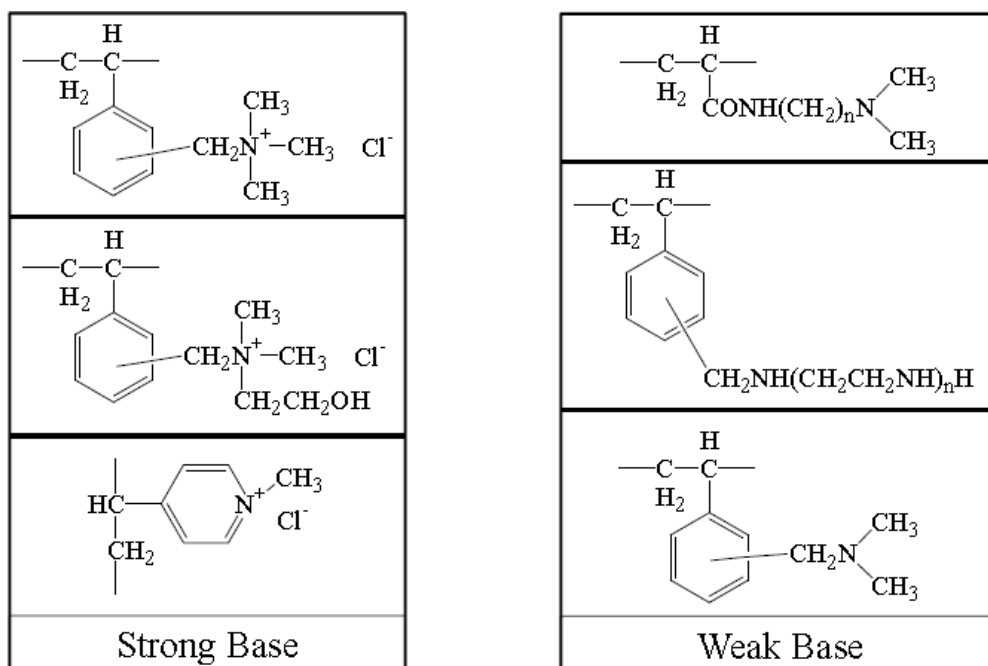
Σχήμα 31. Μακροσκοπική απεικόνιση ιονανταλλακτικής ρητίνης.

Οι ρητίνες αυτές περιέχουν δραστικές ομάδες μέσω των οποίων γίνεται η ανταλλαγή ιόντων. Ιονίζονται προς ιόντα μόνιμα προσκολλημένα στην αλυσίδα του πολυμερούς και προς αντισταθμιστικά ιόντα (counter ions) στην υγρή φάση που μπορούν να ανταλλάγουν αντιστρεπτά με ιόντα ομώνυμου φορτίου [137]. Αναλόγως του είδους των ιόντων που διαχωρίζουν, διακρίνονται σε ανιονανταλλακτικές και κατιονανταλλακτικές ενώ αναλόγως της ισχύος των δραστικών ομάδων σε ισχυρώς/ασθενώς όξινες ή ισχυρώς/ασθενώς βασικές.

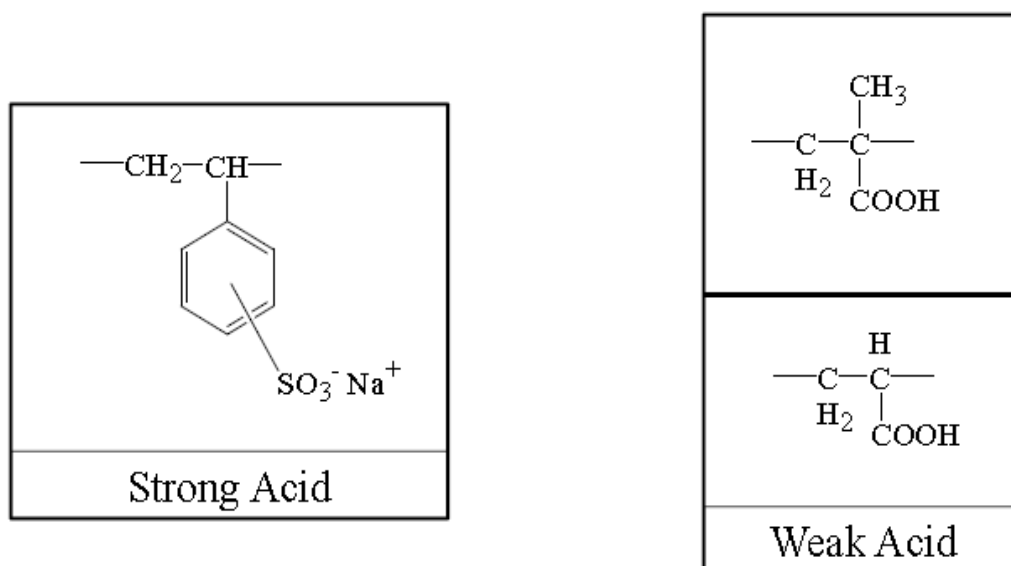
Οι ανιονανταλλακτικές ρητίνες περιέχουν βασικές δραστικές ομάδες αμινών (σχ.32), θετικά φορτισμένες και ανταλλάσσουν ανιόντα με τα ανιόντα της κινητής φάσης. Ισχυροί βασικοί ανιονανταλλάκτες που περιέχουν τεταρτοταγής αμίνες μπορούν να κατακρατήσουν τετρασθενείς και εξασθενείς ακτινίδες από διαλύματα νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος. Η κατακράτηση είναι ισχυρή διότι σε τέτοια διαλύματα μόνο ελάχιστα άλλα ιόντα -όπως ο σίδηρος σε υδροχλωρικό οξύ- μπορούν να δημιουργήσουν ισχυρά ανιονικά σύμπλοκα [118, 137]. Οι κατιονανταλλακτικές ρητίνες αντίθετα είναι όξινες, αρνητικά φορτισμένες (σχ.33) και ανταλλάσσουν κατιόντα με την κινητή φάση [118, 137].

Πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα της ιονανταλλαγής είναι καταρχήν το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης, λόγω του ότι καθορίζει την ταχύτητα της ανταλλαγής των ιόντων. Το μέγεθος των κόκκων πρέπει να είναι αρκετά μικρό ώστε η επιφάνεια επαφής (ειδική επιφάνεια) να είναι αρκετά μεγάλη και περισσότερες δραστικές ομάδες να είναι διαθέσιμες για ανταλλαγή ιόντων, αλλά όχι υπερβολικά μικρό διότι η ταχύτητα ροής της κινητής φάσης θα μειωθεί πάρα πολύ, κάτι το οποίο επηρεάζει αρνητικά την διαδικασία. Το μέγεθος των κόκκων των ρητινών εκφράζεται σε μονάδες mesh. Η αρχή

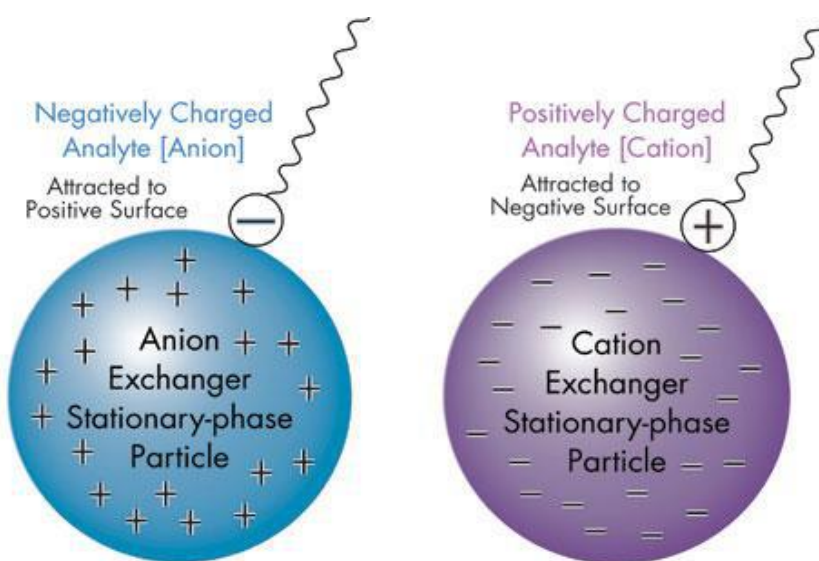
της ανταλλαγής ιόντων σε γενίκευση παρουσιάζεται στο σχήμα 34, ενώ στον πίνακα 10 παρατίθενται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες ανταλλαγής ιόντων.



Σχήμα 32. Δραστικές ομάδες ανιονανταλλακτικών ρητινών [138].



Σχήμα 33. Δραστικές ομάδες κατιονανταλλακτικών ρητινών [138].



Σχήμα 34. Αρχή και τύποι ιοανανταλλαγής [138].

Επιπλέον, σημαντικός παράγοντας είναι και οι διακλαδώσεις που υφίστανται στο μόριο της ρητίνης. Ο αριθμός των διακλαδώσεων αναφέρεται στο ποσοστό διβινιλοβενζολίου που περιέχει, παίζει δε σημαίνοντα ρόλο στην λειτουργία της ρητίνης λόγω του ότι κατά την αύξησή του συμβαίνει αύξηση της συνεκτικότητας και της ανταλλακτικής χωρητικότητας. Κατά την μείωσή του αντίθετα συμβαίνει μείωση της διόγκωσης, του πορώδους, της ταχύτητας ροής και εν τέλει της ταχύτητας ιοανανταλλαγής. Όσο συνεκτικότερη (υψηλός αριθμός διακλαδώσεων) είναι η ρητίνη, τόσο δυσκολότερα γίνεται η ιοανανταλλαγή.

Η τεχνική που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο κατά κύριο λόγο για την ιοανανταλλαγή είναι η τεχνική της χρωματογραφίας με την χρήση ειδικών κάθετων στηλών. Η ρητίνη η οποία αποτελεί στην σταθερή φάση (stationary phase) στην διαδικασία προστίθεται σε γυάλινη ή πλαστική κάθετη στήλη μέσω υγροποίησής της με το διάλυμα ενεργοποίησης (precondition solution) (σχ.35) . Όταν σταθεροποιηθεί η ρητίνη, η διαδικασία ξεκινάει με την προσθήκη ποσότητας διαλύματος ενεργοποίησης το οποίο είναι κατά κανόνα κάποιο ανόργανο οξύ, ανάλογα με την μέθοδο που πραγματοποιείται [138, 139]. Το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος καθορίζεται από την μέθοδο και το είδος της ρητίνης, πρόκειται δε ουσιαστικά όπως υποδηλώνει και η ονομασία του για διάλυμα που φορτίζοντας την ρητίνη κατάλληλα την ενεργοποιεί για να ξεκινήσει την ανταλλαγή ιόντων. Όταν ολοκληρωθεί η ενεργοποίηση της ρητίνης προστίθεται η ένωση (analyte) που περιέχει τα ραδιονουκλίδια που θα αναλυθούν, με άλλα λόγια το διαλυμένο υπόλειμμα που προέκυψε από το τέλος των διαδικασιών διάλυσης του προηγούμενου σταδίου ανάλυσης. Στην

συνέχεια ακολουθούν ένα ή περισσότερα στάδια έκπλυσης της στήλης με τα κατάλληλα αντιδραστήρια ώστε να απομακρυνθούν ραδιονουκλίδια και γενικά ιόντα που είναι παρεμποδιστικά. Το τελευταίο στάδιο της χρωματογραφίας είναι η έκλυση (elution) του ραδιονουκλιδίου/ων που ενδιαφέρει, προσθέτοντας το κατάλληλο κάθε φορά αντιδραστήριο. Κάθε αντιδραστήριο που προστίθεται, από την ενεργοποίηση της ρητίνης έως και την τελική έκλυση αποτελεί την κινητή φάση (mobile phase) της διαδικασίας της χρωματογραφίας.

Πίνακας 10. Ιονανταλλακτικές ρητίνες [138].

	Chemical	Usual form			Thermal
Resin type	constitution	as purchased	Trade names	Selectivity	Stability
Strongly acidic Cation exchanger	Sulfonic acid groups attached to styrene and divinylbenzene copolymer	Aryl-SO ₃ -H ⁺	Amberlite IR-120 Dowex 50W	Ag ⁺ >Rb ⁺ >Cs ⁺ K ⁺ >NH ₄ ⁺ Na ⁺ >H ⁺ >Li ⁺ Zn ²⁺ >Cu ²⁺ >Ni ²⁺ Co ²⁺	Good up to 150 ⁰ C
Weakly acidic Cation exchanger	Carboxylic acid groups attached to acrylic and divinylbenzene copolymer	R-COO-Na ⁺	Amberlite IRC-50	H ⁺ >Ag ⁺ >K ⁺ Na ⁺ >Li ⁺ H ⁺ >Fe ⁺² >Ba ⁺² Sr ⁺² >Ca ⁺² >Mg ⁺²	Good up to 100 ⁰ C
Strongly basic Anion exchanger	Quaternary ammonium groups attached to styrene and divinylbenzene copolymer	Aryl-CH ₂ N(CH ₃) ₃ ⁺ Cl ⁻	Amberlite IRA-400 Dowex 1	I ⁻ >Phenolate>HSO ₄ ⁻ ClO ₃ ⁻ >NO ₃ ⁻ >Br ⁻ CN ⁻ >HSO ₃ ⁻ >NO ₂ ⁻ Cl ⁻ >HCO ₃ ⁻ >IO ₃ ⁻ HCOO ⁻ >acetate ⁻ OH ⁻ >F ⁻	OH ⁻ form fair up to 50 ⁰ C Cl ⁻ and other forms good up to 150 ⁰
Weakly basic anion exchanger	Polyalkylamine groups attached to styrene and divinylbenzene copolymer	Aryl-NH(R) ₂ ⁺ Cl ⁻	Amberlite IR-45 Dowex 3	Aryl-SO ₃ H>Citric> CrO ₃ >H ₂ SO ₄ > tartaric>oxalic> H ₃ PO ₄ >H ₃ AsO ₄ > HNO ₃ >HI>HBr> HCl>HF>HCO ₂ H> CH ₃ CO ₂ H>H ₂ CO ₃	Extensive information not available tentatively limited to 65 ⁰ C

Το επιθυμητό έκλουσμα (eluate) παραλαμβάνεται, εξατμίζεται μέχρι ξηρού και είναι έτοιμο για το επόμενο στάδιο ανάλυσης, την προετοιμασία πρότυπης πηγής, το οποίο θα αναπτυχθεί λεπτομερώς σε επόμενες παραγράφους. Στην τεχνική που περιγράφηκε είναι σημαντικό να μην διαταράσσεται ει δυνατόν η επιφάνεια της ρητίνης όταν γίνεται η προσθήκη της ένωσης και των διαλυμάτων έκπλυσης και έκλουσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί όταν η στήλη δεν αφήνεται να στεγνώσει εντελώς πριν την προσθήκη κάποιου αντιδραστηρίου και το επόμενο διάλυμα προστίθεται στο σημείο που ο μηνίσκος που δημιουργείται λίγο πριν την πάροδο του προηγούμενου διαλύματος έρθει σε επαφή με την επιφάνειά της ρητίνης.

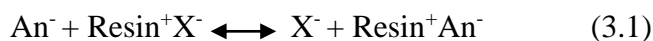


Σχήμα 35. Υάλινες στήλες ιονανταλλαγής.

Η γεωμετρία των στηλών που χρησιμοποιούνται (διάμετρος, ύψος, όγκος) είναι σημαντική στη διαδικασία όπως επίσης και η ταχύτητα (ρυθμός) ροής των στηλών. Η ταχύτητα ροής των διαλυμάτων έκπλυσης διαφέρει συνήθως από αυτήν της έκλουσης. Η γεωμετρία όπως και η ταχύτητα ροής καθορίζονται από τις προδιαγραφές που θέτει η κάθε μέθοδος για την αποδοτικότητά της και τον επιθυμητό διαχωρισμό.

Η εκλεκτικότητα (selectivity), είναι μία έννοια που περιγράφει την ξεκάθαρη συγγένεια (affinity) ή “προτίμηση” που παρουσιάζει μια ρητίνη για κάποιο ή κάποια συγκεκριμένα ιόντα σε σχέση με κάποια άλλα. Η εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν οι ρητίνες είναι ίση με την σταθερά ισορροπίας στην αντίδραση ανταλλαγής ιόντων, ήτοι:

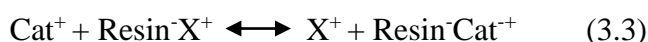
Έστω η αντίδραση ανταλλαγής ανιόντος:



Η εκλεκτικότητα της ανιονικής ρητίνης ισούται με την σταθερά ισορροπίας:

$$K = \frac{[\text{X}^-][\text{Resin}^+\text{An}^-]}{[\text{An}^-][\text{Resin}^+\text{X}^-]} \quad (3.2)$$

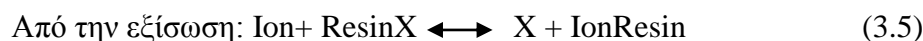
Τα αντίστοιχα ισχύουν σε μια αντίδραση ανταλλαγής κατιόντος:



$$K = \frac{[\text{X}^+][\text{Resin}^-\text{Cat}^+]}{[\text{Cat}^+][\text{Resin}^-\text{X}^+]} \quad (3.4)$$

Η χωρητικότητα (capacity) ή ανταλλακτική χωρητικότητα (exchange capacity) ή ικανότητα συγκράτησης, αναφέρεται στον ποσότητα ιόντων εκφρασμένα σε γραμμοϊσοδύναμα που μπορεί να ανταλλάξει μία ρητίνη ανά μονάδα ξηρής ή υγρής (διογκούμενης με υγρό) της μάζας.

Μία επιπλέον έννοια που πρέπει να αναφερθεί είναι ο συντελεστής κατανομής (distribution coefficient) K_D ο οποίος εκφράζει το ποσοστό κατακράτησης του ιόντος στην ρητίνη προς την αντίστοιχη παρουσία του στο διάλυμα.

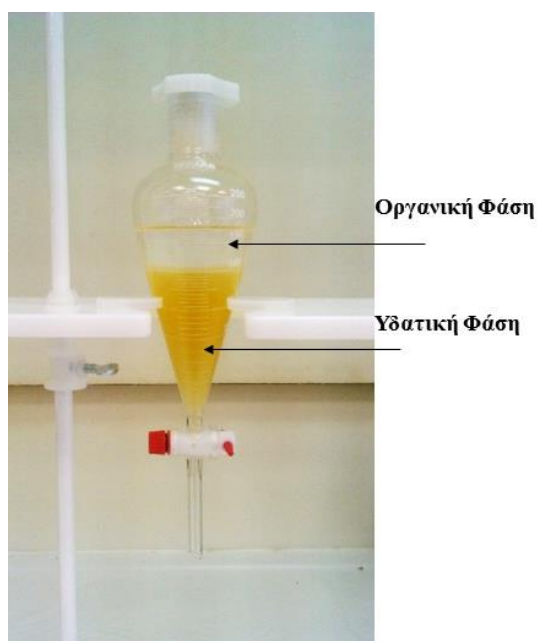


$$\text{Προκύπτει ότι: } K_D = \frac{\text{IonResin}}{\text{Ion}} \quad (3.6)$$

Η διαδικασία της ανταλλαγής ιόντων για τον διαχωρισμό ραδιονουκλιδίων παρουσιάζει διάφορα πλεονεκτήματα όπως το χαμηλό κόστος, η αποδοτικότητα και η ευκολία της διαχείρισης της μεθόδου δεδομένου ότι οι τεχνικές χρωματογραφίας (κατανομή ενός στοιχείου ή ένωσης μεταξύ μιας κινητής και μιας σταθερής φάσης) είναι εύκολο να πραγματοποιηθούν. Παρόλα αυτά, όπως όλες οι διαδικασίες στη χημεία έχει και μειονεκτήματα όπως το ότι είναι χρονοβόρες και το ότι είναι ευπαθείς σε παρεμποδιστικές ενώσεις [138].

3.3.2. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΦΑΣΕΩΝ

Η εκχύλιση μεταξύ υγρών φάσεων είναι μία πολύ συνηθισμένη χημική τεχνική για τον διαχωρισμό ενώσεων που παρουσιάζουν διαφορετική διαλυτότητα ανάμεσα σε μία υδατική και μία οργανική φάση διαλυτών οι οποίες δεν αναμιγνύονται. Η διαδικασία λαμβάνει χώρα με την χρήση διαχωριστικών χοανών όπως φαίνεται στο σχήμα 36. Στις ραδιοχημικές αναλύσεις χρησιμοποιείται αρκετές δεκαετίες πλέον για τον προσδιορισμό ραδιονουκλιδίων συμπεριλαμβανομένων μεταξύ άλλων του ουρανίου και του πολωνίου [140, 141].



Σχήμα 36. Διαδικασία εκχύλισης υγρού-υγρού.

Στην ραδιοχημεία διακρίνονται τρία είδη εκχυλιστών (extractants) σε υγρή μορφή [118, 137]:

- 1) Ουδέτεροι εκχυλιστές που δημιουργούν ουδέτερα σύμπλοκα με τα ιόντα των ακτινιδών.
- 2) Θετικά φορτισμένες οργανικές αμίνες που δημιουργούν σύμπλοκα με ανιόντα μέσω δυνάμεων Coulomb. Πρόκειται για αλκυλιομένες ή αρωματικές μακρομοριακές αμίνες ή για πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τεταρτοταγείς αμίνες που σχηματίζουν οργανικά κατιόντα με το υδρογόνο.
- 3) Όξινοι εκχυλιστές που δημιουργούν χηλικά σύμπλοκα (chelates) με κατιόντα ακτινιδών αντικαθιστώντας το H^+ στην οργανική ένωση. Τα χηλικά σύμπλοκα χρησιμοποιούνται σε διαλύματα χαμηλής οξύτητας επειδή τα ιόντα H^+ είναι ανταγωνιστικά των κατιόντων των δραστικών ομάδων, σε αντιστοιχία με την ανταλλαγή κατιόντων.

Ενδεικτικά αναφέρονται ορισμένοι διαλύτες-εκχυλιστές που χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό ακτινιδών: tri-butyl phosphate (TBP), tenoyl-tri-fluor acetone (TTA), 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (PMBP), t-octylphosphine oxide (TOPO), bis-2-ethylhexyl-phosphoric acid (HDEHP), octyl-phenyl-N,N-di-i-butylcarbamoyl-methylphosphine oxide (CMPO), trioctyl-amine (TOA), N,N,N',N'-tetradecyl-3-oxapentanediamide (TODGA) and N,N,N',N'-tetradecyl-3-oxapentanediamide (TDDGA) [118].

Για το πολώνιο αντίστοιχα έχουν αναφερθεί: tri-butyl phosphate (TBP), EDTA, diethyldithiocarbamate (DDTC), t-octylphosphine oxide (TOPO) tri-isooctylamine (TIOA) in xylene solution, APDC in MIBK, Aliquot 336, trilaurylamine (TLA) into xylenes [118].

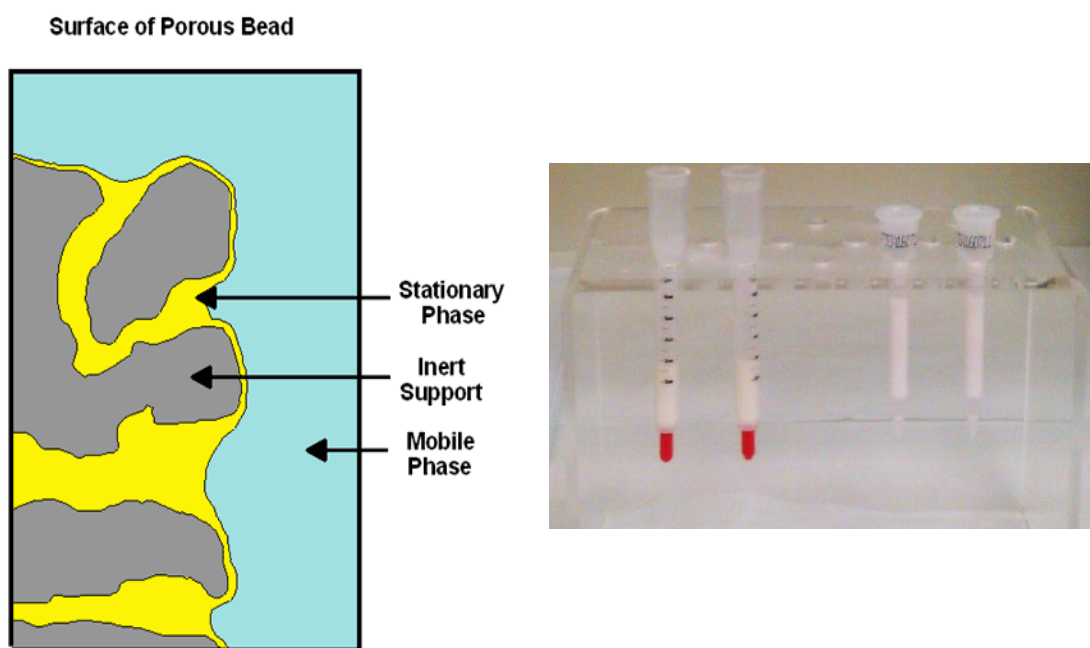
3.3.3. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΜΕ ΕΚΧΥΛΙΣΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η εκχυλιστική χρωματογραφία είναι μία τεχνική που εφαρμόζεται στα ραδιοχημικά εργαστήρια ευρέως [142, 143] διότι παρουσιάζει το κύριο πλεονέκτημα ότι συνδυάζει την εκλεκτικότητα της κλασικής εκχύλισης μεταξύ υγρών και την ευκολία που προσφέρει η χρωματογραφία με την χρήση της τεχνικής της στήλης όπως όμοια περιγράφηκε και για την ιονανταλλαγή. Στην μέθοδο EC δραστικοί οργανικοί υγροί εκχυλιστές σταθεροποιούνται/προσκολλώνται επάνω σε αδρανές και πορώδες στερεό υποστηρικτικό υλικό (inert support material), ενώ γίνεται χρήση κάθετων χρωματογραφικών στηλών όπως και στην μέθοδο ανταλλαγής ιόντων (σχ.37).

Το αδρανές υποστηρικτικό υλικό αποτελείται συνήθως από πορώδες πυρίτιο (porous silica) ή οργανικά πολυμερή. Το μέγεθος των κόκκων του (particles size) κυμαίνεται μεταξύ 50-150μm [121]. Το υλικό αυτό είναι αδρανές με την οργανική ύλη, με την κινητή φάση και με τα ραδιονουκλίδια που δεσμεύονται, παρουσιάζει δε υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλή ειδική επιφάνεια και οι κόκκοι του έχουν σφαιρικό σχήμα [144].

Οι οργανικοί εκχυλιστές που είναι σταθεροποιημένοι στην επιφάνεια του αδρανούς υλικού αποτελούν ουσιαστικά την σταθερή φάση του συστήματος όπου γίνεται η ανταλλαγή των ιόντων. Δεν αναμιγνύονται με την κινητή φάση, έχουν υψηλή εκλεκτικότητα και χωρητικότητα και παρουσιάζουν φυσική και μηχανική σταθερότητα. Για τον διαχωρισμό και την απομόνωση ραδιονουκλιδίων έχουν χρησιμοποιηθεί πολλοί όξινοι, βασικοί ή ουδέτεροι εκχυλιστές όπως: bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP), tri-nbutylphosphate (TBP), tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), octylphenyl-N,N-di-isobutyl carbamoylphosphine oxide

(CMPO), thenoyltrifluoroacetone (TTA), tri-n-octylamine (TNOA), tri-n-octylmethylammonium chloride (Aliquat-336) [121]. Στον πίνακα 11 παρατίθενται ορισμένες από τις πιο διαδεδομένες και χρησιμοποιούμενες εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες του οίκου Triskem International, ο οποίος έχει αναπτύξει σπουδαία τεχνογνωσία επί του αντικειμένου της EC, σε αντιστοιχία με τους εκχυλιστές που περιέχονται στην κάθε ρητίνη και την εφαρμογή τους ήτοι τα ραδιονουκλίδια που μπορούν να απομονωθούν από την εκάστοτε χρωματογραφική ρητίνη.



Σχήμα 37. Κόκκος ρητίνης EC [144] και στήλες που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 11. Ρητίνες EC του οίκου Triskem [144].

Ρητίνη	Εκχυλιστής	Εφαρμογή/Ανάλυση
UTEVA-Resin	DPPP	Uranium (VI)
TEVA-Resin	Aliquat 336	Actinides (IV)/Tc
TRU-Resin	CMPO	Actinides, Am
Sr-Resin	DTCH18C6/octanol	Strontium
Pb-Resin	DTCH18C6/isodecanol	Lead/Polonium
DGA-Resin	DGA	Actinides/Am/Ac

Η κινητή φάση είναι συνήθως διάλυμα οξέος όπως νιτρικό ή υδροχλωρικό αν και ορισμένες φορές χρησιμοποιούνται οξαλικό και υδροφθορικό οξύ για την αύξηση της εκλεκτικότητας ή την απομόνωση ισχυρά δεσμευμένων μεταλλικών ιόντων [144].

Η σχέση που συνδέει τον συντελεστή κατανομής (distribution ratio/ D) όπως αυτός υπολογίζεται σε ένα κλασσικό σύστημα εκχύλισης με τον συντελεστή χωρητικότητας k' είναι:

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} \quad (3.7)$$

Όπου V_s και V_m οι όγκοι σταθερής και κινητής φάσης αντίστοιχα.

Ο συντελεστής χωρητικότητας k' στην μέθοδο της EC εκφράζεται με τον αριθμό των ελεύθερων στηλών (όγκος που καταλαμβάνει η κινητή φάση στην στήλη) που απαιτούνται για την πλήρη έκλυση του ραδιονουκλιδίου που ενδιαφέρει στην ανάλυση. Ο αριθμός των ελεύθερων στηλών επομένως προκύπτει από την αναλογία του όγκου του αντιδραστηρίου που καταναλώθηκε συνολικά προς τον όγκο κινητής φάσης που μπορεί να δεχθεί η στήλη κάθε φορά. Στα EC συστήματα οι παράγοντες D και k' μπορούν να υπολογιστούν και από τον συντελεστή κατανομής βάρους (weight distribution ratio), D_w . Για τον υπολογισμό του D_w αρκεί να ζυγιστεί μια ποσότητα ρητίνης και στη συνέχεια να προστεθεί σε αυτήν ποσότητα υγρής ενώσεως που περιέχει ραδιονουκλίδια γνωστής ενεργότητας. Το σύστημα ρητίνης-υγρού αφήνεται να αλληλεπιδράσει για περίπου μία ώρα μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία μεταξύ τους. Από την φυγοκέντριση του συστήματος προκύπτει σαν στερεό υπόλειμμα η ρητίνη η οποία έχει απορροφήσει ποσότητα της υγρής ένωσης και ποσοστό της ενεργότητας της. Στην συνέχεια λαμβάνεται ένα δείγμα από το υπερκείμενο διάλυμα που είναι η νέα ένωση που προέκυψε από την φυγοκέντριση και από την διαφορά των ενεργοτήτων πριν και μετά την αλληλεπίδραση με την ρητίνη σε συνδυασμό με την μάζα της ρητίνης που είναι γνωστή προκύπτει ότι:

$$D_w = \frac{A_0 - A_s}{A_s} \frac{mL}{g} \quad (3.8)$$

Όπου $A_0 - A_s$ είναι η ποσότητα/ενεργότητα της ένωσης που απορροφήθηκε από μία γνωστή ποσότητα ρητίνης. Στις ρητίνες EC ο k' και ο D είναι ανάλογοι, με την αναλογία αυτή κατά προσέγγιση να είναι 0.5 [144].

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει η τεχνική της χρωματογραφίας EC είναι ποικίλα. Συγκεκριμένα, είναι απλή στην πραγματοποίησή της διότι όπως ήδη τονίστηκε οι τεχνικές χρωματογραφίας αυτού του τύπου εκτελούνται εύκολα. Επίσης η εκλεκτικότητα της μεθόδου είναι υψηλή και για διάφορα ραδιονουκλίδια είναι πιο αποδοτική από τα συστήματα LLE.

Επίσης, δεν απαιτούνται μεγάλοι όγκοι αντιδραστηρίων για την ανάλυση, η ανταλλαγή των ιόντων γίνεται γρήγορα, δεν παράγονται επικίνδυνα απορρίμματα και είναι οικονομική [118].

3.4. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΠΗΓΩΝ ΠΡΟΣ ΜΕΤΡΗΣΗ

Έπειτα από τον διαχωρισμό (και την απομόνωση), ακολουθεί η προετοιμασία των δοκιμίων τα οποία θα μετρηθούν ώστε να γίνει ο προσδιορισμός των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων. Στην μέτρηση με α -φασματοσκοπία η οποία χρησιμοποιήθηκε στην διατριβή και θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο, απαιτείται η δημιουργία πρότυπων πηγών πολύ λεπτών και ομογενοποιημένων επιφανειών ώστε να έχουμε βέλτιστη ενεργειακή διακριτικότητα (energy resolution) των φασμάτων. Η δημιουργία πολύ λεπτών επιφανειών των δοκιμίων είναι αναγκαία, διότι διαφορετικά τα σωματίδια α - λόγω αυτό-απορροφήσεων (self-absorptions) δεν θα είναι σε θέση να έρθουν σε επαφή με τον ανιχνευτή, ή ακόμα και εάν έρθουν η ενεργειακή διακριτικότητα η οποία εκφράζεται σαν ποιοτικός παράγοντας στην φασματοσκοπία με την έννοια του πλήρους εύρους του ημίσεως του μεγίστου ύψους της κορυφής (Full Width at Half Maximum/ FWHM) θα αυξηθεί λόγω του ότι η ενέργεια των α -σωματιδίων που προσκρούουν στον ανιχνευτή θα έχει μεταβληθεί σε σχέση με αυτήν που αναμένεται να ανιχνευθεί.

Είναι δεδομένο λοιπόν ότι εάν η πηγή δεν είναι άριστα προετοιμασμένη, το ανιχνευτικό σύστημα δεν θα μπορέσει να αποδώσει ένα καλά αναλυμένο φάσμα, όσο μεγάλες δυνατότητες και εάν έχει. Διαχρονικά έχουν αναφερθεί διάφορες τεχνικές προετοιμασίας πηγών για την α -φασματοσκοπία [145]. Θα αναλυθούν τρεις τεχνικές που στην εξέλιξη της ραδιοχημείας επικράτησαν λόγω των ποιοτικών πλεονεκτημάτων που προσφέρουν στην ανάλυση και αναφέρονται στην σταθεροποίηση των ραδιονουκλιδίων σε μεταλλικά πλακίδια ή την συγκράτησή τους από φίλτρα. Οι τεχνικές αυτές είναι η ηλεκτροεναπόθεση (electrodeposition) ή ηλεκτρόλυση, η αυθόρμητη εναπόθεση (spontaneous deposition) ή αυτό-εναπόθεση (self deposition) που αφορά κατ' αποκλειστικότητα την ανάλυση πολωνίου και η μικρο καθίζηση (micro precipitation) κατά την οποία γίνεται χρήση φίλτρων ως δοκιμίων πηγών αντί μεταλλικών πλακιδίων. Οι δύο πρώτες θα αναλυθούν εκτενέστερα δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

3.4.1. ΗΛΕΚΤΡΟΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Η ηλεκτροεναπόθεση ή ηλεκτρόλυση είναι τεχνική με βέλτιστα αποτελέσματα και ως εκ τούτου η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη στα ραδιοχημικά εργαστήρια. Στηρίζεται στην εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων σε μεταλλικά πλακίδια -κυρίως ανοξείδωτα ατσάλινα (stainless steel) [145]- έπειτα από την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα (electrodeposition solution), το οποίο περιέχει διαλυμένα/ο τα ραδιονουκλίδια/ο που αναλύονται. Επικρατούσα άποψη για την εναπόθεση με αυτόν τον τρόπο είναι ότι τα ραδιονουκλίδια εναποτίθενται υπό την μορφή υδροξειδίων στην επιφάνεια των πλακιδίων [146, 147]. Η οργανολογία της ηλεκτρόλυσης απαιτεί σε γενικές γραμμές ένα τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρόδια, την ηλεκτρολυτική συσκευή και πλακίδια εναπόθεσης (σχ.38). Η ηλεκτρολυτική συσκευή αποτελείται σε γενικές γραμμές από την κυψελίδα ηλεκτρόλυσης (electrodeposition cell), την μεταλλική άνοδο και τα πλακίδια εναπόθεσης ως καθόδους (σχ.39) [148, 149]. Άλλα εργαστήρια χρησιμοποιούν πιο σύνθετα συστήματα για την βελτιστοποίηση της μεθόδου (σχ.40) [150].



Σχήμα 38. Συνήθης διάταξη ηλεκτρόλυσης ραδιονουκλιδίων.

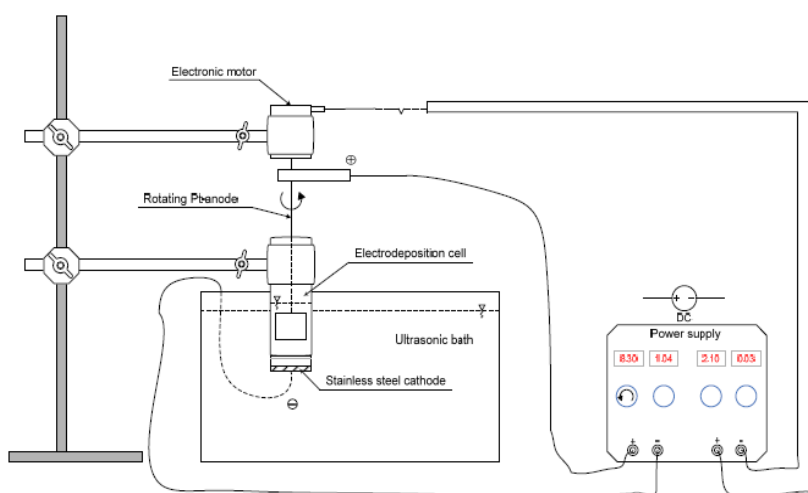
Η απόδοση της διαδικασίας επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, ο χρόνος εναπόθεσης, η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος (current), η θερμοκρασία, η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το σχήμα και η σύσταση της ανόδου, το υλικό της καθόδου, ο καθαρισμός της επιφάνειας του πλακιδίου εναπόθεσης, το πάχος και η

ομοιογένεια (homogeneity) της εναπόθεσης στο μεταλλικό πλακίδιο, η απόσταση ανόδου καθόδου, η ανάδευση, οι παρεμποδίσεις, το είδος της ηλεκτρολυτικής συσκευής .

Η ρύθμιση του pH στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι πολύ σημαντική καθώς βρέθηκε ότι τα ραδιονουκλίδια εναποτίθενται κατά την ηλεκτρόλυση σε περιοχή τιμών pH μεταξύ 2.0 και 3.0. Συγκεκριμένα το ουράνιο εναποτίθεται στην περιοχή 1.5-2.5. Σε $\text{pH} < 2$ το ουράνιο ενδέχεται να επαναδιαλυθεί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ενώ σε $\text{pH} > 4$ το ουράνιο έχει την τάση δημιουργίας υδροξυλικών συμπλόκων τα οποία περιορίζουν την εναπόθεσή του. Το πλουτώνιο και το αμερίκιο έδειξαν βέλτιστη εναπόθεση σε pH 2.2 ενώ τιμές pH άνω του 2.5 επηρέασαν αρνητικά την εναπόθεση θορίου λόγω δημιουργίας συμπλόκων του τελευταίου [150, 151, 152, 153].



Σχήμα 39. Ηλεκτρολυτική συσκευή.



Σχήμα 40. Οργανολογία ηλεκτρόλυσης κατά Jobbagy et.al. [150].

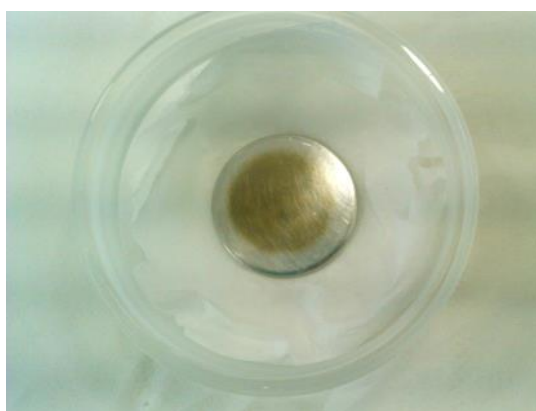
Η απόδοση της εναπόθεσης βρέθηκε να αυξάνει κατά την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης [154], ενώ η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος επηρεάζει αρνητικά την εναπόθεση διότι έχει επίπτωση στην σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Αυτό συμβαίνει είτε λόγω έντονου βρασμού του ηλεκτρολύτη από την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την συμπύκνωσή του, είτε λόγω δημιουργίας συσσωματωμάτων στην επιφάνεια της καθόδου που έχει αρνητική επίπτωση στην εναπόθεση [153, 155]. Η θερμοκρασία δε είναι ένας παράγοντας που πρέπει να ελέγχεται διότι κατά την αύξησή της έχει παρατηρηθεί ότι οι φυσαλίδες υδρογόνου που παράγονται κατά την ηλεκτρόλυση ενδέχεται να παρεμποδίσουν την εναπόθεση ουρανίου εάν η παραγωγή του αερίου είναι έντονη [150]. Η θερμοκρασία μπορεί και πρέπει να ρυθμίζεται εάν η ηλεκτρολυτική συσκευή βυθιστεί σε υδατόλουτρο [151].

Το είδος του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι ένας επιπλέον παράγοντας που έχει μελετηθεί. Δεδομένου ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ουσιαστικά παίζει τον ρόλο ρυθμιστικού διαλύματος για την εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων περιέχοντας ανόργανο οξύ με άλας του, πρέπει να έχει προστατευτικό ρόλο σε σχέση με τις πιθανές αλλαγές του pH κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης με ό,τι αυτές έχουν ως επακόλουθο για την εναπόθεση. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι ελαφρώς όξινα διαλύματα με άλατα ανόργανων οξέων όπως το νιτρικό και το θειικό αμμώνιο υπό την παρουσία νιτρικού και θειικού οξέος αντίστοιχα καθώς επίσης έχουν εφαρμοστεί και άλλοι ηλεκτρολύτες με ιδιαίτερη επιτυχία [149, 150].

Σπουδαίο ρόλο στην εναπόθεση παίζει επίσης και η χρησιμοποιούμενη μεταλλική άνοδος. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούνται μεταλλικές άνοδοι από λευκόχρυσο (Pt). Στις συνθήκες της ηλεκτρόλυσης ο λευκόχρυσος ενδέχεται να διαλυθεί λόγω της παρουσίας θειικού οξέος και εναποτεθεί στην κάθοδο δημιουργώντας παρεμποδίσεις στην διαδικασία. Ο ρυθμός διάβρωσης του λευκόχρυσου αυξάνεται με την αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος και της θερμοκρασίας επομένως θα πρέπει να υπάρχει μέριμνα για την διατήρηση αυτών των παραγόντων σε ιδανικά επίπεδα [150]. Η γεωμετρία της ανόδου παίζει σημαντικό ρόλο επίσης καθώς έχει βρεθεί ότι επηρεάζει άμεσα την ομοιογένεια της εναπόθεσης. Καλύτερη ομοιογένεια επιτυγχάνεται κατά την χρήση σπειροειδών και σε σχήμα πλέγματος ανόδων σε σχέση με ανόδους σε σχήμα ακίδας [156].

Ως κάθοδοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα μέταλλα [149], παρόλα αυτά τα ραδιοχημικά εργαστήρια χρησιμοποιούν κατά κύριο λόγο stainless steel για την εναπόθεση ακτινιδών (σχ.41). Οι κάθοδοι πρέπει να έχουν καθαρισμένη, γυαλισμένη και λεία επιφάνεια

σαν καθρέπτη αφενός για να μην ρυπαίνονται το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και αφετέρου για να προσφέρουν μια άρτια επιφάνεια για την εναπόθεση, υποβοηθώντας την ομοιογένειά της. Η ομοιογένεια της εναπόθεσης είναι δεδομένα σημαντική όντας άμεσα συνδεδεμένη με την ανάλυση του φάσματος που θα επακολουθήσει [150, 151]. Έχει βρεθεί ότι μικρότερες και πιο ομοιόμορφες μικρόσφαιρες ουρανίου εναποτίθενται σε γυαλισμένες επιφάνειες καθόδων σε αντίθεση με τραχιές αγυάλιστες επιφάνειες στις οποίες δημιουργούνται παχύτερες εναποθέσεις με ταυτόχρονη αύξηση των αυτοαπορροφήσεων [147]. Το πάχος των εναποθέσεων είναι σημαντικό ζήτημα που επηρεάζει αρνητικά την απόδοση και θα πρέπει οπωσδήποτε να είναι πολύ λεπτό [157, 158].



Σχήμα 41. Εναπόθεση ισοτόπων ουρανίου σε πλακίδιο stainless steel.

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την ηλεκτρόλυση είναι η απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου (καθορίζεται από την μέθοδο κάθε φορά) [155], η ανάδευση της ανόδου ή της καθόδου που υπό ορισμένες συνθήκες βελτίωσε την ομοιογένεια της εναπόθεσης [154, 159], η παρουσία παρεμποδιστών όπως ιόντα σιδήρου που εναποτίθενται μαζί με τα ραδιονουκλίδια με αρνητικά αποτελέσματα [151] και τέλος το υλικό της ηλεκτρολυτικής συσκευής καθώς βρέθηκε ότι συσκευές κατασκευασμένες από πολυαιθυλένιο έχουν ως επίπτωση πολυμερική εναπόθεση στην κάθοδο με ό,τι αυτό συνεπάγεται για το πάχος της εναπόθεσης αν και σε άλλες έρευνες βρέθηκαν να είναι προτιμότερες [150, 151].

3.4.2. ΑΥΘΟΡΜΗΤΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

Η αυθόρμητη εναπόθεση είναι μία αρκετά αποδοτική μέθοδος εναπόθεσης σε μεταλλικά πλακίδια και αναφέρεται αποκλειστικά στην ανάλυση πολωνίου, λόγω της τάσης που έχει το

συγκεκριμένο ραδιονουκλίδιο να εναποτίθεται αυθόρμητα σε διάφορα μέταλλα όπως Ag, Ni, Cu έπειτα από αλληλεπίδραση με την επιφάνειά τους (αναγωγή πολωνίου) χωρίς την εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος [140, 160]. Δεν πρόκειται για ηλεκτρολυτική εναπόθεση. Το πολώνιο εναποτίθεται στα μεταλλικά πλακίδια έπειτα από σταθεροποίηση της συσκευής εναπόθεσης εντός του διαλύματος εναπόθεσης και συνεχή ανάδευση του του τελευταίου σε μαγνητικό αναδευτήρα (σχ.42) ή αναλόγως την μέθοδο ανάδευση ολόκληρης της συσκευής εναπόθεσης στην οποία έχει προσαρμοστεί μαγνήτης (σχ.43). Η ανάδευση πραγματοποιείται εντός όξινου διαλύματος που περιέχει διαλυμένο το κλάσμα πολωνίου. Το μεταλλικό πλακίδιο σταθεροποιείται σε πλαστική συσκευή εντός του διαλύματος με την μία πλευρά του πλακιδίου να είναι εκτεθειμένη.



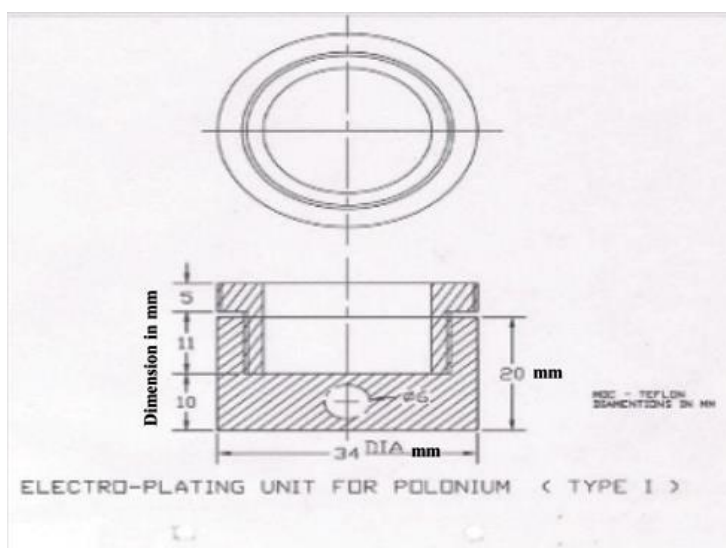
Σχήμα 42. Συσκευή αυθόρμητης εναπόθεσης πολωνίου.

Παράγοντες που επηρεάζουν την διαδικασία είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος εναπόθεσης, το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιείται η εναπόθεση, το είδος του πλακιδίου, και οι παρεμποδίσεις που οφείλονται σε ανταγωνιστικά ιόντα κατά κύριο λόγο του σιδήρου. Δεδομένα και σε αυτήν την τεχνική προετοιμασίας όπως και στην ηλεκτρόλυση, η εναπόθεση θα πρέπει να έχει καλή ομοιογένεια, το ελάχιστο πάχος και η διαδικασία να γίνεται σε λεία και γυαλισμένα πλακίδια.

Έχουν αναφερθεί διάφοροι συνδυασμοί χρόνου (από 1.5h έως και 24h) και θερμοκρασιών (από 55°C έως και 95°C) εναπόθεσης. Κατά γενικό κανόνα ισχύει ότι η αύξηση του χρόνου εναπόθεσης συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης της εναπόθεσης, ενώ ανάλογα αποτελέσματα έχει και η θερμοκρασία έως ένα βαθμό δεδομένου ότι απώλειες

πολωνίου λόγω της πτητικότητάς του συμβαίνουν κοντά στους 100°C όπως έχει αναφερθεί [162]. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι χρόνοι εναπόθεσης μπορούν να μειωθούν [140].

Όσον αφορά το είδος του διαλύματος εναπόθεσης αλλά και την συγκέντρωσή του, έχουν επίσης αναφερθεί διάφορα είδη διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται ανά τις μεθόδους και σε διάφορες συγκεντρώσεις. Συνήθως πρόκειται για αραιά διαλύματα οξέων με τα πιο διαδεδομένα λόγω πλεονεκτημάτων τους να είναι αυτά του υδροχλωρικού οξέος και συνήθεις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις μεταξύ 0.1 και 0.5M [140]. Έχουν δε αναφερθεί και αρκετά πυκνότερα διαλύματα υδροχλωρικού οξέος [163, 164]. Επίσης, έχει αναφερθεί και η χρησιμοποίηση θεικού οξέος [165] ενώ λόγω της υψηλής διαβρωτικότητας που παρουσιάζει απέναντι στα μέταλλα, το νιτρικό οξύ δεν χρησιμοποιείται στις μεθόδους ευρέως διότι βρέθηκε να επηρεάζει αρνητικά την απόδοση της μεθόδου [166, 167, 168].



Σχήμα 43. Συσκευή αυθόρμητης εναπόθεσης πολωνίου με προσαρμοσμένο μαγνήτη [161].

Το είδος του μεταλλικού πλακιδίου είναι ένας επιπλέον σημαντικός παράγοντας. Ανάμεσα στα διάφορα μέταλλα που χρησιμοποιούνται, φαίνεται ότι ο Ag πλεονεκτεί [140]. Αυτό οφείλεται στο ότι στα πλακίδια του Ni κυρίως, κατά την εναπόθεση ^{210}Po πραγματοποιείται ταυτόχρονα και εναπόθεση των θυγατρικών του, ^{210}Bi και ^{210}Pb , με αποτέλεσμα την συνεχή επανατροφοδότηση πολωνίου στο πλακίδιο αλλά και την δημιουργία εναποθέσεων με μεγάλο πάχος [160]. Επίσης, στο περιβάλλον ελαττωμένης πίεσης κατά την μέτρηση με α-φασματοσκοπία οι απώλειες πολωνίου λόγω πτητικότητάς του με ό,τι αυτό συνεπάγεται για την μέτρηση και την ρύπανση των ανιχνευτών, φάνηκε να είναι μικρότερη κατά την χρησιμοποίηση πλακιδίων Ag [169].

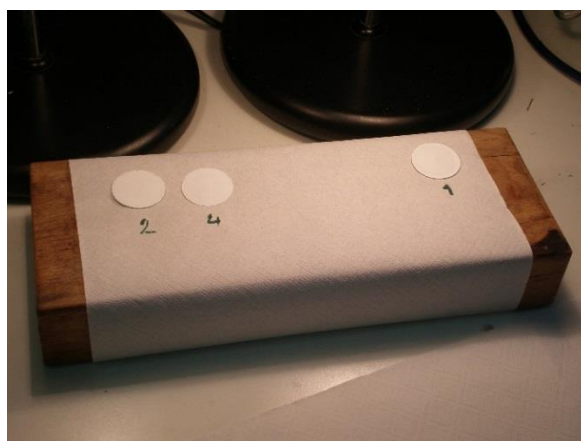
Η κύρια παρεμπόδιση στην αυθόρμητη εναπόθεση πολωνίου οφείλεται στην ταυτόχρονη εναπόθεση και άλλων ιόντων τα οποία κατά κύριο λόγο είναι αυτά του τρισθενούς σιδήρου. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία εναποθέσεων με μεγάλο πάχος κάτι το οποίο έχει ήδη τονιστεί ότι επηρεάζει δυσμενώς την απόδοση της διαδικασίας και κατ' επέκταση την εν γένει ανάλυση. Για τον λόγο αυτό κάθε μέθοδος μεριμνά για την αποφυγή τέτοιων φαινομένων με την προσθήκη κάποιου αναγωγικού παράγοντα για τα συναγωνιστικά ιόντα, ώστε να μην εναποτίθενται στην επιφάνεια των πλακιδίων. Ο πιο συχνός αναγωγικός παράγοντας στις μεθόδους είναι το ασκορβικό οξύ [170]. Ομοίως, έχουν αναφερθεί και μείγματα hydroxylamine/hydrochloride [171] με το ασκορβικό οξύ να φάνηκε πιο αποτελεσματικό σαν αναγωγικός παράγοντας [172]. Έχουν αναφερθεί τέλος, το κιτρικό οξύ και το κιτρικό νάτριο [173].

3.4.3. ΜΙΚΡΟ ΚΑΘΙΖΗΣΗ

Η μικρο καθίζηση είναι μία μέθοδος που επίσης χρησιμοποιείται πολύ συχνά στα ραδιοχημικά εργαστήρια. Πρόκειται ουσιαστικά για φίλτρανση του κλάσματος που περιέχει τα ραδιονουκλίδια (μετά το στάδιο του διαχωρισμού), έπειτα από την συγκαθίζησή τους με τον κατάλληλο παράγοντα. Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται έχουν πορώδες $0.1\mu\text{m}$ ώστε να συγκρατούν τα ραδιονουκλίδια. Η συσκευή που χρησιμοποιείται περιλαμβάνει την ειδική χοάνη φίλτρανσης και φιάλη κενού (σχ.44) διότι η φίλτρανση πραγματοποιείται υπό ελαττωμένη πίεση. Έπειτα από την ολοκλήρωση της φίλτρανσης τα φίλτρα που ουσιαστικά είναι οι πηγές μέτρησης σταθεροποιούνται σε μεταλλικά πλακίδια και αφήνονται να στεγνώσουν στον αέρα ή σε λάμπες υπερύθρου (σχ.45) [156, 173, 174].



Σχήμα 44. Συσκευή μικρο καθίζησης.



Σχήμα 45. Πηγές (δοκίμια) μέτρησης μεθόδου μικρο καθίζησης.

3.5. ΜΕΤΡΗΣΗ

Σκοπός όλων των προηγούμενων σταδίων της ραδιοχημικής ανάλυσης, είναι τα ραδιονουκλίδια να καταλήξουν σε τέτοια μορφή η οποία να είναι μετρήσιμη από κατάλληλο ανιχνευτικό σύστημα. Έπειτα από την ολοκλήρωση επομένως της ραδιοχημικής διαδικασίας, ακολουθεί η μέτρηση των πηγών (δοκιμίων) και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Δεδομένου ότι το αντικείμενο της παρούσας διατριβής βασίστηκε στην μέτρηση ακτινοβολίας α -, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των πηγών ήταν η α-φασματοσκοπία η οποία αναλύεται στο τέταρτο κεφάλαιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο:

ΑΛΦΑ (α-) ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

4.1. ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η α-φασματοσκοπία είναι μία ευρέως εφαρμοζόμενη ραδιοαναλυτική τεχνική λόγω της υψηλής απόδοσης μέτρησης (counting efficiency) και του χαμηλού υποβάθρου (background), του μεγάλου εύρους ανίχνευσης διάφορων ραδιονουκλιδίων και των διαφορετικών τύπων δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν καθώς επίσης και λόγω της αξιοπιστίας της μεθόδου μέσω της χρήσης ραδιοϊχνηθετών. Βρίσκει εφαρμογή τόσο στον προσδιορισμό α-εκπομπών πολύ υψηλής ενεργότητας όπως τα πυρηνικά υλικά, όσο και σε ανιχνεύσεις χαμηλών και πολύ χαμηλών ενεργοτήτων όπως στις περιβαλλοντικές μελέτες [118, 175].

Στα ραδιονουκλίδια που μπορούν να ανιχνευθούν με την α-φασματοσκοπία συμπεριλαμβάνονται σχεδόν όλοι οι α-εκπομποί με χρόνους ημιζωής υψηλούς σχετικά με τον χρόνο που απαιτείται για την προετοιμασία των πηγών μέτρησης. Μπορούν επίσης να προσδιοριστούν εμμέσως και β-εκπομποί οι οποίοι έχουν θυγατρικά ραδιονουκλίδια που είναι α-εκπομποί και μπορούν να μετρηθούν στην πηγή έπειτα από ένα χρονικό διάστημα διάσπασης των μητρικών προς τα θυγατρικά που αποκαλείται και χρόνος ανάπτυξης (ingrowth). Για παράδειγμα, ο ^{210}Pb μπορεί εμμέσως να προσδιοριστεί μέσω της επανατροφοδότησης με ^{210}Po από τον ^{210}Pb έπειτα από ένα χρονικό διάστημα ανάπτυξης 6-12 μηνών [176].

Πλεονέκτημα της α-φασματοσκοπίας είναι και η ευαισθησία της σαν μέθοδος, με τα όρια ανίχνευσης να κατέρχονται έως και το 1mBq ανά δείγμα. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω διάφορων παραγόντων όπως καταρχήν το ότι η απόδοση της α-διάσπασης είναι πολύ υψηλή δεδομένου ότι για τους περισσότερους α-εκπομπούς υπάρχουν λίγες κορυφές σε σχετικά μικρό εύρος ενέργειας με αποτέλεσμα η ευαισθησία να αγγίζει το 100% των σχάσεων. Επιπλέον, οι ημιαγωγικοί ανιχνευτές παρουσιάζουν πολύ χαμηλό υπόβαθρο της τάξης των 10^{-5} - 10^{-6} counts per second (αριθμός κρούσεων ή γεγονότα ανά δευτερόλεπτο) για έναν μη-ρυπασμένο ανιχνευτή και έχουν χαμηλή ευαισθησία στην β- και γ- ακτινοβολία, ενώ η διαδικασία του διαχωρισμού των ραδιονουκλιδίων απαλλάσσει την ανάλυση από ανταγωνιστική ακτινοβολία. Επιπρόσθετο πλεονέκτημα είναι και η απαίτηση για αρκετά μικρές ποσότητες δειγμάτων για ανάλυση. Για την ανάλυση ουρανίου και θορίου σε

περιβαλλοντικά δείγματα όπως χώματα απαιτείται μάζα 1-10g για χώματα και ιζήματα ενώ για υδατικά δείγματα απαιτούνται 0.1-1.0 L [118].

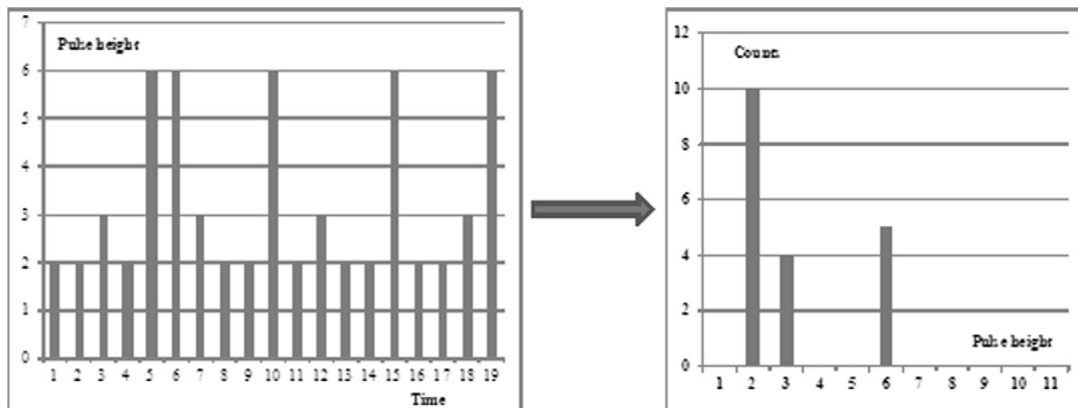
Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο χρόνος ανάλυσης αν και έχουν γίνει προσπάθειες να μειωθεί [177]. Παρόλα αυτά, δεδομένης της απαίτησης για επεξεργασία των δειγμάτων με όλα τα στάδια που περιγράφησαν στο προηγούμενο κεφάλαιο καθώς επίσης συνυπολογίζοντας και το ότι ο χρόνος μέτρησης μπορεί να διαρκέσει ορισμένες ημέρες εάν οι ενεργότητες δεν είναι υψηλές και απαιτούνται πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, είναι αντιληπτό ότι ο συνολικός χρόνος ανάλυσης αναπόφευκτα είναι μεγάλος.

4.2. ΑΝΙΧΝΕΥΤΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ α -ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

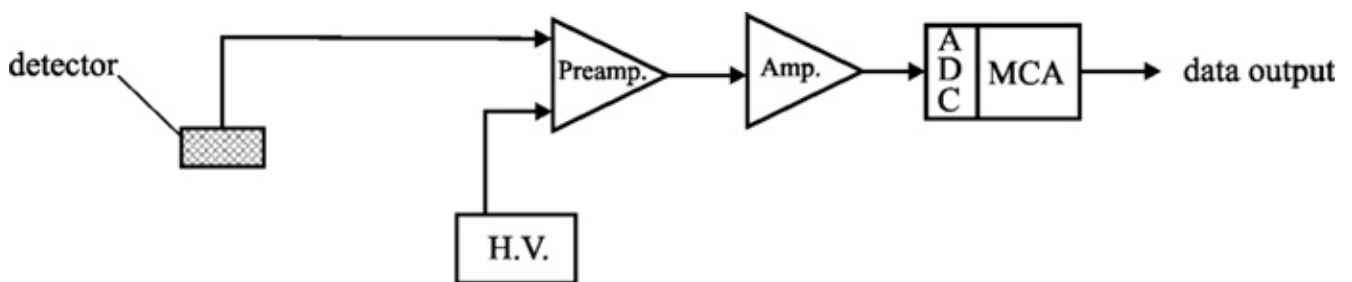
Το κύριο μέρος ενός συστήματος α -φασματοσκοπίας είναι ο ανιχνευτής στον οποίο προσκρούουν τα σωματίδια α -. Η ενέργεια των σωματιδίων μετατρέπεται σε μία μετρούμενη φυσική ποσότητα όπως ηλεκτρικό φορτίο, ένταση ηλεκτρικού ρεύματος ή διαφορά δυναμικού. Κατά την διαδικασία της ανίχνευσης οι ποσότητες αυτές συλλέγονται και μετατρέπονται σε ηλεκτρικούς παλμούς (pulses). Κάθε σωματίδιο ανιχνεύεται ανεξάρτητα από τα υπόλοιπα.

Διατάξεις οι οποίες επεξεργάζονται τους ηλεκτρικούς παλμούς όπως προενισχυτές (pre-amplifiers) και ενισχυτές (amplifiers) προσαρμόζονται στην έξοδο του ανιχνευτή ενισχύοντας το σήμα και δίνοντας σχήματα στους παλμούς. Οι προενισχυτές είναι συνήθως ενισχυτές ευαίσθητοι στο φορτίο. Οι κύριοι ενισχυτές αφενός ενισχύουν το σήμα που δέχονται και αφετέρου δίνουν σχήμα παλμού στο σήμα. Οι παλμοί στην συνέχεια ψηφιοποιούνται από έναν μετατροπέα αναλογικού προς ψηφιακό σήμα (analog-to-digital converter/ ADC). Στην έξοδο του μετατροπέα υπάρχει ένας πολυδιαυλικός αναλυτής (multichannel analyzer/ MCA) ο οποίος δημιουργεί το φάσμα καταμετρώντας τα γεγονότα ανά κανάλι και ταξινομώντας τους παλμούς ανάλογα το ύψος τους τοποθετώντας τους στο ανάλογο κανάλι (σχ.46-47).

Πρόσθετες διατάξεις που απαιτούνται για να λειτουργήσει ένα σύστημα α -φασματοσκοπίας είναι οι θάλαμοι που περιβάλλουν τους ανιχνευτές (σχ.48-49) και ένα σύστημα εφαρμογής κενού εντός των θαλάμων ώστε να μπορούν τα σωματίδια α - να προσκρούουν ανεμπόδιστα στον ανιχνευτή και να μην συμβαίνουν απορροφήσεις ενέργειας από τον αέρα, ένα λογισμικό ανάλυσης των φασμάτων, ηλεκτρονικός υπολογιστής και φυσικά τροφοδοσία ρεύματος.



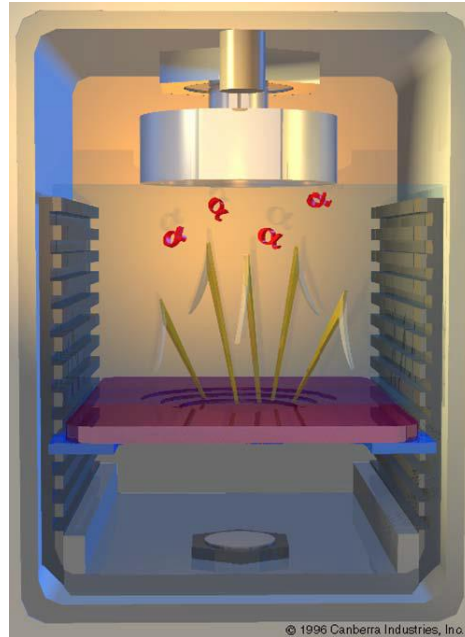
Σχήμα 46. Μετατροπή ψηφιακών παλμών σε φάσμα με την χρήση MCA. Το αριστερό τμήμα του σχήματος απεικονίζει τους παλμούς που υπάρχουν στον ανιχνευτή συναρτήσει του χρόνου. Στο δεξιό τμήμα φαίνεται το δημιουργούμενο φάσμα όπου ο αριθμός των παλμών είναι συνάρτηση του ύψους των παλμών [118].



Σχήμα 47. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος α-φασματοσκοπίας [118].



Σχήμα 48. Θάλαμοι α-φασματοσκοπίας στους οποίους εφαρμόζεται κενό και συνδέονται με τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος [178].



Σχήμα 49. Εσωτερικό θαλάμου μέτρησης α-φασματοσκοπίας [178].

4.3. ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

4.3.1. ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΗΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ α- ΜΕ ΤΟΥΣ ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ

Μεταξύ των διάφορων ανιχνευτών της ακτινοβολίας α-, εκείνοι που πλέον χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον είναι οι ημιαγωγικοί ανιχνευτές πυριτίου-Si (semiconductor silicon detectors). Όταν τα σωματίδια α- έλθουν σε επαφή με τον ανιχνευτή, αλληλεπιδρούν αμέσως με τα ατομικά ηλεκτρόνια του υλικού του. Το κύριο αποτέλεσμα αυτής της αλληλεπίδρασης είναι η διέγερση και ο ιονισμός με αποτέλεσμα την δημιουργία ζευγών ηλεκτρονίων με θετικά ιόντα. Κατά την διέλευσή τους τα σωματίδια α- δημιουργούν πολλά τέτοια ζεύγη. Ο αριθμός αυτών των ζευγών N , μπορεί να εκφραστεί από την παρακάτω σχέση:

$$N = \frac{E_{\alpha}}{\varepsilon} \quad (4.1)$$

Όπου E_{α} είναι η ενέργεια του σωματιδίου α- και ε η ενέργεια που απαιτείται για τον σχηματισμό ενός ζεύγους ηλεκτρονίου-κατιόντος. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η E_{α} είναι της τάξης των MeV ενώ η ε της τάξης των keV (αναλόγως τον ανιχνευτή), ένα σωματίδιο α-

είναι ικανό να δημιουργήσει από 10.000-1.000.000 φορείς φορτίου έως ότου χάσει εντελώς την ενέργειά του και σταματήσει.

Το ίχνος των σωματιδίων α - στον ανιχνευτή είναι σχεδόν ευθύ λόγω του ότι τα βαρέα σωματίδια δεν εκτρέπονται ουσιαστικά από τα αλληλεπιδρώντα ηλεκτρόνια. Η αλληλεπίδραση των σωματιδίων α - με τον ανιχνευτή χαρακτηρίζονται από ένα εύρος (range) ή αλλιώς μια απόσταση, πέραν της οποίας δεν μπορούν να διεισδύσουν. Αυτή η απόσταση εξαρτάται από την ενέργεια των σωματιδίων α - και ιδιότητες του ανιχνευτή όπως ο ατομικός του αριθμός και η πυκνότητά του. Τα σωματίδια α - παρουσιάζουν ενέργειες όχι υψηλότερες από 10 MeV επομένως απορροφώνται πλήρως από ανιχνευτές Si πάχους 100 μ m. Το περιορισμένο εύρος που παρουσιάζει η ακτινοβολία α - επιτρέπει την κατασκευή ανιχνευτών οι οποίοι μπορούν να απορροφήσουν όλο το ποσό ακτινοβολίας, χωρίς να έχουν μεγάλο όγκο. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την δημιουργία πολλών φορέων φορτίου που δημιουργούνται έχουν ως αποτέλεσμα την χαρακτηριστική υψηλή απόδοση της α -φασματοσκοπίας. Το περιορισμένο εύρος διέλευσης των σωματιδίων α - αντιθέτως είναι ένα γεγονός που θέτει ζητήματα στην μέθοδο διότι τα σωματίδια α - πρέπει να έρθουν σε επαφή με τον ανιχνευτή ανεμπόδιστα, με τις ελάχιστες δηλαδή ενεργειακές απώλειες [118].

Η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας α - με την ύλη είναι μία διαδικασία στατιστική. Όταν τα μονο-ενεργειακά σωματίδια α - διελάνουν εντός της ύλης, συμβαίνει διασπορά ενέργειας η οποία ονομάζεται ενεργειακή παραμόρφωση (energy straggling) και γίνεται ευρύτερη ανάλογα το βάθος της διείσδυσης. Όμοια με την ενεργειακή παραμόρφωση, η διακύμανση του μήκους της διαδρομής που διαγράφουν τα σωματίδια α - εξαιτίας της στατιστικής φύσης των αλληλεπιδράσεων είναι γνωστή ως παραμόρφωση εύρους. Τα δύο αυτά φαινόμενα είναι τα κύρια υπεύθυνα της διεύρυνσης των κορυφών στην α -φασματοσκοπία. Το σχήμα των κορυφών στην α -φασματοσκοπία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων του ανιχνευτή, τους απορροφητές ενέργειας μεταξύ του ανιχνευτή και της πηγής και τις αυτο-απορροφήσεις στην πηγή.

Ο χρόνος που απαιτείται ώστε να σταματήσουν το σωματίδια α - στον ανιχνευτή εξαρτάται από το εύρος τους και την μέση ταχύτητά τους, όπου η ταχύτητα “ v ” είναι συνάρτηση της ενέργειας του σωματιδίου E_α και της ατομικής του μάζας m_α .

$$v = \sqrt{\frac{2E_\alpha}{m_\alpha}} \quad (4.2)$$

Χρησιμοποιώντας τυπικά εύρη, τα σωματίδια α- σταματούν σε 10^{-12} sec στα υγρά και τα στερεά και σε 10^{-9} sec στα αέρια με αποτέλεσμα την πολύ γρήγορη απόκριση του ανιχνευτή [118].

4.3.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΤΩΝ

Κατά την σύγκριση διάφορων τύπων ανιχνευτών πρέπει κατά κύριο λόγο να λαμβάνονται υπόψη: η ενεργειακή διακριτικότητα που προσφέρουν, η απόδοση της ανίχνευσης (detection efficiency), ο χρόνος απόκρισής τους (response time) και ο νεκρός χρόνος (dead time). Επιπρόσθετοι παράγοντες που επηρεάζουν την ποιότητα των φασμάτων είναι οι ηλεκτρονικές μονάδες του φασματοσκοπικού συστήματος και φυσικά η ποιότητα της μετρούμενης πηγής (πρότυπης ή δοκιμίου ανάλυσης) όπως αυτή αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

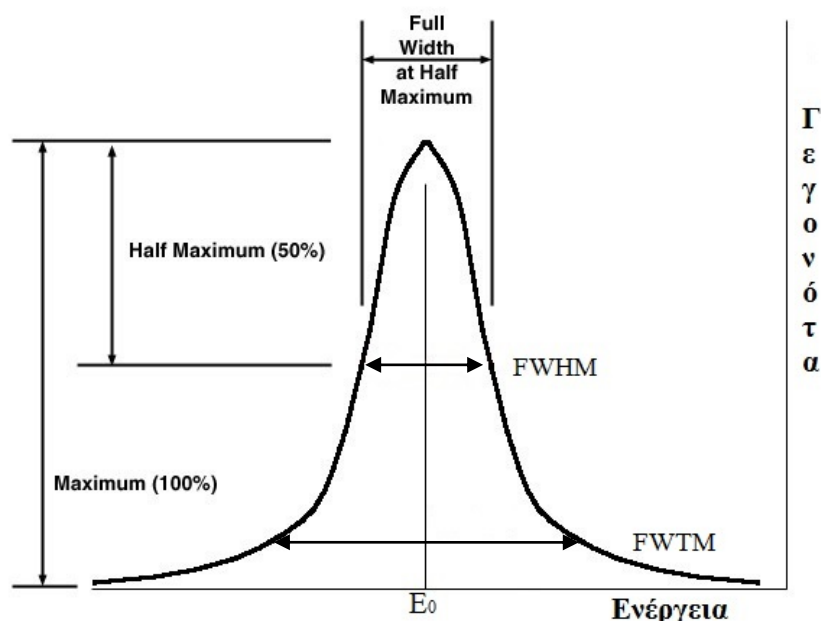
Η ενεργειακή διακριτικότητα στην πυρηνική φασματοσκοπία όπως έχει ήδη αναφερθεί εκφράζεται με την έννοια του FWHM [158] και αναφέρεται στην ικανότητα του ανιχνευτή να διακρίνει ακτινοβολίες διαφορετικών ενεργειών. Στην α-φασματοσκοπία η απόδοση της ενεργειακής διακριτικότητας του ανιχνευτή εκφράζεται ως το FWHM σε keV στα 5486 keV της κορυφής του ^{241}Am . Η διακριτικότητα R ορίζεται εκφράζεται από την σχέση:

$$R = \frac{\Delta E}{E_0} \quad (4.3)$$

Όπου E_0 η ενέργεια που αντιστοιχεί στο κέντρο της κορυφής (centroid) και ΔE αναφέρεται στο FWHM (σχ.50). Η διακριτικότητα εκφράζεται σε ποσοστό επί τοις εκατό. Όσο μικρότερο είναι το ποσοστό αυτό τόσο καλύτερη είναι η διακριτικότητα του ανιχνευτή, ποτέ όμως δεν είναι τέλεια λόγω ηλεκτρονικών θορύβων και της στατιστικής φύσης της αλληλεπίδρασης της ακτινοβολίας με την ύλη [11]. Αν και η διακριτικότητα εξαρτάται από το μέγεθος του ανιχνευτή, για τους τυπικούς ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην α-φασματοσκοπία και για τυπικές ενέργειες σωματιδίων α- μία τιμή μεταξύ 8 και 8.5 keV φαίνεται να είναι το κατώτερο όριο τόσο από θεωρητική όσο και από πειραματική οπτική [179, 180, 181].

Οι κορυφές συνήθως δεν είναι συμμετρικές, (μη τύπου Gaussian). Η ασυμμετρία παρατηρείται στις περιοχές χαμηλών ενεργειών που στις κορυφές εμφανίζεται σαν ουρά (low

energy side tailing) και μπορεί να χαρακτηριστεί καλύτερα από την έννοια του πλήρους εύρους στο ένα δέκατο του μεγίστου ύψους της κορυφής (full width at one tenth of the peak maximum/FWTM). Το φαινόμενο της ασυμμετρικότητας των κορυφών οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως παρεμβολές γειτονικών κορυφών υψηλότερης ενέργειας, η λειτουργία του ανιχνευτή, η απόσταση ανιχνευτή-πηγής, η πίεση του θαλάμου μέτρησης που πρέπει να είναι ελαττωμένη και το πάχος της εναπόθεσης που όπως έχει τονιστεί πρέπει να είναι το ελάχιστο [158].



Σχήμα 50. Παράμετροι διακριτικής ικανότητας ανιχνευτή.

Η απόδοση (efficiency) ενός ανιχνευτή αναφέρεται στον αριθμό των συμβάντων που ανιχνεύει σε σχέση με τα συμβάντα που λαμβάνουν χώρα στην πραγματικότητα. Για την α-φασματοσκοπία συμβάντα είναι η εκπομπές σωματιδίων α-. Η απόδοση του ανιχνευτή εκφράζεται με δύο έννοιες, την απόλυτη απόδοση (absolute efficiency/ ϵ_{abs}) που για την α-φασματοσκοπία ορίζεται ως ο αριθμός των κρούσεων των σωματιδίων α- με τον ανιχνευτή που καταγράφονται, προς τον (πραγματικό) αριθμό των σωματιδίων α- που εκπέμπονται από την πηγή και την εσωτερική απόδοση (intrinsic efficiency/ ϵ_{int}) η οποία για την α-φασματοσκοπία ορίζεται ως ο αριθμός των συμβάντων που καταγράφονται από τον ανιχνευτή προς τον συνολικό αριθμό των σωματιδίων που προσκρούουν στον ανιχνευτή. Οι δύο έννοιες συνδέονται μεταξύ τους ως εξής:

$$\epsilon_{abs} = \epsilon_{int} \frac{\Omega}{4\pi} \quad (4.4)$$

Όπου Ω η στερεά γωνία του ανιχνευτή (solid angle) και $\Omega/4\pi$ ο γεωμετρικός παράγοντας.

Χαρακτηριστικό των ανιχνευτών α - ακτινοβολίας είναι ότι η εσωτερική απόδοσή τους είναι ουσιαστικά 100% δεδομένου ότι τα βαρέα α -σωματίδια που προσκρούουν σε αυτούς μπορούν να ανιχνευθούν ευκολότερα από ότι θα συνέβαινε για ακτινοβολίες άλλου τύπου με μεγαλύτερη διεισδυτικότητα. Τα σωματίδια α - τα οποία έρχονται σε επαφή με την ενεργή περιοχή του ανιχνευτή ανιχνεύονται εκτός και εάν το πάχος του ανιχνευτή είναι μικρότερο από το εύρος της ακτινοβολίας α - στο υλικό του. Στην α -φασματοσκοπία ο προσδιορισμός της απόλυτης απόδοσης μέτρησης μπορεί να περιοριστεί στον προσδιορισμό του γεωμετρικού παράγοντα, ο οποίος υπολογίζεται εάν οι γεωμετρικές παράμετροι όπως το εμβαδόν της πηγής και του ανιχνευτή και η απόσταση μεταξύ πηγής– ανιχνευτή σε ομοαξονική διάταξη είναι γνωστές.

Ο χρόνος απόκρισης ορίζεται ως ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της πρόσκρουσης του σωματιδίου α - στον ανιχνευτή και της εμφάνισης του σήματος ανίχνευσης. Σωματίδια τα οποία προσκρούουν στον ανιχνευτή εντός του χρόνου αυτού είτε δεν ανιχνεύονται είτε ανιχνεύονται ταυτόχρονα με άλλο παλμό δημιουργώντας συσσωρευτικές κορυφές. Νεκρός χρόνος είναι ο χρόνος που απαιτείται ώστε ο ανιχνευτής να ανακάμψει από την πρόσκρουση ενός σωματιδίου α - και να αποκριθεί στο επόμενο συμβάν. Στην ημιαγωγική α -φασματοσκοπία οι χρόνος απόκρισης και ο νεκρός χρόνος είναι πολύ μικροί με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται υψηλοί ρυθμοί μέτρησης χωρίς διορθώσεις ως προς τους χρόνους αυτούς [11, 118].

4.3.3. ΗΜΙΑΓΩΓΙΚΟΙ ΑΝΙΧΝΕΥΤΕΣ ΠΥΡΙΤΙΟΥ

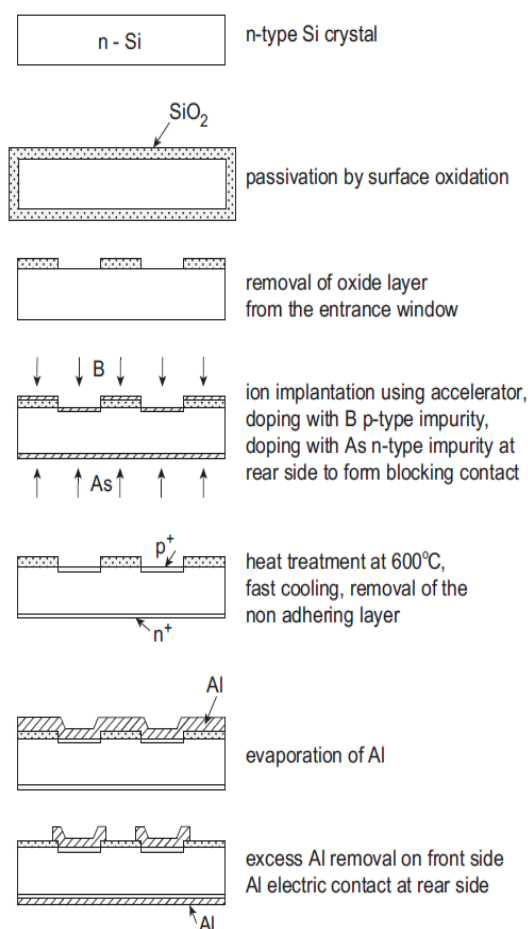
Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην α -φασματοσκοπία. Στην παρούσα παράγραφο θα αναλυθούν μόνο οι ημιαγωγάκι ανιχνευτές πυριτίου οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση της διατριβής και συγκεκριμένα οι επίπεδοι παθητικοί ανιχνευτές εμφυτευμένου ιόντος πυριτίου (Passivated Ion-implanted Planar Silicon Detectors/ PIPSi).

Το κύριο πλεονέκτημα των ημιαγωγικών ανιχνευτών πυριτίου είναι η υψηλή ενεργειακή διακριτικότητα που παρουσιάζουν. Τα μειονεκτήματά τους έγκεινται στους περιορισμούς όσον αφορά το μέγεθός τους και στην υψηλή ευαισθησία τους σε φθορές λόγω της ακτινοβολίας α - οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των παραγόμενων

φασμάτων. Οι ανιχνευτές PIPSi είναι οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι στην α-φασματοσκοπία λόγω των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζουν. Τα παράθυρα εισόδου (entrance window) των ανιχνευτών είναι λεπτά με αποτέλεσμα την υψηλή ενεργειακή διακριτικότητα, την ανθεκτικότητα σε μηχανικές καταπονήσεις, το ότι μπορούν να καθαριστούν και ότι η διαρροή ρεύματος είναι μικρή. Συνήθως το πάχος τους είναι 40 nm αν και τα καλύτερα μοντέλα έχουν και λεπτότερα παράθυρα έως και 25 nm. Η ενεργή επιφάνεια των ανιχνευτών αυτών κυμαίνεται από 25mm² έως και αρκετές χιλιάδες (σχ.51-52) [175].



Σχήμα 51. Ανιχνευτές PIPSi διαφόρων διαστάσεων [178].

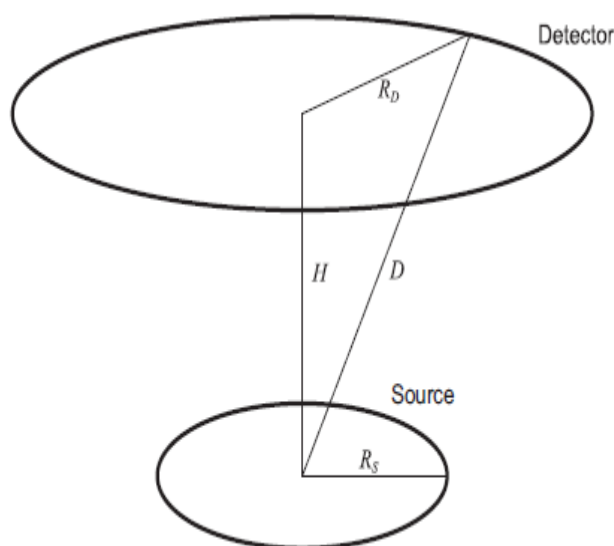


Σχήμα 52. Στάδια κατασκευής ανιχνευτών PIPSi [118].

Δεδομένου ότι τα σωματίδια α - πρέπει να διασχίσουν το παράθυρο εισόδου ώστε να έρθουν σε επαφή με την ενεργή περιοχή του ανιχνευτή, η μείωση του πάχους του παραθύρου έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη ενεργειακή διακριτικότητα και περιορισμένη ασυμμετρία κορυφών, δύο παράγοντες που βελτιώνουν την γενικότερη ποιότητα των φασμάτων.

4.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ

Στους ραδιοχημικούς προσδιορισμούς προστίθενται ιχνηθέτες με την έναρξη της διαδικασίας ανάλυσης όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, ώστε στο τέλος να υπολογιστεί χημική απόδοση και η ενεργότητα του δείγματος μέσω του αριθμού των counts στην περιοχή κορυφής του ιχνηθέτη και του ραδιονουκλιδίου που εξετάζεται. Σε αυτή την περίπτωση η γνώση της απόλυτης απόδοσης (efficiency) δεν είναι απαραίτητη για τους υπολογισμούς. Παρόλα αυτά απαιτείται για τον υπολογισμό της χημικής απόδοσης η οποία είναι πολύ σημαντική για τον έλεγχο της ποιότητας της ραδιοχημικής ανάλυσης. Επιπλέον, σε περιπτώσεις που οι ιχνηθέτες προσδιορίζονται με διαφορετική μέτρηση, η απόδοση πρέπει να είναι γνωστή. Λόγω του ότι η εσωτερική απόδοση των ημιαγωγικών ανιχνευτών πυριτίου είναι 100%, ο υπολογισμός της μετρητικής απόδοσης μπορεί να πραγματοποιηθεί από τον υπολογισμό της στερεάς γωνίας της πηγής προς τον ανιχνευτή υπό την προϋπόθεση ότι η ενεργότητα στην επιφάνεια της πηγής κατανέμεται ομοιόμορφα (σχ.53).



Σχήμα 53. Γεωμετρική διάταξη πηγής α -φασματοσκοπίας και ανιχνευτή για τον υπολογισμό της μετρητικής απόδοσης [182].

Στην περίπτωση που σημειακή πηγή τεθεί σε απόσταση H έναντι ανιχνευτή ακτίνας R_D , η απόλυτη απόδοση υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\varepsilon_{\text{abs}} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{H}{\sqrt{H^2 + 4R_D^2}} \right) \quad (4.5)$$

Η στερεά γωνία (ως απόλυτη απόδοση) για διάφορες πηγές και διάφορους ανιχνευτές μπορεί να προσδιοριστεί με προσομοιώσεις Monte Carlo. Απλοποιημένη γεωμετρική εξίσωση για τον υπολογισμό της στερεάς γωνίας είναι η εξής [182]:

$$\varepsilon_{\text{abs}} = \frac{1}{2} \left[\frac{R_D^2}{D(D+H)} \right] - \frac{3}{16} \frac{R_S^2 R_D^2 H}{D^5} + \frac{5}{32} \frac{R_S^4 R_D^2 H}{D^9} \left[H^2 - \frac{3}{4} R_D^2 \right] \quad (4.6)$$

Επίσης, έχουν αναπτυχθεί και άλλα λογισμικά υπολογισμού των αποδόσεων (σχ.54) [183].

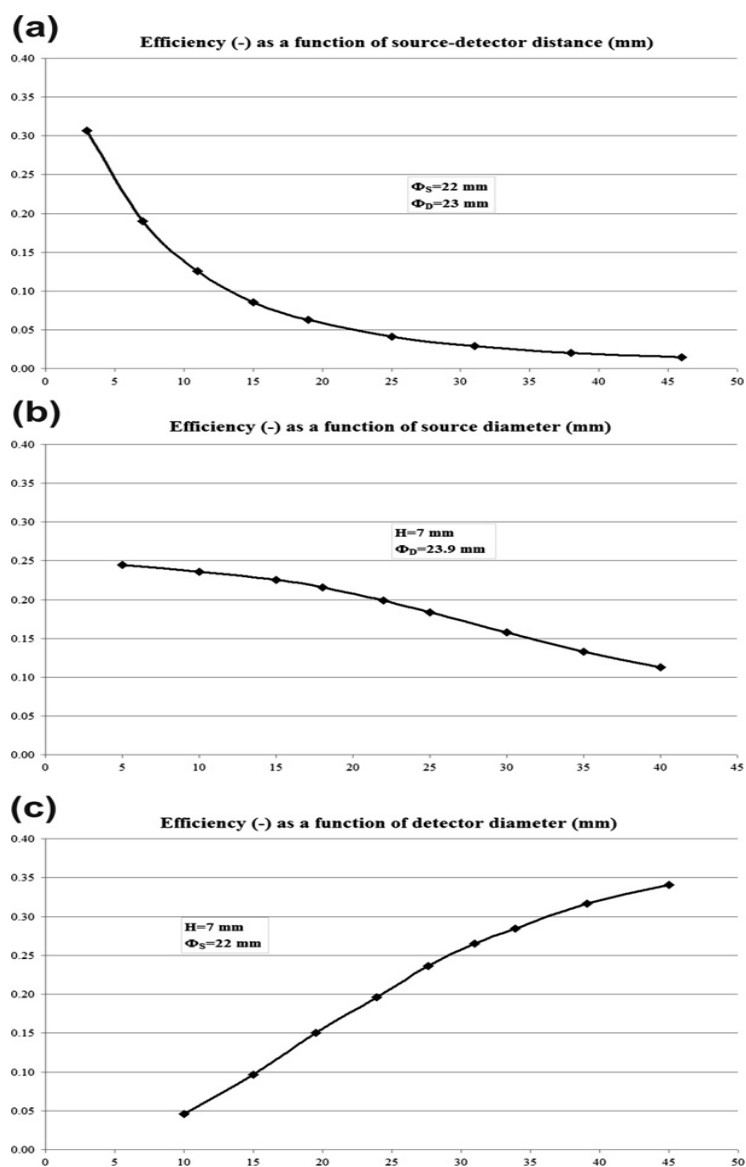
4.5. ΥΠΟΒΑΘΡΟ ΚΑΙ ΡΥΠΑΝΣΗ

Ένα πάγιο ζήτημα κατά την λειτουργία των συστημάτων α-φασματοσκοπίας είναι ο έλεγχος του υποβάθρου (background) και η ρύπανσή τους (ή ραδιο-ρύπανση). Οι ημιαγωγικοί ανιχνευτές πυριτίου συνήθως έχουν χαμηλό υπόβαθρο το οποίο προέρχεται κυρίως από ηλεκτρικό θόρυβο (electric noise) και μπορεί εύκολα να διακριθεί στο φάσμα λόγω του ότι εμφανίζεται σε περιοχές χαμηλής ενέργειας ενώ τα σωματίδια α- έχουν υψηλή ενέργεια. Το τυπικό υπόβαθρο ενός ανιχνευτή στην περιοχή ενέργειας ενός α-εκπομπού είναι 1 count ανά ορισμένες ημέρες. Στο τόσο χαμηλό υπόβαθρο οφείλεται και η πολύ μεγάλη ευαισθησία που παρουσιάζει η α-φασματοσκοπία σαν ραδιοαναλυτική μέθοδος με όρια ανίχνευσης που μπορούν να κατέλθουν έως και 1 mBq/L εάν αποφεύγεται η ρύπανση του ανιχνευτή, του θαλάμου και της πηγής [118].

Η ρύπανση (contamination) μπορεί να συμβεί εξαιτίας δύο παραγόντων. Αφενός σωματίδια προερχόμενα από τις πηγές προσκολλώνται στην επιφάνεια των ανιχνευτών ή στην επιφάνεια των θαλάμων μέτρησης, λόγω των συνθηκών κενού που επικρατούν εντός των θαλάμων μέτρησης. Λόγω πτητικότητας, το πολώνιο είναι συχνά μια αιτία ρυπάνσεων στο περιβάλλον κενού των θαλάμων [169]. Το φαινόμενο αυτό ελέγχεται με προσεκτικό καθαρισμό των ανιχνευτών και των επιφανειών των θαλάμων.

Επιπλέον, ρύπανση δημιουργείται και από τα ανακρουόμενα ραδιονουκλίδια (recoil contamination) κατά την διαδικασία της α -διάσπασης τα οποία προσκολλώνται πολύ ισχυρά στις επιφάνειες των θαλάμων μέτρησης και των ανιχνευτών. Εάν τα ανακρουόμενα ραδιονουκλίδια ή τα θυγατρικά τους εκπέμπουν επίσης σωματίδια α -, το υπόβαθρο αυξάνεται.

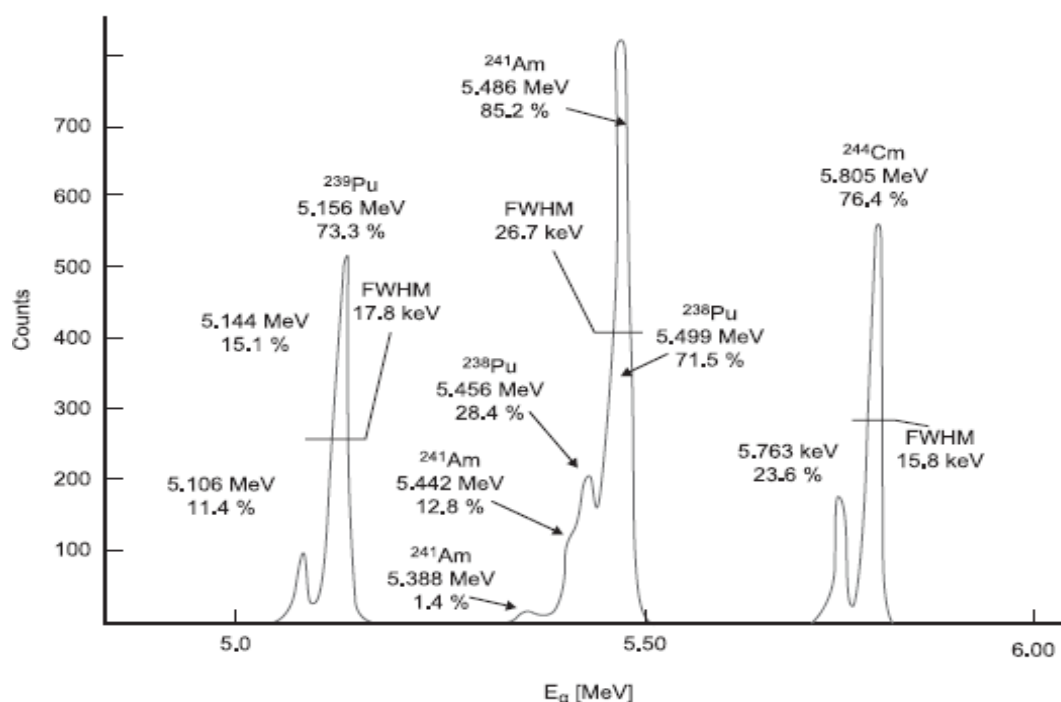
Και στις δύο προαναφερθείσες περιπτώσεις ρύπανσης, το αποτέλεσμα είναι αυξημένα counts στις μετρήσεις που δεν οφείλονται στα ραδιονουκλίδια που μετρούνται. Ειδικά για την περίπτωση ρύπανσης λόγω ανάκρουσης έχουν εφαρμοστεί τρεις τεχνικές για την αποφυγή της. Η χρήση φράγματος αέρα, η κάλυψη της πηγής με ένα λεπτό φιλμ Mylar [158, 184] ή εφαρμογή τάσης μεταξύ πηγής και ανιχνευτή [185].



Σχήμα 54. Αποδόσεις συναρτήσει α) απόστασης πηγής-ανιχνευτή, β) διαμέτρου πηγής και γ) διαμέτρου ανιχνευτή [183].

4.6. ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ

Η βαθμονόμηση (calibration) του συστήματος της α-φασματοσκοπίας περιλαμβάνει την ενεργειακή βαθμονόμηση (energy calibration), την βαθμονόμηση της διακριτικότητας (resolution calibration) και την βαθμονόμηση της απόδοσης (efficiency calibration) οι οποίες πραγματοποιούνται με την ίδια πρότυπη πηγή βαθμονόμησης (calibration source/ CS) που περιέχει τουλάχιστον δύο α-εκπομπούς. Οι ενεργότητες των πρότυπων πηγών βαθμονόμησης πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να αποφεύγεται η απώλεια counts λόγω νεκρού χρόνου. Οι πηγές τοποθετούνται κατά κανόνα σε απόσταση μεγαλύτερη της διαμέτρου του ανιχνευτή για να μειωθεί η γεωμετρική επιρροή στο FWHM και μετρούνται τον απαιτούμενο χρόνο ώστε να μειωθούν στο επιθυμητό οι αβεβαιότητες (σφάλματα) μέτρησης (counting uncertainties). Ένα τυπικό φάσμα πρότυπης πηγής βαθμονόμησης παρουσιάζεται στο σχήμα 55.



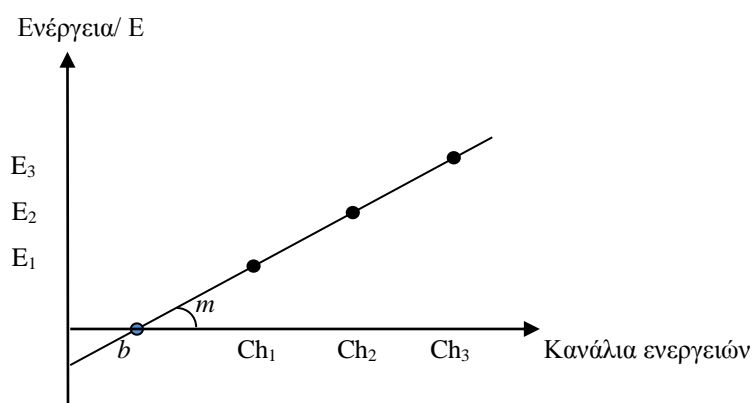
Σχήμα 55. Φάσμα εμπορικά διαθέσιμης πηγής βαθμονόμησης ²³⁹Pu, ²⁴¹Am και ²⁴⁴Cm. Η πηγή προετοιμάστηκε με εξάτμιση υπό κενό (vacuum evaporation) και μετρήθηκε σε απόσταση 5cm από ανιχνευτή PIPSi ενεργής επιφάνειας 300mm² [118].

Η ενεργειακή βαθμονόμηση πραγματοποιείται με την γραφική παράσταση μεταξύ των γνωστών ενεργειών (E) α-ακτινοβολίας των πηγών με την μεγαλύτερη αφθονία (σχ.55) σε

σχέση με τα αντίστοιχα κανάλια ενεργειών (ch) (σχ.56). Συχνά δημιουργείται γραμμική συσχέτιση του τύπου:

$$E = b + m \text{ ch} \quad (4.7)$$

Όπου m είναι η κλίση της ευθείας και b το σημείο τομής της ευθείας.



Σχήμα 56. Διάγραμμα ενεργειακής βαθμονόμησης.

Η βαθμονόμηση της ενεργειακής διακριτικότητας πραγματοποιείται με την μέτρηση του FWHM στα κανάλια ενεργειών (σχ.52). Η σταθερότητα στις μετρήσεις του FWHM είναι ένας καλός δείκτης ορθής λειτουργίας του φασματοσκοπικού συστήματος. Πρέπει να τονιστεί ότι στην α -φασματοσκοπία το FWHM εξαρτάται από διάφορους παράγοντες και λογίζεται ως συνολικό FWHM όπου:

$$\text{FWHM}^2 = \text{FWHM}_d^2 + \text{FWHM}_s^2 + \text{FWHM}_a^2 \quad (4.7)$$

Όπου d , s , a αναφέρονται στον ανιχνευτή, την πηγή και φαινόμενα απορρόφησης αντίστοιχα (σχ.57).

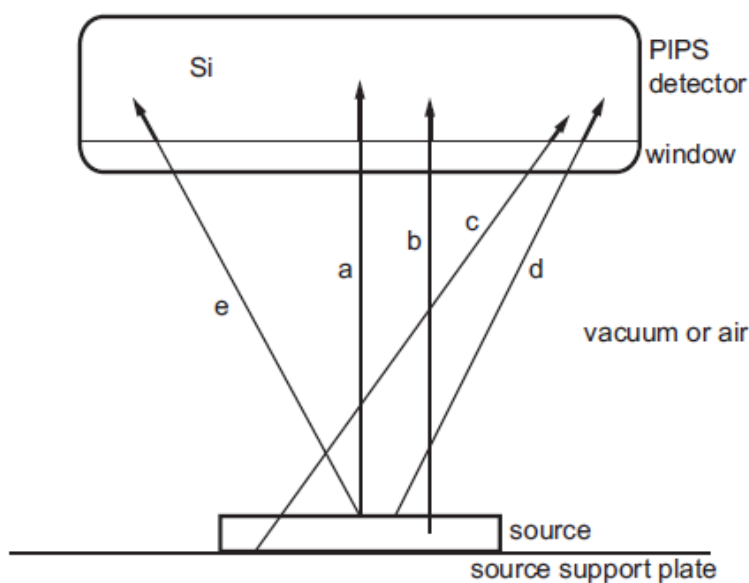
Η βαθμονόμηση απόδοσης πραγματοποιείται με την χρήση της ίδιας πηγής βαθμονόμησης με αυτήν της ενεργειακής βαθμονόμησης, στην ίδια γεωμετρία με τις πηγές των δειγμάτων και υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$\varepsilon = \frac{r_{CS} - r_{BG}}{A_{CS} I_{\alpha} D} \quad (4.8)$$

Όπου ϵ είναι η απόδοση μέτρησης, r_{CS} ο ρυθμός των counts της πηγής βαθμονόμησης σε cps (counts per second), r_{BG} ο αντίστοιχος ρυθμός για το background, A_{CS} η ενεργότητα της πηγής βαθμονόμησης στην ημερομηνία αναφοράς της (Bq), I_α η α - ενεργειακή αφθονία και D είναι ο παράγοντας αποδιέγερσης της πηγής από την ημερομηνία αναφοράς έως και την ημερομηνία μέτρησης και ισούται με:

$$D = e^{-\lambda_{CS} t_{CS}} \quad (4.9)$$

Όπου λ_{CS} η σταθερά διάσπασης της πηγής βαθμονόμησης σε s^{-1} και t_{CS} ο χρόνος από την ημερομηνία αναφοράς της πηγής έως την ημερομηνία μέτρησης.



Σχήμα 57. Πορείες σωματιδίων α - στο σύστημα πηγής-ανιχνευτή [118].

Ο νόμος της διάδοσης των σφαλμάτων (uncertainty propagation) για μία μέτρηση ή κατά προτίμηση η τυπική απόκλιση (standard deviation) πολλαπλών μετρήσεων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκφράσει την αβεβαιότητα της απόδοσης. Όταν ένα δείγμα αναλύεται με την χρήση ραδιοϊχνηθέτη η απόδοση δεν επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης διότι ο ρυθμός counts των δειγμάτων συσχετίζεται άμεσα με τον αντίστοιχο ρυθμό του ιχνηθέτη. Η γνώση της απόδοσης ως εκ τούτου συνεισφέρει σε αυτήν την περίπτωση μόνο για τον υπολογισμό της χημικής απόδοσης [118].

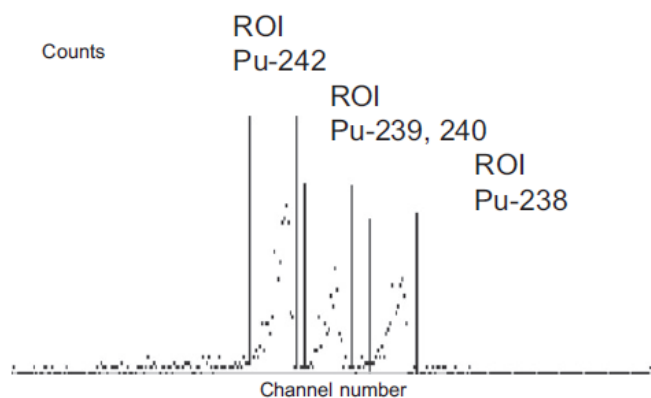
4.7. ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Για την διαδικασία μέτρησης, οι πηγές των δειγμάτων τοποθετούνται στον θάλαμο μέτρησης (σχ.48-49) και εφαρμόζεται κενό. Η επιλογή της απόστασης μεταξύ πηγής και ανιχνευτή είναι ζήτημα βελτιστοποίησης των παραμέτρων απόδοσης και διακριτικότητας και εξαρτάται κατά πολύ από την ενεργότητα της πηγής. Οι θάλαμοι απαερώνονται έως μία πίεση της τάξης των 15 mbar ώστε να προστατευτούν από ρύπανση λόγω ανάκρουσης ή έως 0.01 mbar εάν επιθυμείται πολύ υψηλή διακριτικότητα. Στη συνέχεια η τάση του ανιχνευτή προσαρμόζεται στις υποδείξεις του κατασκευαστή. Ο χρόνος μέτρησης καθορίζεται από την ενεργότητα της πηγής και την επιθυμητή αβεβαιότητα μέτρησης. Τα χαμηλής ενεργότητας περιβαλλοντικά δείγματα, συνήθως μετρούνται ορισμένες ημέρες [118].

4.8. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

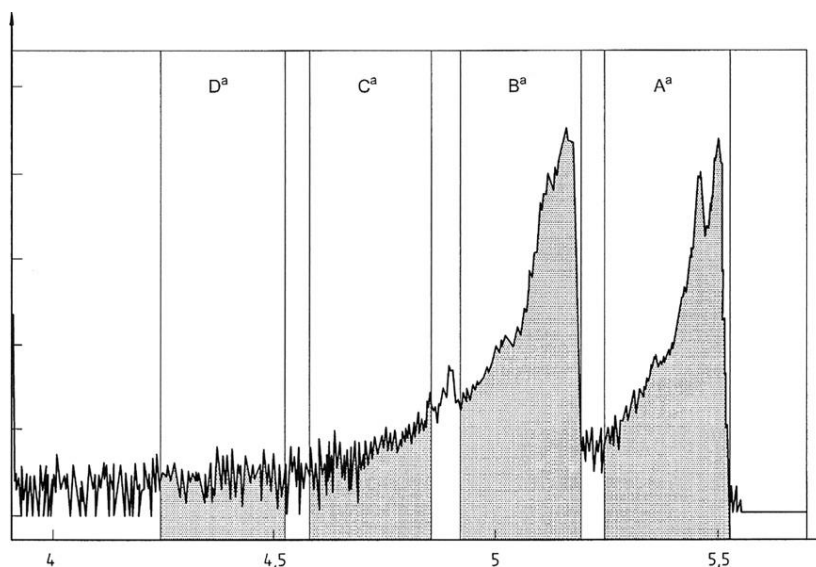
Η ενεργότητα των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων προσδιορίζεται μέσω της (γνωστής) ενεργότητας του ιχνηθέτη και του ποσοστού των counts στις περιοχές ενέργειας του ραδιονουκλιδίου και του ιχνηθέτη αντίστοιχα. Η συσχέτιση αυτή συμβαίνει διότι ο ιχνηθέτης και το ραδιονουκλίδιο που εξετάζεται επιλέγονται έτσι ώστε να έχουν ίδιες χημικές ιδιότητες και κατά κανόνα (όχι πάντα) είναι ισότοπα του ίδιου χημικού στοιχείου ώστε να επιδέχονται τις ίδιες απώλειες κατά την εκτέλεση της ραδιοχημικής ανάλυσης.

Η ταυτοποίηση των ραδιονουκλιδίων (nuclide identification) στα φάσματα προκύπτει από την σύγκριση των εμφανιζόμενων κορυφών με εκείνες που αναμένονται στις αντίστοιχες ενέργειες για τα ραδιονουκλίδια της ανάλυσης. Διαφορετικές κορυφές από αυτές που αναμένεται να εμφανιστούν στις περιοχές ενέργειας που ενδιαφέρουν, εμφανίζονται εξαιτίας μη αποτελεσματικής απομόνωσης των ραδιονουκλιδίων που εξετάζονται λόγω αποτυχημένης χημικής επεξεργασίας (διαχωρισμός), είτε λόγω ρύπανσης από ραδιονουκλίδια υψηλής ενεργότητας. Οι περιοχές ενέργειας των ραδιονουκλιδίων ανάλυσης και του ιχνηθέτη ολοκληρώνονται και οριοθετούνται από τις επονομαζόμενες περιοχές ενδιαφέροντος (regions of interest/ROIs) (σχ.58).



Σχήμα 58. Καθορισμός περιοχών ενδιαφέροντος ίσου εύρους για την εκτίμηση ισοτόπων πλουτωνίου [118].

Ένα επιπλέον ζήτημα είναι και η διόρθωση που πρέπει να γίνει στις περιοχές μέτρησης ενεργειών όσον αφορά την ασυμμετρία που παρουσιάζουν οι κορυφές στις ουρές τους στην περιοχή των χαμηλών ενεργειών. Όπως έχει ήδη τονιστεί κορυφές μικρότερης ενέργειας επικάθονται στις ουρές κορυφών μεγαλύτερης ενέργειας με αποτέλεσμα την αλληλεπικάλυψη (overlapping) μέρους των ενεργειών τους (σχ.59). Υπάρχουν δύο πρότυπες μέθοδοι για την διόρθωση αυτή, η μείωση γεωμετρικής προόδου (geometric progression decrease/GPD) και η εκθετική μείωση (exponential decrease/ ED).



Σχήμα 59. Διόρθωση ουρών για μερικά αλληλεπικαλυμμένες κορυφές [186].

Η βασική ιδέα της μεθόδου GPD είναι ότι τα counts στην περιοχή της ουράς των κορυφών μειώνονται με γεωμετρική πρόοδο. Υποτίθεται ότι τα σχήματα των διάφορων κορυφών στο ίδιο φάσμα είναι ίδια. Σύμφωνα με το σχήμα 59 τέσσερις περιοχές

ενδιαφέροντος (A, B, C, D) τεσσάρων καναλιών ενέργειας έχουν επιλεγεί. Το υψηλής ενέργειας τέλος της ROI-A επιλέγεται στο κέντρο ενέργειας της δεύτερης κορυφής συν το μισό του FWHM της κορυφής αυτής. Το χαμηλής ενέργειας τέλος της ROI-A καθορίζεται έτσι ώστε η περιοχή να μην επεκτείνεται στην πρώτη κορυφή. Αντίστοιχα, το υψηλής ενέργειας τέλος της ROI-B επιλέγεται στο κέντρο ενέργειας της πρώτης κορυφής συν το μισό του FWHM της κορυφής αυτής. Το εύρος της ROI-B είναι το ίδιο με αυτό της ROI-A. Οι ROI-C και ROI-D επιλέγονται έτσι ώστε η διαφορά μεταξύ δύο γειτονικών κορυφών καθώς επίσης και το εύρος της κάθε ROI να είναι το ίδιο. Το σταθερό εύρος των ROIs καθορίζεται έτσι ώστε καμία περιοχή ενδιαφέροντος να μην εισέρχεται σε ROI άλλων κορυφών. Το άθροισμα των counts a, b, c, d των τεσσάρων ROIs συνδέονται μεταξύ τους σύμφωνα με την μείωση κατά γεωμετρική πρόοδο υπό τον όρο του διορθωμένου ποσοστού (corrected ratio/ R_{COR}):

$$R_{COR} = \frac{\alpha}{b_{corrected}} = \frac{a}{b - \frac{ac}{b + \frac{ad}{c}}} \quad (4.9)$$

Η βασική ιδέα αντίστοιχα της μεθόδου ED είναι ότι η μείωση των counts στην περιοχή της ουράς των κορυφών μπορεί να εκφραστεί από μια εκθετική εξίσωση. Οι ROIs A και B επιλέγονται όπως προηγουμένως και μία εκθετική εξίσωση προσαρμόζεται στην περιοχή ανάμεσα στην ROI-A και ROI-B:

$$Y_i = A' e^{B'X_i} \quad (4.10)$$

Όπου Y_i και X_i ο αριθμός των counts και ο αριθμός των καναλιών που ανήκουν στο συγκεκριμένο σημείο του φάσματος και A' και B' οι παράμετροι της εκθετικής συνάρτησης, ισχύει δε:

$$R_{COR} = \frac{\alpha}{b_{corrected}} = \frac{a}{b - \sum_{i_{in:ROI B}} Y_i} \quad (4.11)$$

Και οι δύο μέθοδοι διόρθωσης που περιγράφησαν έχουν περιορισμούς δεδομένου ότι απαιτούνται: φάσματα υψηλής ενεργειακής διακριτικότητας, υψηλοί ρυθμοί counts και οι κορυφές πρέπει να είναι καλά διαχωρισμένες μεταξύ τους ώστε οι περιοχές να επιλέγονται χωρίς παρεμποδίσεις από διαφορετικές κορυφές [118].

4.9. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Οι υπολογισμοί στις αναλύσεις α-φασματοσκοπίας περιλαμβάνουν τον υπολογισμό της χημικής απόδοσης και της ενεργότητας των δειγμάτων καθώς επίσης και τον υπολογισμό της αβεβαιότητας αυτών. Το τελευταίο μπορεί ενίοτε να αντικατασταθεί από τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης (standard deviation) επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Τα σφάλματα που υπεισέρχονται στις μετρήσεις οφείλονται είτε στην ζύγιση (ή μέτρηση του όγκου) των δειγμάτων, είτε στην ενεργότητα του ιχνηθέτη, είτε στον αριθμό counts στις περιοχές του ιχνηθέτη και του ραδιονουκλιδίου ανάλυσης. Επιπρόσθετα, στους υπολογισμούς περιλαμβάνεται το κατώφλι απόφασης (decision threshold) και η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα (Minimum Detectable Activity/ M.D.A.) ως όριο ανίχνευσης.

4.9.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Η ενεργότητα σε Bq/Kg δείγματος υπολογίζεται ως [187]:

$$\alpha = \frac{C_T n}{m_s n_T} m_T f_T \quad (4.13)$$

Όπου n και n_T ο αριθμός των counts στην περιοχή του εξεταζόμενου ραδιονουκλιδίου και του ιχνηθέτη αντίστοιχα, C_T η ενεργότητα του ιχνηθέτη, m_s και m_T οι μάζες του δείγματος και του ιχνηθέτη αντίστοιχα και f_T ο συντελεστής διόρθωσης (correction factor) της ραδιενεργού διάσπασης του ιχνηθέτη. Η διάσπαση του ραδιονουκλιδίου που αναλύεται μεταξύ διαχωρισμού και της ημέρας μέτρησης είναι αμελητέα όταν είναι μακρόβιο.

Ο συντελεστής διόρθωσης υπολογίζεται από την σχέση:

$$f_T = \exp(-\lambda_T t_R) \quad (4.14)$$

Όπου λ_T η σταθερά διάσπασης του ιχνηθέτη σε years^{-1} και t_T το χρονικό διάστημα μεταξύ της ημερομηνίας αναφοράς του ιχνηθέτη και της ημερομηνίας διαχωρισμού των ραδιονουκλιδίων σε years. Η ενεργότητα τελικά υπολογίζεται από την διόρθωση προς την ημέρα συλλογής του δείγματος σύμφωνα με τη σχέση:

$$\alpha_0 = \alpha \exp(\lambda_A t_1) \quad (4.15)$$

Όπου λ_A η σταθερά διάσπασης του εξεταζόμενου ραδιονουκλιδίου σε years^{-1} και t_1 το χρονικό διάστημα μεταξύ της ημέρας συλλογής του δείγματος και του διαχωρισμού.

Η χημική απόδοση εξαρτάται από την απόδοση ε του οργάνου, την ενεργότητα του ιχνηθέτη και τον αριθμό των counts στην περιοχή του εξεταζόμενου ραδιονουκλιδίου. Υπολογίζεται δε από την σχέση:

$$R_{\text{chem}} = \frac{n_T}{C_T m_T \varepsilon t_m} \exp(\lambda_T t_T) \quad (4.16)$$

Η απόδοση ε υπολογίζεται από την 4.8.

4.9.2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ

4.9.2.1. ΜΕΜΟΝΟΜΕΝΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Τα σφάλματα (uncertainties) ζύγισης εκτιμώνται από τα δεδομένα των πιστοποιητικών βαθμονόμησης και από τις συστάσεις του κατασκευαστή σχετικά με την αβεβαιότητα του εκάστοτε εργαστηριακού ζυγού. Το σφάλμα που αφορά την ενεργότητα του ιχνηθέτη επίσης παρέχεται από αντίστοιχο πιστοποιητικό που παρέχεται από τον κατασκευαστή.

Η αβεβαιότητα των counts $u(n)$ ισούται με

$$u(n) = \sqrt{n} \quad (4.17)$$

και ισχύει ότι ο ρυθμός μέτρησης των counts ισούται με:

$$r = \frac{n}{t_m} \quad (4.18)$$

επομένως:

$$u(r)^2 = \frac{n}{t_m^2} = \frac{r}{t_m} \quad (4.19)$$

Οι αβεβαιότητες σχετικά με τα μετρούμενα counts για τα ραδιονουκλίδια ανάλυσης και τον ιχνηθέτη υπολογίζονται αντίστοιχα από την 4.19. Στην περίπτωση του background, λόγω του ότι ο αριθμός των counts συνήθως είναι πολύ μικρός δεν ισχύει η 4.17. Επομένως οι αβεβαιότητες που σχετίζονται με το υπόβαθρο υπολογίζονται από τις μέσες τιμές και τις τυπικές αποκλίσεις πολλών και μακροχρόνιων μετρήσεων υποβάθρου σύμφωνα με τα παρακάτω:

$$r_{0a} = \sum r_{0i} / n_b \quad (4.20)$$

Όπου r_{0a} η μέση τιμή των μετρήσεων counts για το background- n_b , κάθε μία εκ των οποίων αντιστοιχεί σε ένα ρυθμό μέτρησης r_{0i} , και:

$$u(r_0) = \frac{\sum (r_{0i} - r_{0a})^2}{n_b - 1} \quad (4.21)$$

Όπου $u(r_0)$ η τυπική απόκλιση διαδοχικών μετρήσεων υποβάθρου n_b .

Από τις παραπάνω σχέσεις υπολογίζονται και οι αντίστοιχες αβεβαιότητες για όλα τα εμπλεκόμενα ραδιονουκλίδια στην ανάλυση και για τον ιχνηθέτη. Οι αβεβαιότητες σχετικά με τους συντελεστές διάσπασης (uncertainties for decay correction factors) ισούνται με:

$$u(f_T) = f_T t_T u(\lambda_T) \quad (4.22)$$

Όπου οι αβεβαιότητες των σταθερών διάσπασης παρέχονται σε αντίστοιχους πίνακες. Η αβεβαιότητα του χρόνου μέτρησης θεωρείται αμελητέα ($u(t) = 0$) [118].

4.9.2.2. ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα (combined uncertainty) κατά τον υπολογισμό της ενεργότητας των ραδιονουκλιδίων υπολογίζεται από την γενική εξίσωση:

$$u(a) = \sqrt{\sum_i \left(\frac{d_{a_i}}{d_{x_i}} \right) u(x_i)^2} \quad (4.23)$$

Όπου x_i τα μεμονωμένα στοιχεία αβεβαιότητας της ενεργότητας a . Στην σχέση 4.13 οι αριθμοί των counts αντικαθίστανται με τους ρυθμούς των μέτρησης των counts οι οποίοι εκφράζονται με την διαφορά ολικών ρυθμών μέτρησης και ρυθμών counts του υποβάθρου,

ώστε να ληφθεί υπόψη ότι οι χρόνοι μέτρησης του δείγματος και του υποβάθρου είναι συνήθως διαφορετικοί. Η εξίσωση που προκύπτει είναι:

$$\alpha = \frac{C_T (r-r_0)}{m_s (r_T-r_{0T})} m_T f_T \quad (4.24)$$

Από την μερική παραγωγή της 4.24 ως προς όλες τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στην εξίσωση και με την προσαρμογή της 4.19 για το δείγμα και τον ιχνηθέτη αντίστοιχα, ισχύει ότι:

$$u(a) = \left(\frac{a}{r-r_0}\right)^2 \frac{r}{t_m} + \left(-\frac{a}{r-r_0}\right)^2 u(r_0)^2 + \left(\frac{a}{r_T-r_{0T}}\right)^2 \frac{r_T}{t_m} + \left(\frac{a}{r_T-r_{0T}}\right)^2 u(r_{0T})^2 \\ + \left(\frac{a}{C_T}\right)^2 u(C_T)^2 + \left(-\frac{a}{m_s}\right)^2 u(m_s)^2 + \left(\frac{a}{m_T}\right)^2 u(m_T)^2 + (-t_T a)^2 u(\lambda_T)^2 \quad (4.25)$$

Η συνδυασμένη δε σχετική αβεβαιότητα (relative combined uncertainty) της ενεργότητας αναφερόμενη στην ημερομηνία δειγματοληψίας έπεται από την μερική παραγωγή της 4.15 υπολογίζεται από την σχέση:

$$\left(\frac{u(a_0)}{a_0}\right)^2 = \left(\frac{u(a)}{a}\right)^2 + t^2 u(\lambda_A)^2 \quad (4.26)$$

Ο υπολογισμός της σχετικής συνδυασμένης αβεβαιότητας προκύπτει από την επεξεργασία της 4.16 όπου τελικά:

$$u_{rel}(R_{Chem})^2 = \left(\frac{r_T}{t_m} + \frac{r_{0T}}{t_0}\right) \left(\frac{1}{r_T-r_{0T}}\right) + u_{rel}(C_T)^2 + u_{rel}(\varepsilon)^2 + u_{rel}(m_p)^2 + \\ t_T^2 u(\lambda_T)^2 \quad (4.27)$$

Ομοίως, από την 4.8 για την σχετική αβεβαιότητα της απόδοσης ισχύει:

$$u_{rel}(\varepsilon)^2 = \left(\frac{r_{CS}}{t_{CS}} + \frac{r_{BG}}{t_{BG}}\right) \left(\frac{1}{r_{CS}-r_{BG}}\right) + u_{rel}(A_{CS})^2 + u_{rel}(I)^2 + t_{CS}^2 u(\lambda_{CS})^2 \quad (4.28)$$

Όπου CS, BG αναφέρονται στην πρότυπη πηγή βαθμονόμησης και στο υπόβαθρο που αντιστοιχεί στις κορυφές της πηγής αντίστοιχα, A_{CS} η ενεργότητα της πηγής, I η πιθανότητα/αφθονία της α -ακτινοβολίας, t_{CS} το χρονικό διάστημα μεταξύ βαθμονόμησης της πηγής και μέτρησης και λ_{CS} η σταθερά διάσπασης της πηγής [118].

4.9.3. ΚΑΤΩΦΛΙ ΑΠΟΦΑΣΗΣ ΚΑΙ ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΑΝΙΧΝΕΥΣΙΜΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑ

Το κατώφλι απόφασης (decision threshold) υπολογίζεται βάσει του προτύπου ISO11929, 2010 σύμφωνα με την σχέση [113]:

$$\alpha^* = k_{1-a} u(0) \quad (4.29)$$

Όπου η k_{1-a} λαμβάνεται σαν σταθερά ίση με 1.65 και η $u(0)$ μπορεί να υπολογιστεί από τις 4.25, 4.26 αντικαθιστώντας όπου r το r_{BG} . Το κατώφλι απόφασης λαμβάνεται υπόψη σαν ενεργότητα και εκφράζεται σε μονάδες Bq/Kg^{-1} .

Το όριο ανίχνευσης σύμφωνα με το ίδιο πρότυπο υπολογίζεται ως:

$$\alpha^{\#} = k_{1-a} u(0) + k_{1-\beta} u(\alpha^{\#}) \quad (4.30)$$

Υποθέτοντας ότι $\alpha=\beta$, τότε $k_{1-a} = k_{1-\beta} = k$. Το όριο ανίχνευσης, επίσης λαμβάνεται υπόψη σαν ενεργότητα και εκφράζεται σε μονάδες Bq/Kg^{-1} .

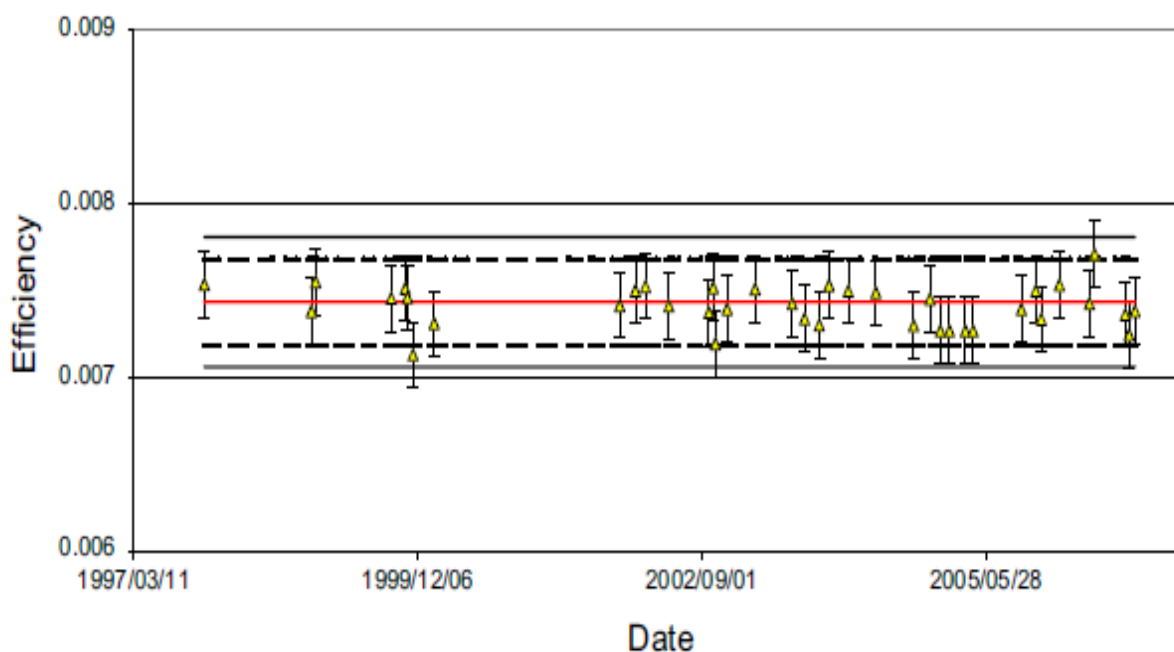
Αν δεν ληφθεί υπόψη το κατώφλι απόφασης, το ελάχιστο όριο ανίχνευσης ή ελάχιστη ανιχνεύσιμη ενεργότητα (minimum detectable activity/ M.D.A) υπολογίζεται με την μέθοδο curie σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [188]:

$$M. D. A. = \frac{2.71+4.65\sqrt{b}}{t_m \epsilon R_{chem} V} \quad (4.31)$$

Όπου b τα counts του background, t_m ο χρόνος μέτρησης, ϵ η απόδοση της μέτρησης, R_{chem} η χημική απόδοση και V ο όγκος του δείγματος.

4.10. ΠΟΙΟΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Ο ποιοτικός έλεγχος (quality assurance) των μετρήσεων περιλαμβάνει αρχικά τον έλεγχο της βαθμονόμησης ενέργειας (calibration check). Πραγματοποιείται με την χρήση πρότυπης πηγής τουλάχιστον δύο α-εκπομπών. Οι παράγοντες που καθορίζουν την σταθερότητα και ορθή λειτουργία του συστήματος είναι ο έλεγχος της τοποθεσίας (peak location) των κορυφών, το FWHM και της απόδοσης μέτρησης των ραδιονουκλιδίων που υπάρχουν στην πηγή. Οι μετρούμενες τιμές προσαρμόζονται σε γράφημα ελέγχου (control chart) σε σχέση με την ημερομηνία μέτρησης και την χρονολογία. Στο γράφημα καθορίζονται οι μέσες τιμές και τα όρια προειδοποίησης και ελέγχου. Οι αποκλίσεις κατά 2σ και 3σ από τις μέσες τιμές θεωρούνται τιμές προειδοποίησης και ελέγχου (σχ.60).



Σχήμα 60. Διάγραμμα ελέγχου α-φασματοσκοπικού συστήματος στο οποίο αναφέρονται τα δεδομένα απόδοσης με τις αβεβαιότητές τους (1σ), οι μέσες τιμές, τα επίπεδα προειδοποίησης ($\pm 2\sigma$ από την μέση τιμή) και ελέγχου ($\pm 3\sigma$ από την μέση τιμή) [118].

Όταν μετρούμενες τιμές βρίσκονται έξω από αυτά τα όρια το σύστημα πρέπει να ελέγχεται και να επισκευάζεται. Συνήθως αυτό απαιτεί αντικατάσταση των ανιχνευτών.

Επιπρόσθετες απαραίτητες ενέργειες στον ποιοτικό έλεγχο των μετρήσεων τέλος, είναι ο έλεγχος υποβάθρου (background check) και ο έλεγχος παλμογεννήτριας (pulser check) ο οποίος πραγματοποιείται για να πιστοποιηθεί η ορθή λειτουργία των ηλεκτρονικών συστημάτων του οργάνου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο:

Πειραματικό μέρος

5.1. Πρόλογος

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διατριβής χωρίστηκε σε δύο ενότητες σε συμφωνία με το θέμα της. Η ανάπτυξη της μεθοδολογίας όσον αφορά την ραδιοχημική ανάλυση και την α-φασματοσκοπία, αντικείμενα τα οποία απασχόλησαν αποκλειστικά, καθώς επίσης και η ανάλυση ραδιονουκλιδίων σε υδατικά δείγματα έλαβαν χώρα μέσω πραγματοποίησης υδρολογικής μελέτης ποτάμιων υδάτων της Ελληνικής περιφέρειας. Παράλληλα, η βελτίωση της μεθοδολογίας πραγματοποιήθηκε με την ανάπτυξη νέας τεχνικής δέσμευσης ουρανίου με την χρήση εκλεκτικής συμπλοκοποιητικής μεμβράνης.

Αρχικά, μελετήθηκε το υπόβαθρο, η ανάλυση και η μετακίνηση των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων σε επιφανειακά ύδατα και συγκεκριμένα στα μεγάλα ποτάμια της χώρας. Η συγκεκριμένη έρευνα, είναι πρωτοπόρα για τα Ελληνικά δεδομένα διότι καλύφθηκε όλη η επικράτεια και εκτιμήθηκαν τα επίπεδα των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων για πρώτη φορά σε τέτοιο εύρος. Παρουσιάστηκε με τον τρόπο αυτό πλήρης υδρολογική μελέτη ραδιολογικού και γεωχημικού ενδιαφέροντος. Δημοσιεύθηκε δε στο έγκριτο επιστημονικό περιοδικό με κριτές *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*.

Το δεύτερο πειραματικό σκέλος της διατριβής όπως ήδη αναφέρθηκε είχε ως αντικείμενο την βελτίωση της μεθοδολογίας και την ανάπτυξη νέας μεθόδου δέσμευσης ουρανίου με την χρήση ειδικής συμπλοκοποιητικής μεμβράνης και εν συνεχεία την ανάλυση ισοτόπων ουρανίου. Για τον σκοπό αυτό αναπτύχθηκε μέθοδος δέσμευσης ουρανίου μέσω μεμβρανικής συμπλοκοποίησης και κατ'επέκταση η ραδιοχημική ανάλυση των ισοτόπων ουρανίου στο πόσιμο και το θαλάσσιο ύδωρ. Ομοίως με την προηγούμενη έρευνα, η μελέτη αυτή δημοσιεύθηκε στο διεθνές περιοδικό χημείας *Analytical Chemistry*.

5.2. ΜΕΛΕΤΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΙΑΛΥΜΕΝΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ΚΑΙ $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ

5.2.1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για πρώτη φορά, πραγματοποιήθηκε ραδιολογική μελέτη όσον αφορά τα επίπεδα και τις ισορροπίες $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ στα μεγάλα Ελληνικά ποτάμια. Η εκτίμηση των επιπέδων της φυσικής ραδιενέργειας στα ποτάμια ύδατα είναι πολύ σημαντική διότι παρέχει πληροφορίες σε σχέση με το εύρος διάβρωσης των εδαφών από τα οποία διέρχονται, καθώς επίσης και για την μετακίνηση των ραδιονουκλιδίων. Επιπρόσθετα, πρέπει να ληφθεί υπόψη το ότι τα ποτάμια ύδατα συμμετέχουν στην μεταφορά ραδιονουκλιδίων στην θάλασσα, χρησιμοποιούνται για αρδευτικούς σκοπούς ενώ σε πολλές χώρες χρησιμοποιούνται και για πόση.

Το κλάσμα ενεργοτήτων $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ είναι υψηλότερο της μονάδας ενώ το αντίστοιχο κλάσμα $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ μικρότερο, υποδεικνύοντας την διατάραξη της ισορροπίας των εν λόγω ζευγών ραδιονουκλιδίων. Οι συσχετίσεις μεταξύ των ισοτόπων ουρανίου καθώς επίσης και μεταξύ ^{210}Po και ^{210}Pb είναι αρκετά ικανοποιητικές. Τα ισότοπα ουρανίου διαχωρίστηκαν με ανταλλαγή ανιόντων και εναποτέθηκαν σε ατσάλινα πλακίδια με ηλεκτρόλυση. Το ^{210}Po εναποτέθηκε σε πλακίδια νικελίου με την μέθοδο της αυθόρμητης εναπόθεσης ενώ ο ραδιενεργός μόλυβδος ^{210}Pb (μητρικό ραδιονουκλίδιο) προσδιορίστηκε εμμέσως μέσω της εκ νέου τροφοδότηση με ^{210}Po (θυγατρικό ραδιονουκλίδιο) στα διαλύματα εναπόθεσης πολωνίου. Οι πηγές που δημιουργήθηκαν, μετρήθηκαν με α-φασματοσκοπία.

5.2.2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Η Ελλάδα αποτελεί το νοτιότερο άκρο της Βαλκανικής χερσονήσου και ως εκ τούτου τα Ελληνικά ποτάμια συμμετέχουν στην μεταφορά ραδιονουκλιδίων στην Μεσόγειο θάλασσα. Συνολικά συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν 19 δείγματα (σχ.61).

Η δειγματοληψία σχεδιάστηκε έτσι ώστε να καλυφθεί όλη η επικράτεια και κυρίως να συμπεριληφθούν οι μεγάλοι ποταμοί της Ελλάδας. Πραγματοποιήθηκε δε τους μήνες της άνοιξης δεδομένων των βέλτιστων συνθηκών ροής την συγκεκριμένη εποχή στη χώρα. Σχετιζόμενα με την γεωγραφική θέση των ποταμών που μελετήθηκαν, 10 δείγματα (S_1 έως S_{10}) συλλέχθηκαν από το βόρειο-βόρειοανατολικό και βορειοδυτικό τμήμα της χώρας, 6

δείγματα (S₁₁ έως S₁₆) από το κεντρικό και τρία από το νότιο (S₁₇ έως S₁₉). Δύο σημεία δειγματοληψίας επιλέχθηκαν για τον ποταμό Νέστο. Πέντε σημεία δειγματοληψίας (S₁, S₂, S₃-S₄, S₅ and S₇) αναφέρονται σε ποταμούς που διασχίζουν άλλες Βαλκανικές χώρες, εισχωρούν στο Ελληνικό έδαφος και ρέουν στις βόρειες Ελληνικές θάλασσες. Εκτός από τον ποταμό Αώο (S₁₀) ο οποίος πηγάζει στην Ελλάδα και εκβάλλει στην Αδριατική θάλασσα, όλοι οι άλλοι ποταμοί εκβάλλουν στις Ελληνικές θάλασσες. Λεπτομέρειες σχετικά με την ακριβή τοποθεσία των σημείων δειγματοληψίας και των αντίστοιχων ποταμών αναφέρονται στον πίνακα 12.



Σχήμα 61. Σημεία δειγματοληψίας των εξεταζόμενων ποταμών.

Πίνακας 12. Δεδομένα τοποθεσίας των εξεταζόμενων ποταμών.

Σημείο Δειγματοληψίας	Ποταμός	N ⁰	E ⁰
S1	Αρδας	41.625577	26.41945483
S2	Έβρος	41.256511	26.33080052
S3	Νέστος	41.324612	24.2602822
S4	Νέστος	40.994284	24.74379676
S5	Στρυμόνας	41.310722	23.33924327
S6	Γαλλικός	40.81065	22.85536175
S7	Αξιός	41.107815	22.53639423
S8	Λουδίας	40.673993	22.54061186
S9	Αλιάκμονας	40.546194	22.3276095
S10	Αώος	40.063791	20.61074615
S11	Πηνειός	39.653108	22.22344357
S12	Αχελώος	38.410901	21.26909257
S13	Σπερχειός	38.813325	22.49479135
S14	Ασωπός	38.2991004	23.66659731
S15	Κηφισός	37.984719	23.68301434
S16	Γλαύκος	38.214511	21.71978856
S17	Αλφειός	37.47769	22.061204
S18	Ευρώτας	37.0902715	22.42861033
S19	Κοίλιαρης	35.4554927	24.14625769

5.2.3. ΠΡΟΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Έπειτα από την συλλογή τους, τα δείγματα φιλτράνθηκαν με φίλτρα πορώδους 0.45 μm ώστε να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα σωματίδια όπως πάγια πραγματοποιείται σε αντίστοιχες υδρολογικές μελέτες [189] και αποθηκεύτηκαν σε φιάλες πολυαιθυλενίου. Στην συνέχεια τα δείγματα οξινίστηκαν μέχρι τιμής $\text{pH}=2$ ώστε να αποφευχθεί προσρόφηση των ραδιονουκλιδίων στα τοιχώματα των φιαλών [110].

5.2.4. ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ

Η ανάλυση ουρανίου πραγματοποιήθηκε στο ένα λίτρο δείγματος. Γνωστή ποσότητα ισοτόπου ^{232}U ($t_{1/2}=68.9\text{y}$) με καθορισμένη ενέργεια α -σωματιδίων, προστέθηκε στα δείγματα ως ιχνηθέτης ώστε να υπολογιστεί η χημική απόδοση και η ενεργότητα των ισοτόπων ουρανίου που εξετάστηκαν στο τέλος της διαδικασίας. Στη συνέχεια τα δείγματα εξατμίστηκαν μέχρι ξηρού αρχικά με την χρήση περιστροφικής εξάτμισης (σχ.62) υπό ελαττωμένη πίεση καθώς επίσης και δια βρασμού σε μαγνητικό αναδευτήρα προς σύγκριση αποδόσεων (δεν παρατηρήθηκαν αποκλίσεις) και τα ισότοπα ουρανίου διαχωρίστηκαν από παρεμποδιστικά ραδιονουκλίδια και άλλα ιόντα με ανταλλαγή ανιόντων (σχ.63). Τα υπολείμματα διαλύθηκαν σε διάλυμα 8.0M HCl, προστέθηκαν στις στήλες χρωματογραφίας και η έκλυση ουρανίου επιτεύχθηκε έπειτα από την προσθήκη διαλύματος 0.1M HCl [190].

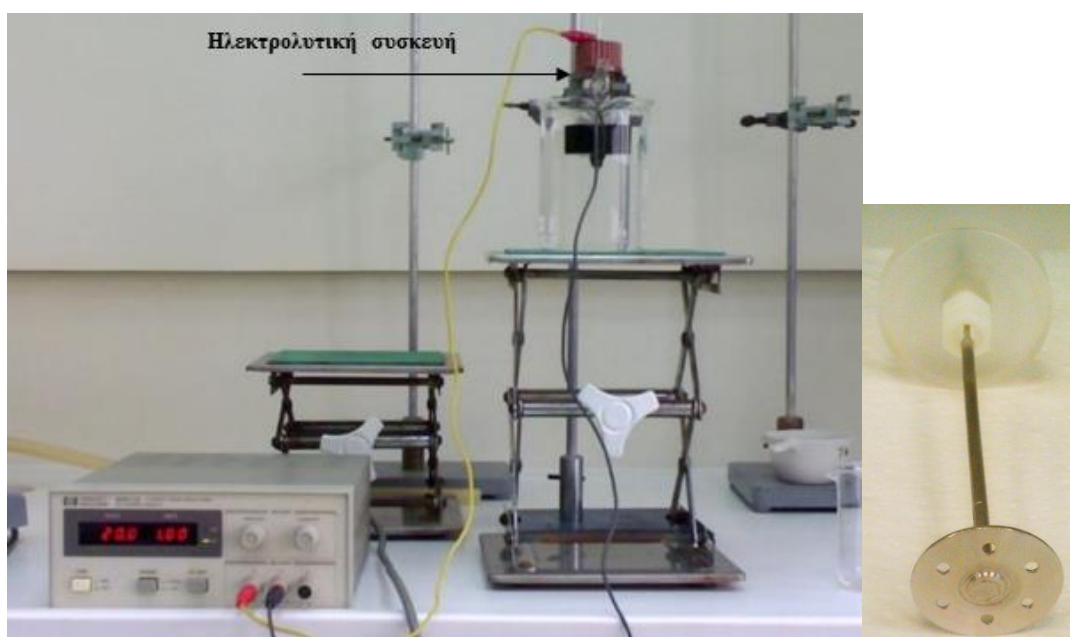


Σχήμα 62. Σύστημα περιστροφικής εξάτμισης που χρησιμοποιήθηκε.



Σχήμα 63. Γυάλινες στήλες χρωματογραφίας ανταλλαγής ανιόντων παρούσας έρευνας.

Η προετοιμασία των πηγών μέτρησης πραγματοποιήθηκε με ηλεκτρόλυση μέσω ανόδου λευκόχρυσου (σχ.64) σε ατσάλινα πλακίδια διαμέτρου 25 mm και πάχους 1 mm (σχ.41), ηλεκτρολυτικό διάλυμα θεικού οξέος/ θεικού αμμωνίου, με ένταση ρεύματος 1.2A και για χρόνο 1h. 1min πριν το τέλος της διαδικασίας προστίθεται εντός της κυψελίδας 1mL NH_3 , γεγονός που προάγει την εναπόθεση ουρανίου στα πλακίδια.

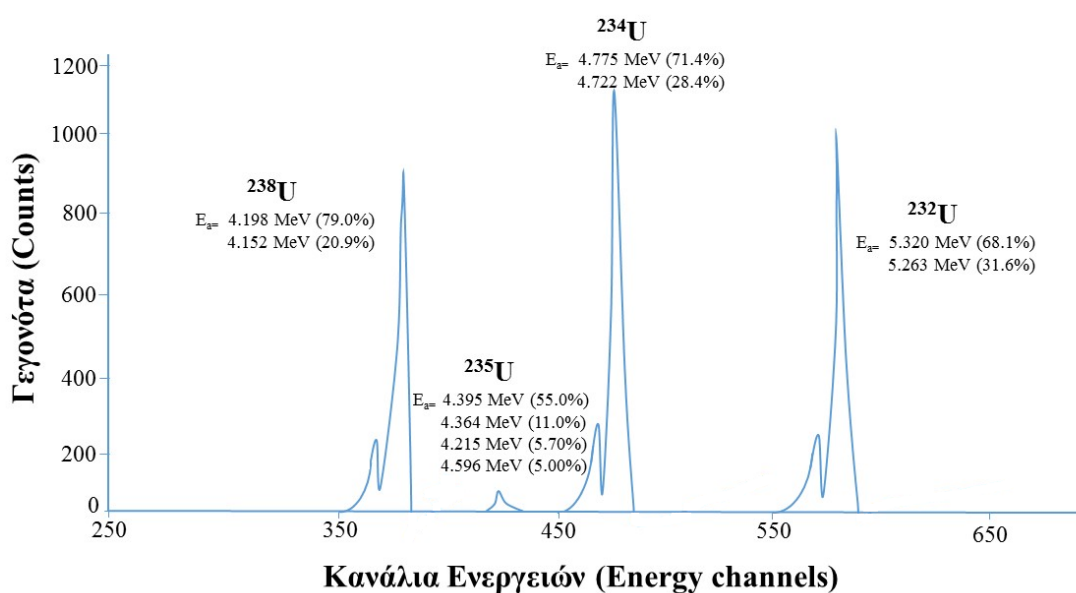


Σχήμα 64. Διάταξη ηλεκτρόλυσης και άνοδος λευκόχρυσου που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των δοκιμίων μέτρησης. Η γυάλινη ηλεκτρολυτική συσκευή παρέμενε εμποτισμένη σε δις απιονισμένο ύδωρ προς ψύξη.

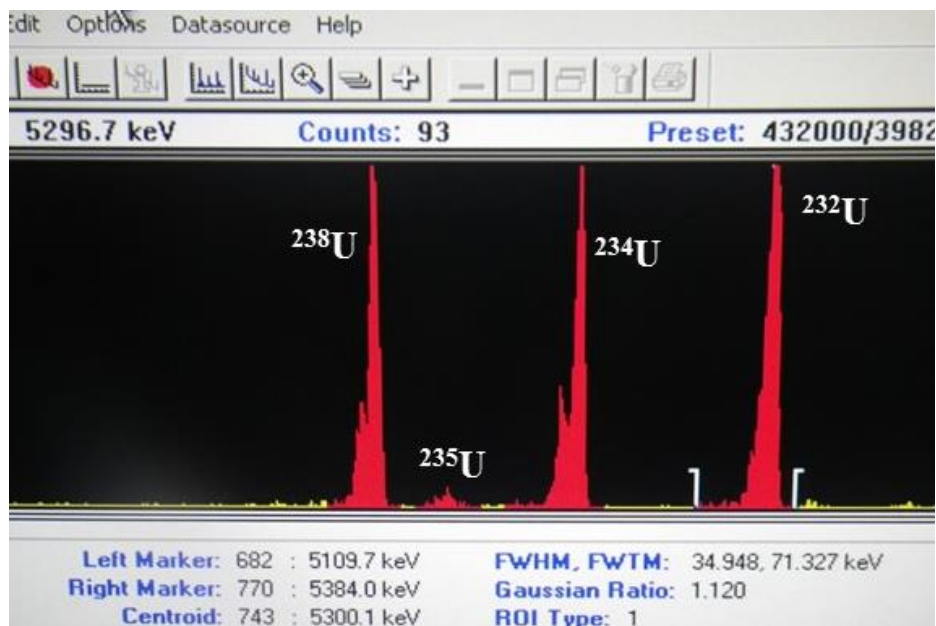
Οι πηγές μετρήθηκαν στη συνέχεια με α-φασματοσκοπία [190] σε πλήρες αυτοματοποιημένο α-φασματοσκοπικό σύστημα Canberra a-analyst (σχ.65), το οποίο διαθέτει 12 ανιχνευτές PIPSi ενεργής επιφάνειας 600mm². Τα φάσματα που προέκυψαν (σχ.66-67) αναλύθηκαν με το λογισμικό Alpha analyst Genie 2000. Το σύστημα είχε βαμονομηθεί ενεργειακά και όσον αφορά την απόδοσή του με πρότυπη πηγή γνωστών ενεργοτήτων σε ²³⁹Pu, ²⁴¹Am και ²⁴⁴Cm.



Σχήμα 65. α-Φασματοσκοπικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διατριβή.



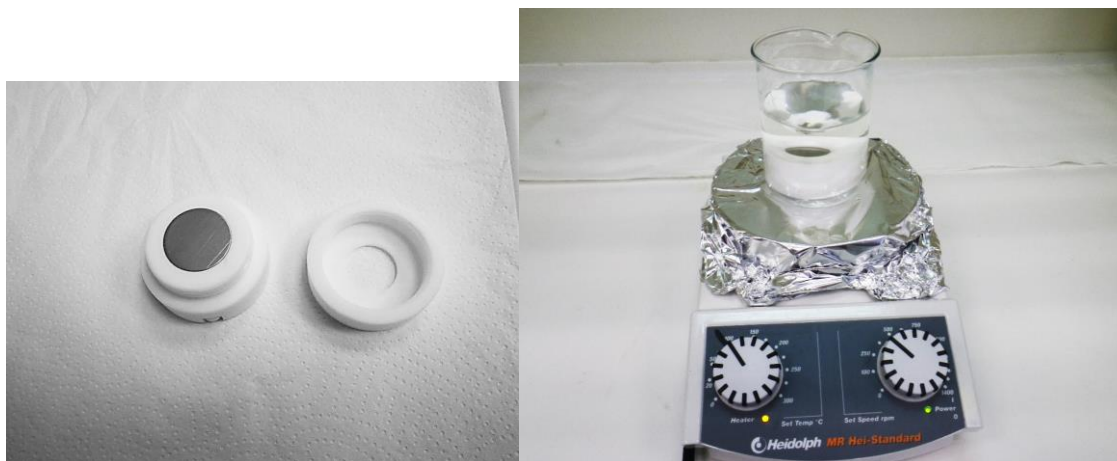
Σχήμα 66. Θεωρητικό φάσμα ανάλυσης ουρανίου.



Σχήμα 67. Φάσμα ανάλυσης ουρανίου όπως αυτό προκύπτει στο α-φασματοσκοπικό σύστημα.

5.2.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ^{210}Po ΚΑΙ ^{210}Pb

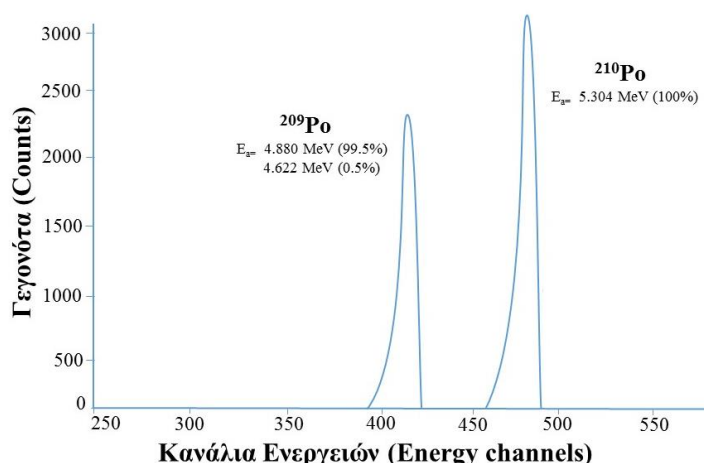
Η ανάλυση ^{210}Po πραγματοποιήθηκε σε 0.5L δείγματος έπειτα από την πλήρη εξάτμισή του σε rotary evaporator καθώς επίσης και με κοινή εξάτμιση στους 80°C προς σύγκριση απωλειών όπου τελικά δεν παρατηρήθηκαν διαφορές όπως και στην περίπτωση της ανάλυσης ουρανίου. Ως ιχνηθέτης χρησιμοποιήθηκε ^{209}Po ($t_{1/2} = 125.2\text{y}$). Για την εναπόθεση πολωνίου ακολουθήθηκε η μέθοδος της αυθόρμητης εναπόθεσης σε πλακίδια νικελίου καθαρότητας 99%, διαμέτρου 25 mm και πάχους 0.5 mm [176] τα οποία προσαρτήθηκαν σε συσκευή εναπόθεσης κατασκευασμένης από teflon (σχ.68). Οι συνθήκες εναπόθεσης ήταν 55°C για 3h ανάδευσης σε διάλυμα 0.5M HCl.



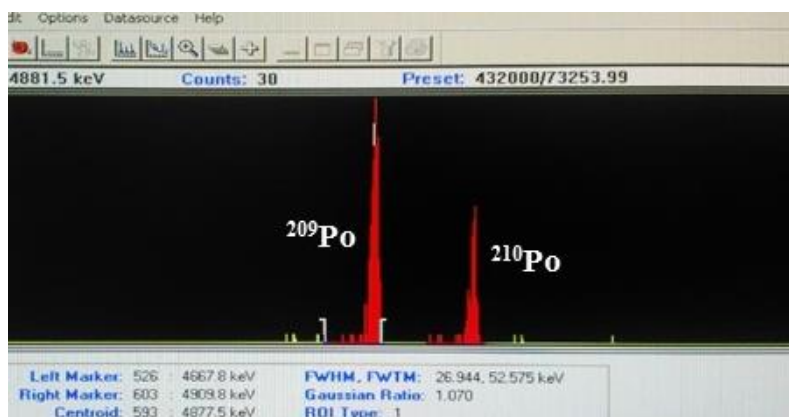
Σχήμα 68. Συσκευή και διαδικασία αυθόρμητης εναπόθεσης.

Έχει παρατηρηθεί σε διάφορες μελέτες, ότι απώλειες πολωνίου συμβαίνουν στα στάδια επεξεργασίας των δειγμάτων και εναπόθεσης εξαιτίας της πτητικότητας του πολωνίου και λόγω του ότι οι χημικές διαδικασίες δεν είναι απόλυτα αποδοτικές [191]. Οι απώλειες λόγω θερμότητας βρέθηκε να λαμβάνουν χώρα στους 100°C [122] επομένως η χρήση ξηρής καύσης δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση πολωνίου.

Στην παρούσα μελέτη, τα δείγματα τελικά εξατμίστηκαν ήπια στους 80°C ώστε να αποφευχθούν απώλειες λόγω θερμότητας. Τα υπολείμματα επεξεργάστηκαν με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ, διαδικασία που υποβοηθά στην διάλυση τυχόντων οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα δείγματα και εάν παρέμεναν θα λειτουργούσαν παρεμποδιστικά στην ανάλυση. Τα τελικά υπολείμματα διαλύθηκαν σε διάλυμα 0.5M υδροχλωρικού οξέος και μικρή ποσότητα ασκορβικού οξέος προστέθηκε σαν αναγωγικός παράγοντας, κυρίως για την αναγωγή του Fe^{+3} που δρα παρεμποδιστικά, σε Fe^{+2} . Τα πλακίδια μετρήθηκαν με α-φασματοσκοπία (σχ. 69-70).



Σχήμα 69. Θεωρητικό φάσμα ανάλυσης πολωνίου.



Σχήμα 70. Φάσμα ανάλυσης πολωνίου όπως αυτό προκύπτει στο α-φασματοσκοπικό σύστημα.

Τα διαλύματα εναπόθεσης αποθηκεύτηκαν σε γυάλινες φιάλες για χρονικό διάστημα από έξι μήνες έως έναν χρόνο ώστε να χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση ^{210}Pb . Λόγω του ότι ο ^{210}Pb είναι μητρικό ραδιονουκλίδιο του ^{210}Po (σχ.9), έπειτα από την εναπόθεση πολωνίου στο διάλυμα εναπόθεσης παραμένει ο ραδιενεργός μόλυβδος ο οποίος συνεχίζει να διασπάται τροφοδοτώντας το διάλυμα εκ νέου με ^{210}Po . Το φαινόμενο αυτό χρησιμοποιείται για τον έμμεσο προσδιορισμό ^{210}Pb , μέσω της μέτρησης του ^{210}Po που παράχθηκε από την διάσπαση του ^{210}Pb . Λόγω του ότι οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ομοίως με α-φασματοσκοπία, τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης είναι πολύ χαμηλά. Η χημική απόδοση και η ενεργότητα του επανατροφοδοτούμενου ^{210}Po πραγματοποιήθηκε με νέα προσθήκη ιχνηθέτη ^{209}Po .

5.2.6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

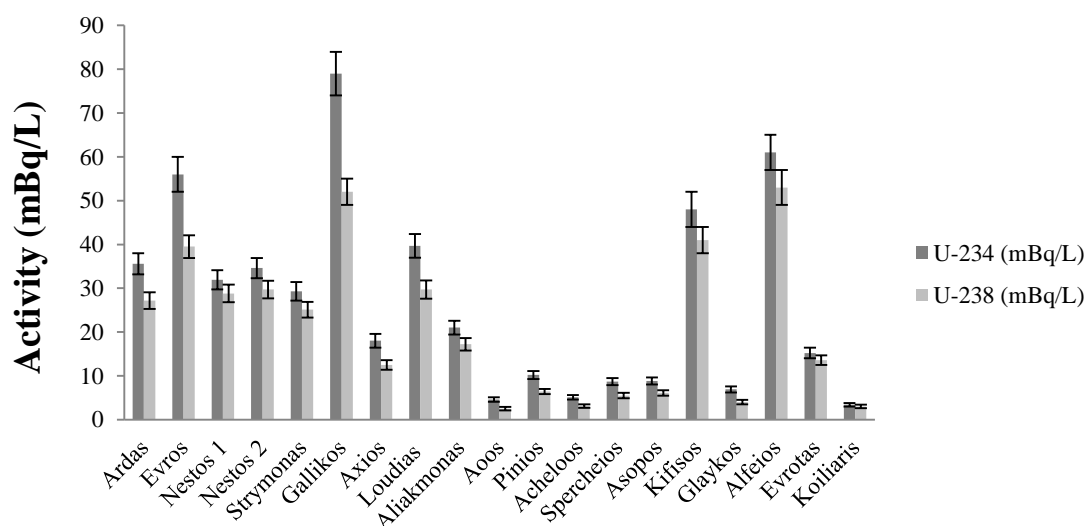
Οι ενεργότητες των εξεταζόμενων ραδιονουκλιδίων παρατίθενται στον πίνακα 13.

Πίνακας 13. Ενεργότητες ^{238}U , ^{234}U , ^{210}Pb και ^{210}Po .

Σημείο δειγματοληψίας/ Ποταμός	^{238}U (mBq/L)	^{238}U (μg/L)	^{234}U (mBq/L)	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	^{210}Po (mBq/L)	^{210}Pb (mBq/L)	$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$
S ₁ (Άρδας)	27.2±1.9	2.19±0.15	35.6±2.4	1.31±0.13	2.49±3.3	3.3±0.7	0.75±0.18
S ₂ (Εβρος)	39.5±2.6	3.18±0.29	56±4	1.42±0.14	1.4±0.3	2±1	0.7±0.4
S ₃ (Νέστος 1)	28.8±2.0	2.32±0.16	31.9±2.2	1.10±0.11	4.3± 0.4	6.3±0.9	0.68±0.12
S ₄ (Νέστος 2)	29.7±2.0	2.40±0.16	34.6±2.3	1.16±0.11	4.24±0.28	5.2±0.5	0.81±0.09
S ₅ (Στρυμόνας)	25.1±1.8	2.03±0.15	29.3±2.1	1.17±0.12	4.7±0.3	5.6±1.0	0.84±0.16
S ₆ (Γαλλικός)	52±3	4.2±0.3	79±5	1.51±0.14	6.9±0.4	7.7±1.5	0.9±0.2
S ₇ (Αξιός)	12.5±1.1	1.00±0.09	18.0±1.6	1.44±0.18	18.9±0.8	20±3	0.95±0.15
S ₈ (Λουδίας)	29.7±2.1	2.40±0.17	39.7±2.7	1.34±0.13	3.8±0.3	4.8±0.9	0.79±0.16
S ₉ (Αλιάκμονας)	17.2±1.4	1.39±0.11	21.0±1.6	1.22±0.14	2.25±0.24	3.0±0.6	0.75±0.17
S ₁₀ (Αώος)	2.5±0.4	0.20±0.03	4.6±0.5	1.8±0.3	2.5±0.4	5.1±0.7	0.49±0.10
S ₁₁ (Πηνειός)	6.4±0.6	0.51±0.05	10.2±0.9	1.60±0.21	0.51±0.24	1.5±0.5	0.3±0.2
S ₁₂ (Αχελώος)	3.1±0.4	0.25±0.03	5.1±0.5	1.65±0.27	1.45±0.25	2.2±0.6	0.66±0.21
S ₁₃ (Σπερχειός)	5.5±0.6	0.44±0.05	8.7±0.8	1.58±0.22	3.25±0.29	4.2±0.9	0.78±0.18
S ₁₄ (Ασωπός)	6.1±0.6	0.50±0.05	8.8±0.8	1.44±0.19	15±1	24.6±2.6	0.61±0.08
S ₁₅ (Κηφισός)	41±3	3.30±0.25	48±4	1.17±0.13	1.3±0.5	5±1	0.26±0.11
S ₁₆ (Γλαύκος)	4±0.5	0.22±0.04	6.9±0.7	1.72±0.28	1.8±0.3	3.1±0.7	0.58±0.17
S ₁₇ (Αλφειός)	53±4	4.2±0.3	61±4	1.15±0.11	1.55±0.21	2.0±0.6	0.77±0.25
S ₁₈ (Ευρώτας)	13.6±1.1	1.10±0.09	15.2±1.2	1.12±0.13	4.41±0.29	5.2±1.1	0.85±0.19
S ₁₉ (Κοιλιάρης)	3.0±0.4	0.24±0.03	3.4±0.4	1.13±0.20	6.2±0.5	8.0±1.5	0.77±0.16

Η ενεργότητα του ^{238}U κυμάνθηκε από 2.5 ± 0.4 mBq/L έως 53 ± 4 mBq/L με μέση τιμή 21.1 mBq/L, ενώ οι αντίστοιχες ενεργότητες για το ^{234}U κυμάνθηκαν μεταξύ 3.4 ± 0.4 mBq/L και 79 ± 4 mBq/L με μέση τιμή τα 27.2 mBq/L (σχ.71). Η μάζα του ^{238}U υπολογίστηκε από 0.20 ± 0.03 $\mu\text{g/L}$ έως 4.2 ± 0.3 $\mu\text{g/L}$, με μέση τιμή 1.7 $\mu\text{g/L}$. Η ενεργότητα του ^{210}Po κυμάνθηκε από 0.51 ± 0.24 mBq/L έως 18.9 ± 0.8 mBq/L με μέση τιμή 4.6 mBq/L (σχ.72).

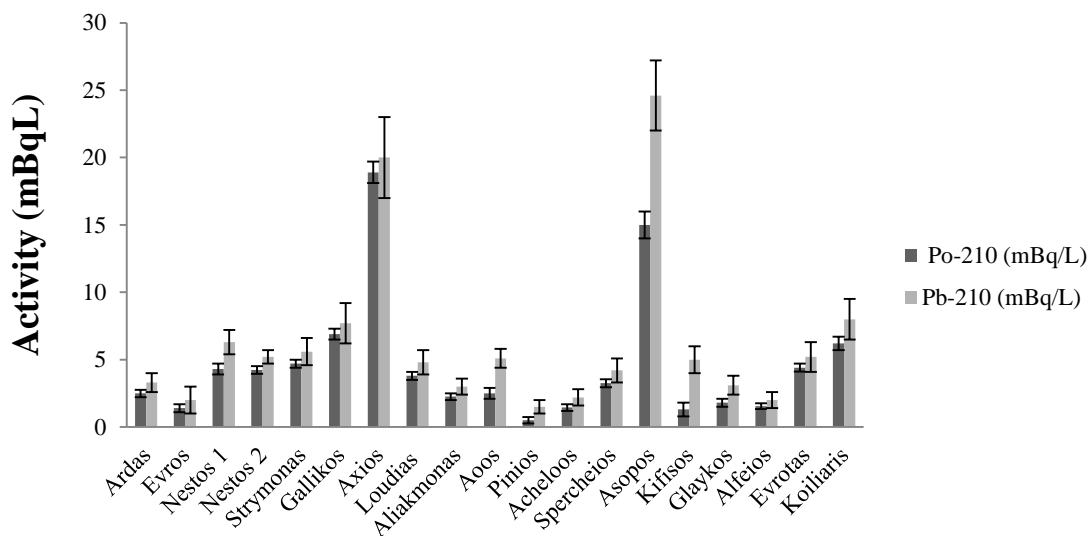
Λεδομένου του ότι το στάδιο διαχωρισμού δεν είναι απόλυτα αποδοτικό, ποσότητα ιχνηθέτη ^{209}Po που προστέθηκε κατά την πρώτη εναπόθεση για τον προσδιορισμό ^{210}Po παραμένει στα διαλύματα που αποθηκεύονται για τον προσδιορισμό του ^{210}Pb όπως αναλύθηκε προηγουμένως. Επιπρόσθετα, ποσότητα ^{210}Po που δεν εναποτέθηκε στα πλακίδια νικελίου κατά την πρώτη εναπόθεση παραμένει ομοίως στα διαλύματα. Τα προηγούμενα έχουν ως αποτέλεσμα την υπερεκτίμηση της ποσότητας ^{209}Po και ^{210}Po κατά την δεύτερη εναπόθεση με αποτέλεσμα εάν δεν γίνουν οι κατάλληλοι υπολογισμοί ο αναλυτής να οδηγείται σε εσφαλμένους υπολογισμούς. Η επίδρασή του ^{210}Po είναι μικρότερη λόγω του μικρότερου χρόνου ημιζωής που έχει, παρόλα αυτά υφίσταται και θα πρέπει να διορθώνεται.



Σχήμα 71. Ενεργότητες ^{234}U και ^{238}U .

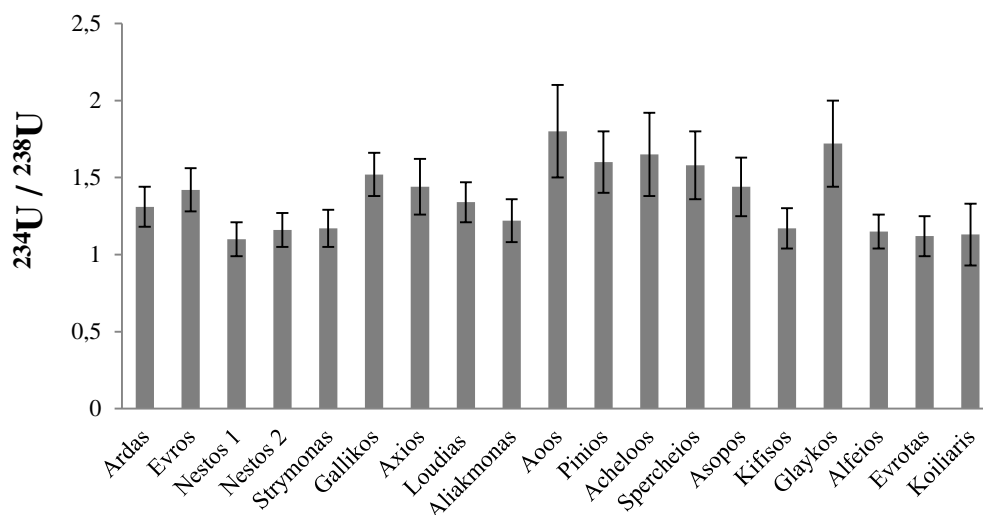
Στην παρούσα μελέτη η μέση χημική απόδοση εναπόθεσης πολωνίου κατά την πρώτη εναπόθεση ήταν 70%, επομένως ένα ποσοστό πολωνίου 30% κατά μέσο όρο παραμένει στα διαλύματα αποθήκευσης. Η χημική απόδοση της δεύτερης εναπόθεσης υπολογίστηκε κατ' επέκταση με βάση την ποσότητα του ιχνηθέτη που παρέμεινε από την πρώτη εναπόθεση. Η ενεργότητα ^{210}Pb υπολογίστηκε βάσει της εξίσωσης των Vesterbacka και Ikaheimonen η

οποία αναπτύχθηκε σε παρόμοια μελέτη [192]. Λαμβάνοντας υπόψη τα προηγούμενα, η ενεργότητα του ^{210}Pb κυμάνθηκε μεταξύ 1.5 ± 0.5 mBq/L και 24.6 ± 2.6 mBq/L (σχ.72).

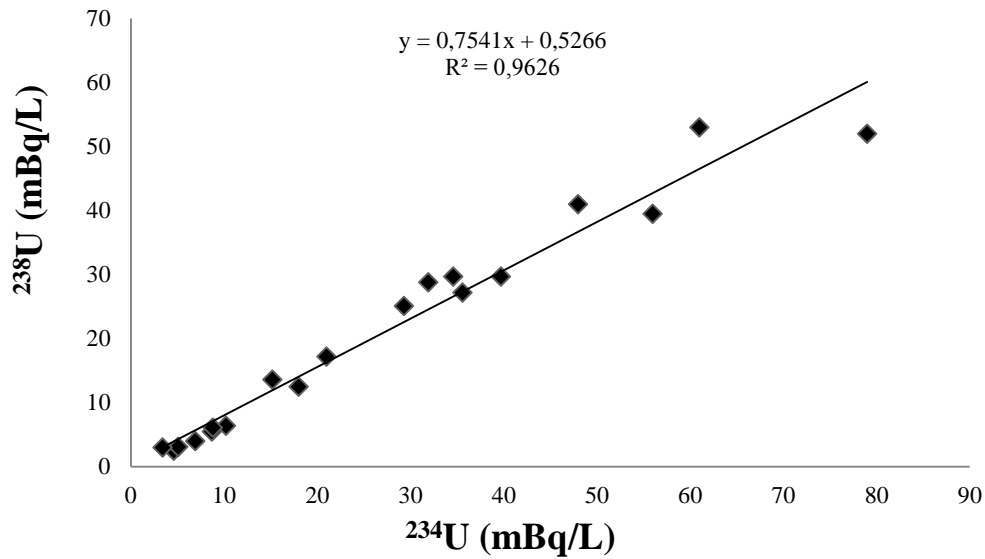


Σχήμα 72. Ενεργότητες ^{210}Po και ^{210}Pb .

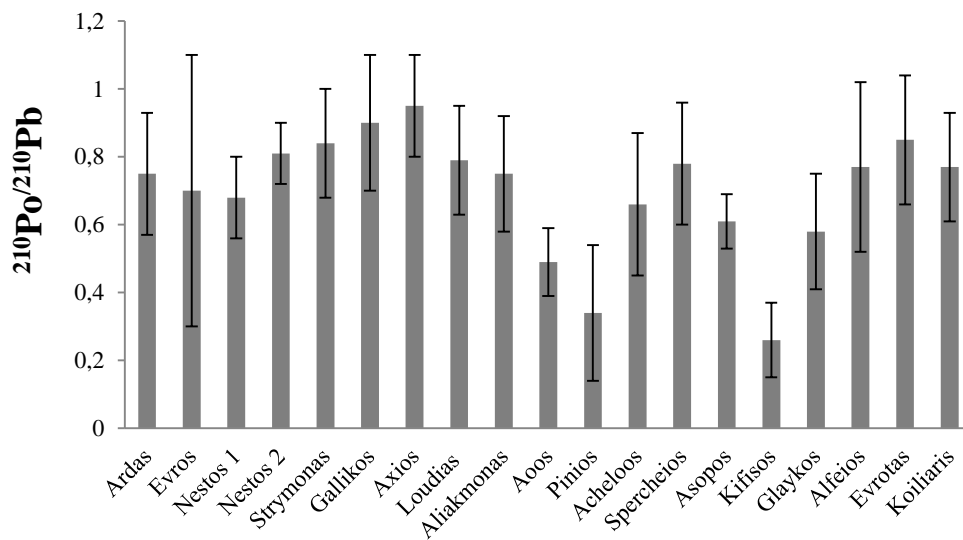
Όσον αφορά τη μελέτη της ισορροπίας των ισοτοπων ουρανίου, ο λόγος του κλάσματος $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ κυμάνθηκε από 1.10 ± 0.11 έως και 1.8 ± 0.3 με μέση τιμή 1.4 (σχ.73) και η συσχέτιση μεταξύ των ενεργοτήτων των δύο ισοτόπων ήταν πολύ καλή (σχ.74). Αντίστοιχα, ο λόγος $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ κυμάνθηκε από 0.26 ± 0.11 έως 0.95 ± 0.15 με μέση τιμή 0.70 (σχ.75) και η συσχέτιση των ενεργοτήτων των δύο ραδιονουκλιδίων ήταν εξίσου καλή (σχ.76).



Σχήμα 73. Μελέτη ισορροπίας ισοτόπων ουρανίου.



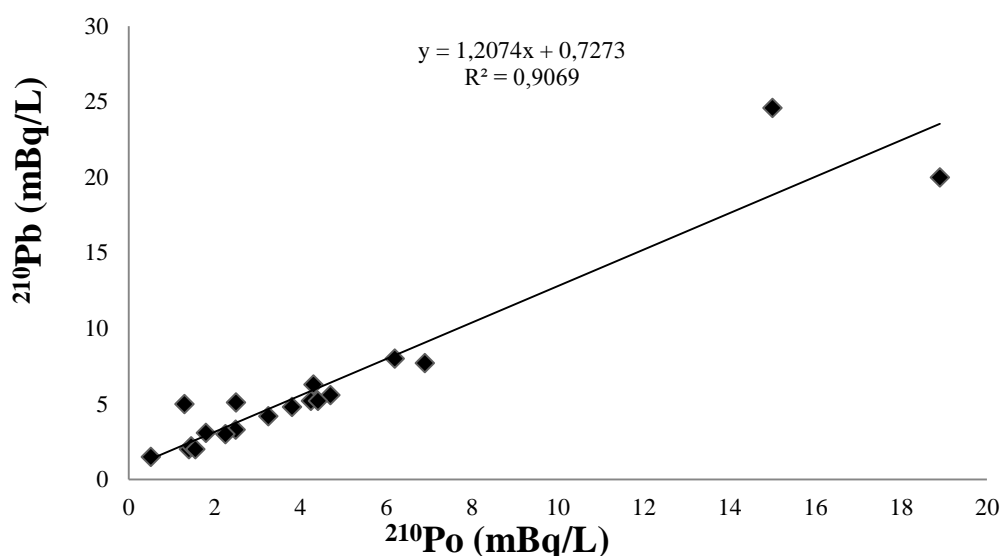
Σχήμα 74. Συσχέτιση ενεργοτήτων ^{234}U και ^{238}U .



Σχήμα 75. Μελέτη ισορροπίας $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$.

Οι τιμές των ενεργοτήτων τη παρούσας μελέτης είναι συγκρίσιμες με παρόμοιες μελέτες σε ποταμούς άλλων χωρών [193, 194, 195, 196]. Η ραδιολογική επίπτωση από τις ενεργότητες των ραδιονουκλιδίων που ανιχνεύθηκαν στην παρούσα έρευνα κρίνεται αμελητέα, δεδομένου ότι οι ενεργότητες αυτές είναι κατά πολύ μικρότερες από αυτές που ορίζει η Ευρωπαϊκή ένωση ακόμα και για την περίπτωση του πόσιμου νερού όπου τα όρια είναι: 3.0 Bq/L για το ^{238}U , 2.8 Bq/L για το ^{234}U , 0.1 Bq/L για το ^{210}Po και 0.2 Bq/L για τον ^{210}Pb [197].

Όλες οι τιμές των λόγων $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ είναι υψηλότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας την διατάραξη της ισορροπίας μεταξύ των δύο ισοτόπων. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται πρωταρχικά στην υψηλότερη διαλυτότητα του ^{234}U , το οποίο έχει την τάση να σχηματίζει την πιο ευδιάλυτη εξασθενή μορφή του ουρανίου $(\text{UO}_2)^{+2}$ σε αντίθεση με το ^{238}U το οποίο παραμένει στην λιγότερο διαλυτή μορφή του τετρασθενούς ουρανίου [198]. Λόγω της υψηλότερης διαλυτότητάς του, το ^{234}U μετακινείται ευκολότερα στα υδατικά συστήματα σε σχέση με το ^{238}U . Επιπρόσθετη πηγή τροφοδότησης ^{234}U με αποτέλεσμα την διατάραξη της ισορροπίας ισοτόπων ουρανίου, είναι και η ανάκρουση ^{234}Th (σχ.9) [199].



Σχήμα 76. Συσχέτιση ενεργοτήτων ^{210}Po και ^{210}Pb .

Τα ισότοπα ουρανίου ανιχνεύθηκαν σε ένα μεγάλος εύρος ενεργοτήτων. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων εξέτασης καθώς επίσης και η αντίστοιχη εναπόθεση λόγω βροχόπτωσης στα ποτάμια ύδατα είναι αμελητέες [200, 201]. Ως εκ τούτου η μεγάλη διακύμανση που παρατηρήθηκε στις ενεργότητες οφείλεται κυρίως στην διαφορετική γεωλογική διαμόρφωση (σύσταση) των σημείων δειγματοληψίας από τα οποία διέρχονται τα ποτάμια ύδατα, μεταφέροντας ραδιονουκλίδια ανάλογα με την σύσταση των πετρωμάτων στα ραδιονουκλίδια αυτά [202, 203].

Η υψηλότερες ενεργότητες ουρανίου ανιχνεύθηκαν στον Γαλλικό και τον Αλφειό ποταμό. Οι τιμές που βρέθηκαν είναι όμοιες με αντίστοιχες τιμές σε υπόγεια ύδατα της Ελλάδας. Η εισαγωγή υπογείων υδάτων στα επιφανειακά είναι ένας επιπρόσθετος παράγοντας

εμπλουτισμού σε φυσικά ραδιονουκλίδια, διότι είναι δεδομένο ότι τα υπόγεια ύδατα φέρουν τις περισσότερες φορές υψηλότερο ραδιολογικό φορτίο από τα επιφανειακά. Επομένως το γεγονός αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σε υδρολογικές μελέτες [204].

Όπως και άλλες επιστημονικές ομάδες έχουν παρατηρήσει, οι υψηλότερες τιμές στον λόγο $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ παρατηρήθηκαν στα ποτάμια με το μικρότερο ποσοστό ουρανίου, ενώ οι χαμηλότερες τιμές $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ αντιστοιχούν σε δείγματα με το υψηλότερο ποσοστό σε ουράνιο. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση ουρανίου δεν μπορεί να συσχετιστεί σε μεγάλο βαθμό με το μέγεθος της διατάραξης της ισορροπίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, δεδομένου ότι υψηλοί λόγοι $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ παρατηρήθηκαν σε γεωγραφικά σημεία με μικρό ραδιολογικό υπόβαθρο. Υψηλές τιμές στον λόγο ισορροπίας $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ βρέθηκαν στις περιπτώσεις του Αώου, του Γλαύκου, του Αχελώου, του Πηνειού, του Σπερχειού, του Ασωπού, του Αξιού και του Έβρου ποταμού. Η διατάραξη στον λόγο $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ υποδεικνύει ακόμη, την ύπαρξη έντονα διαβρωμένων εδαφών-πετρωμάτων στα σημεία δειγματοληψίας. Σε εδάφη χωρίς διάβρωση, ο λόγος των ισοτόπων αυτών τείνει στη μονάδα. Στα εδάφη από όπου διέρχονται ποτάμια ύδατα κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει κατά κανόνα, λόγω της ευρείας έκθεσης των πετρωμάτων στην ροή των υδάτων αλλά και στις περιβαλλοντικές συνθήκες [49].

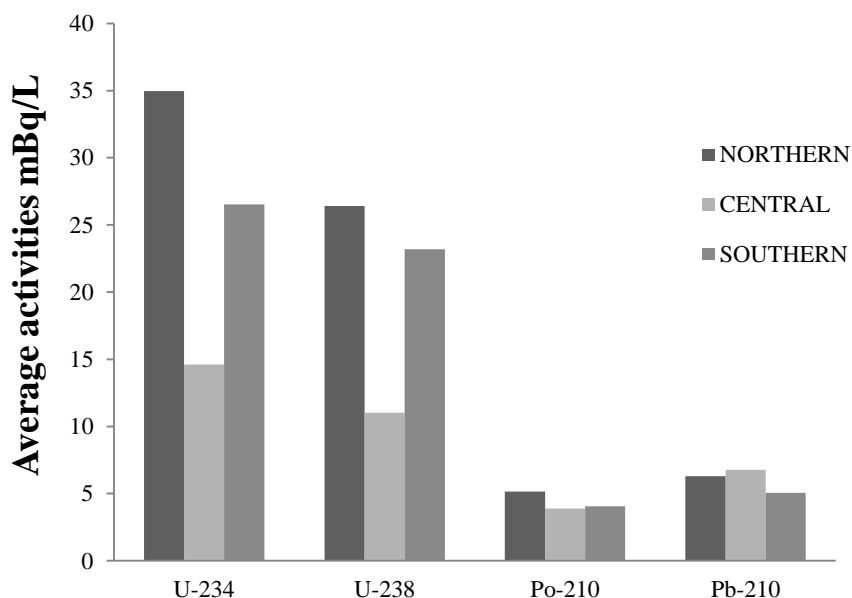
Η διατάραξη του λόγου $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ αποδίδεται στις αντίστοιχες γεωχημικές ιδιότητες των συγκεκριμένων ραδιονουκλιδίων [205]. Τόσο το ^{210}Po όσο και ο ^{210}Pb είναι γνωστό ότι αλληλεπιδρούν με σωματίδια και έχουν την τάση να προσκολλώνται σε ζώντες οργανισμούς. Το ^{210}Po έχει βρεθεί ότι παρουσιάζει υψηλότερη τάση αλληλεπίδρασης με σωματίδια και βιο-συσσώρευσης τόσο από το ουράνιο όσο και από τον ^{210}Pb [95], γεγονός στο οποίο αποδίδονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ^{210}Pb σε σχέση με αυτές του ^{210}Po που ανιχνεύθηκαν.

Δύο από τα εξεταζόμενα ποτάμια, ο Αξιός και ο Ασωπός ποταμός, παρουσιάζουν εμφανώς υψηλότερες ενεργότητες από τις μέσες τιμές ενεργοτήτων ^{210}Po και ^{210}Pb που ανιχνεύθηκαν. Στην περίπτωση του Αξιού ποταμού, παρατηρήθηκε πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των ενεργοτήτων ^{210}Po και ^{210}Pb με τον λόγο $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ να τείνει στην μονάδα (ισορροπία). Στην περίπτωση του Ασωπού ποταμού κάτι τέτοιο δεν ισχύει. Η χημική ρύπανση της ευρύτερης περιοχής είναι γνωστή [206] και ίσως να συσχετίζεται με την υψηλή συγκέντρωση πολωνίου και μολύβδου σε σχέση με τα υπόλοιπα ποτάμια. Αξιοσημείωτες δυσαναλογίες παρατηρήθηκαν επίσης και στις περιπτώσεις του Κηφισού, του Πηνειού, του Αώου και του Γλαύκου ποταμού. Αν και οι ενεργότητες ^{210}Po και ^{210}Pb είναι χαμηλότερες του μέσου όρου, τα κλάσματα $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ είναι τα χαμηλότερα υποδεικνύοντας έντονη

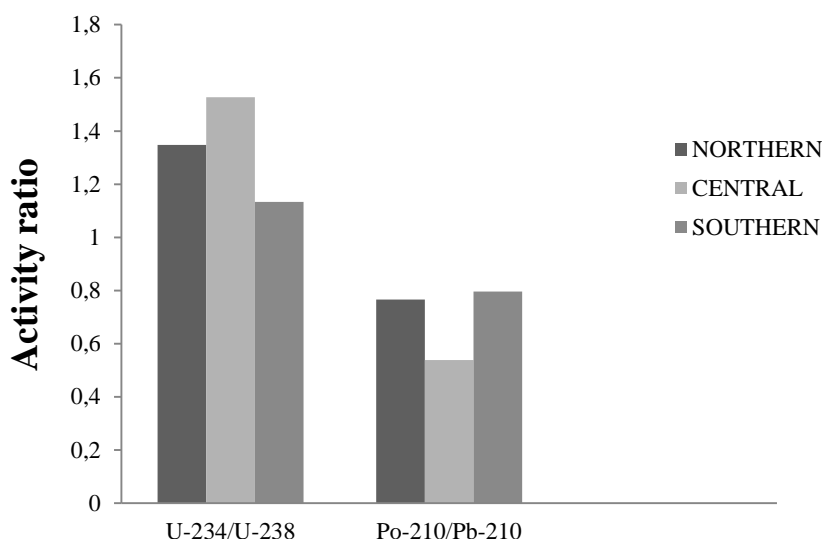
κινητικότητα του ^{210}Pb στα συγκεκριμένα συστήματα, δεδομένου και του ότι ο ^{210}Pb είναι πιο ευδιάλυτος από το ^{210}Po .

Η διακύμανση στις ενεργότητες ^{210}Po και ^{210}Pb αποδίδεται σε γενικές γραμμές όπως και στην περίπτωση των ισοτόπων ουρανίου, στην διαφορετική λιθολογική σύσταση των εκάστοτε περιοχών από τις οποίες προέρχονται τα δείγματα. Ένας επιπλέον παράγοντας που επηρεάζει την συγκέντρωση φυσικών ραδιονουκλιδίων είναι η παρακείμενη στα υδατικά συστήματα βιομηχανική δραστηριότητα, όπου αυτή υφίσταται [207]. Ελλείψεις σε ^{210}Po και ^{210}Pb μπορούν επίσης να προκύψουν λόγω τη υψηλής τάσης προκόλλησης σε σωματίδια και οργανισμούς όπως ήδη τονίστηκε [208, 209]. Οι συγκεντρώσεις σε φυσικά ραδιονουκλίδια μπορούν επίσης να επηρεαστούν και από τις γεωργικές πρακτικές, λόγω του ότι τα λιπάσματα είναι γνωστό ότι περιέχουν υψηλές ποσότητες στα ραδιονουκλίδια που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη [210].

Όπως γενικά παρατηρήθηκε στην παρούσα έρευνα υψηλότερες κατά μέσο όρο συγκεντρώσεις ^{234}U , ^{238}U και ^{210}Po βρέθηκαν στο βόρειο τμήμα της Ελλάδας ενώ αντίστοιχα οι ενεργότητες ^{210}Pb ήταν υψηλότερες στο κεντρικό (σχ.77). Το κλάσμα $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ βρέθηκε να είναι υψηλότερο στην κεντρική χώρα ενώ το κλάσμα $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ φάνηκε να είναι μικρότερο στο κεντρικό τμήμα (σχ.78). Από τις συσχετίσεις μεταξύ ^{234}U και ^{238}U προέκυψε όπως αναμενόταν, ότι το ένα ραδιονουκλίδιο είναι καλός δείκτης για την ύπαρξη του άλλου. Όμοιο είναι και το συμπέρασμα που προκύπτει από την συσχέτιση μεταξύ ^{210}Po και ^{210}Pb .



Σχήμα 77. Γεωγραφική κατανομή μέσων ενεργοτήτων ^{234}U , ^{238}U , ^{210}Po και ^{210}Pb .



Σχήμα 78. Γεωγραφική κατανομή κλασμάτων $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ και $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$.

Η παρούσα μελέτη δημοσιεύθηκε στο έγκριτο επιστημονικό περιοδικό με κριτές *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 312:285-292 (DOI 10.1007/s10967-017-5228-8). Παράλληλα με την ανάπτυξη των μεθοδολογιών οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν όπως αναφέρθηκαν προηγουμένως και τελικώς δημοσιεύθηκαν σαν μια ολοκληρωμένη υδρολογική-ραδιολογική μελέτη, αναπτύχθηκε νέα τεχνική δέσμευσης ισοτόπων ουρανίου με ειδική συμπλοκοποιητική μεμβράνη η οποία βελτιστοποιήθηκε μεταγενέστερα και θα αναλυθεί εκτενώς στην επόμενη παράγραφο.

5.3. ΕΚΛΕΚΤΙΚΗ ΜΕΜΒΡΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΟΥΡΑΝΙΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΟΣΙΜΟΥ ΚΑΙ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΥΔΑΤΟΣ

5.3.1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα έρευνα μελετήθηκε η συμπλοκοποίηση των ισοτόπων ^{238}U και ^{234}U σε πόσιμο και θαλάσσιο ύδωρ έπειτα από την χρήση εκλεκτικών συμπλοκοποιητικών μεμβρανών.

Σε πρώτο επίπεδο, διάφοροι συμπλοκοποιητές (ligands) ελέγχθηκαν για την συμπλοκοποιητική τους ικανότητα. Η απόδοσή τους εκτιμήθηκε με την χρήση τεχνικής φθορισμομετρίας ακτίνων X (X-ray fluorescence/ XRF) ώστε να γίνει η επιλογή του συμπλοκοποιητή με την υψηλότερη εκλεκτικότητα σε ουράνιο κατά την ανάλυση υδατικών

δειγμάτων. Σε δεύτερο επίπεδο, η συμπλοκοποιητική μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε και επεξεργάστηκε με ραδιοχημικές τεχνικές για ανάλυση ισοτόπων ουρανίου και μέτρηση αυτών μέσω της ενέργειας α-σωματιδίων που εκπέμπουν, με την μέθοδο της α-φασματοσκοπίας.

Διάφοροι παράγοντες ελέγχθηκαν για να αυξηθεί η δέσμευση ουρανίου όπως το εύρος της επιφάνειας της μεμβράνης, ο όγκος του αναλυόμενου δείγματος, ο χρόνος εξισορρόπησης και η ανάδευση κατά την διάρκεια της ανάλυσης. Έπειτα από την συμπλοκοποίησή τους, τα ισότοπα ουρανίου διαχωρίστηκαν από άλλα ραδιονουκλίδια και παρεμποδιστικά ιόντα με την τεχνική της ανταλλαγής ανιόντων και ηλεκτροεναποτέθηκαν σε πλακίδια stainless steel. Τα πλακίδια μετρήθηκαν σε α-φασματοσκοπικό σύστημα. Οι χημικές αποδόσεις που παρατηρήθηκαν έπειτα από την βελτιστοποίηση της μεθόδου ήταν πολύ υψηλές και τα φάσματα ανάλυσης απέδωσαν πολύ καλές ενεργειακές διακριτικότητες.

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς και για μικρούς όγκους δειγμάτων, καθώς επίσης και για την ανάλυση θαλασσίου ύδατος το οποίο πάγια δυσχεραίνει τις χημικές αναλύσεις.

5.3.2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως έχει ήδη αναπτυχθεί, τα φυσικά ραδιονουκλίδια και εν προκειμένω το ουράνιο είναι διεσπαρμένα στην φύση και ως εκ τούτου και στον υδρολογικό κύκλο. Πέρα από την χρησιμότητα που παρουσιάζουν σε διάφορους επιστημονικούς τομείς οι οποίοι έχουν τονιστεί, δεδομένα είναι τοξικά και επικίνδυνα από άποψη ραδιοπροστασίας όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις. Επομένως, η επόπτευση των επιπέδων τους, η μελέτη της κινητικότητάς τους στο περιβάλλον και ως επακόλουθο η συνεχής έρευνα για την ανάπτυξη νέων μεθοδολογιών προσδιορισμού τους είναι επιτακτική.

Παρόλο που όγκοι της τάξεως των 0.5-1.0 L είναι αρκετοί για την ανάλυση δειγμάτων πόσιμου ύδατος η ανάλυση θαλασσινού ύδατος παρουσιάζει διάφορες δυσκολίες, προτίστως λόγω του ότι απαιτούνται μεγαλύτεροι όγκοι ανάλυσης της τάξεως ακόμη και των 8L [124] αναλόγως του επιθυμητού ελάχιστου ορίου ενεργειακής ανίχνευσης και της χημικής απόδοσης. Επιπρόσθετα, το θαλασσινό ύδωρ αποτελεί μία πολύπλοκη μήτρα ανάλυσης λόγω του υψηλού φορτίου άλατος που περιέχει με αποτέλεσμα να παρατηρούνται απώλειες στα στάδια ανάλυσης και τελικά χαμηλές χημικές αποδόσεις και μη ικανοποιητικές φασματοσκοπικές ενεργειακές διακριτικότητες. Τα προηγούμενα δημιουργούν την ανάγκη

της ανάπτυξης νέων μεθοδολογιών οι οποίες δεν θα απαιτούν μεγάλους όγκους δειγμάτων, ενώ θα παρέχουν υψηλές χημικές αποδόσεις και άριστη ενεργειακή διακριτικότητα κατά την φασματοσκοπική ανάλυση. Τέλος, δεν θα επηρεάζονται στην περίπτωση του θαλασσινού ύδατος από τις δυσκολίες που αναφέρθηκαν.

Η μεμβρανική συμπλοκοποίηση είναι μία ποσοτική και αποδοτική μέθοδος η οποία αρχικά χρησιμοποιήθηκε για την εκλεκτική δέσμευση διάφορων χημικών στοιχείων [211, 212]. Τα ιχνοστοιχεία μπορούν να απομακρυνθούν επιτυχώς από ένα διάλυμα έπειτα από την εκλεκτική τους δέσμευση από ειδικούς συμπλοκοποιητές οι οποίοι είναι ακινητοποιημένοι σε μεμβρανική μήτρα. Η μέθοδος αυτή προσφέρει πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης, αποφεύγονται παρεμποδιστικά ιόντα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για χημική ειδοταυτοποίηση.

Στην παρούσα έρευνα η προαναφερόμενη τεχνική χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην ραδιοχημική ανάλυση ουρανίου και μέτρηση των ισοτόπων ^{238}U και ^{234}U με α-φασματοσκοπία. Αν και ο προσδιορισμός ουρανίου έχει ήδη αναφερθεί με όριο ανίχνευσης τα 0.8ng/mL [213], η συγκεκριμένη συγκέντρωση δεν είναι όσο ικανοποιητική απαιτείται πολλές φορές στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Επιπλέον, τα δείγματα θαλασσινών υδάτων παρουσιάζουν δυσκολίες στην χημική ανάλυση λόγω της υψηλής τους αλατότητας. Με την μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή, τα προηγούμενα παρακάμπτονται. Επιπλέον η ανάλυση μέσω της ενέργειας α -σωματιδίων που επέμπονται κατά την διάσπαση ^{238}U και ^{234}U μπορεί να παρέχει ακόμη χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Η καλύτερη από άποψη απόδοσης δέσμευσης ουρανίου μεμβράνη επιλέχθηκε έπειτα από σαρωτικό έλεγχο όλων των συμπλοκοποιητών που μελετήθηκαν με XRF.

5.3.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.3.3.1. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΙΚΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

Οι μεμβράνες παρασκευάστηκαν σε υγρή μορφή έπειτα από την χρήση τατραυδροφουρανίου (Tetrahydrofuran/ THF) ως διαλύτη και την ανάμειξη διαφόρων αντιδραστηρίων και συμπλοκοποιητών ομοίως όπως έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και για την ανάλυση ιχνοστοιχείων [212]. Δύο τύποι μεμβρανών ελέγχθηκαν, ανάλογα με την ικανότητα που παρουσιάζουν ως προς την δέσμευση ανιόντων ή κατιόντων (ανιοντικές και κατιοντικές μεμβράνες) σε συνδυασμό με διάφορους συμπλοκοποιητές. Η σύσταση των μεμβρανών αναφέρεται στον πίνακα 14.

Πίνακας 14. Κύρια σύσταση εξεταζόμενων συμπλοκοποιητικών μεμβρανών.

Ανιοντικές μεμβράνες	Κατιοντικές μεμβράνες
THF (Tetrahydrofuran)	THF (Tetrahydrofuran)
PVC (Poly vinyl chloride)	PVC (Poly vinyl chloride)
Tricaprylylmethylammonium chloride anion carrier (Aliquat-336)	5,5'-Dithiobis (2-nitrobenzoic acid) ionophore (DTNB)
Complexing reagent	Complexing reagent
Dibutylphthalate plasticizer	Dibutylphthalate plasticizer

Έπειτα από τις πρώτες μετρήσεις παρατηρήθηκε ότι οι ανιοντικές μεμβράνες υπερείχαν και ως επακόλουθο, η συνέχεια της έρευνας περιελάμβανε μόνο της ανιοντικού τύπου μεμβράνες.

5.3.3.2. ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΩΝ

Η συμπλοκοποιητική ικανότητα των εξεταζόμενων συμπλοκοποιητών ελέγχθηκε σαρωτικά με φθορισμομετρία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (energy dispersive X-ray fluorescence/ EDXRF) λόγω του ότι η α-φασματοσκοπία είναι μία μέθοδος αρκετά χρονοβόρα για τον σκοπό αυτό, που παρουσιάζει φυσικά άλλου είδους πλεονεκτήματα όπως τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Συνολικά μελετήθηκαν 19 συμπλοκοποιητές, συγκεκριμένα οι: 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)-naphthalin-3-carboxylic acid, 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound, Sodium 1-(1-Hydroxynaphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonate, 4-(2-pyridylazo) resorcinol, 2,7-Bis(2-arsonophenylazo) chromotropic acid, 4-(2-Thiazolylazo) resorcinol, Trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-Tetraacetic acid, Quinaldic Acid, Xylenol Orange Sodium Salt, o-dianisidin, Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate (APDC), Mercury Ionophore I, Sodium dibenzylthiocarbamate, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Triethylenetetramine-N,N,N',N'',N''',N'''' hexaacetic acid, 1-Nitroso-2-Naphthol, 2-Aminobenzothiazol, 2-Mercaptopyrimidine, 8-Hydroxyquinoline.

Ποσότητα μεμβράνης της τάξης των 50 μL τοποθετούταν σε λεπτό film prolene το οποίο στερεοποιούνταν σε O-rings νιτρίλιου σε πλαστικό δειγματοφορέα συστήματος XRF-

Chemplex sample cup. Τα υγρά διαλύματα των μεμβρανών αφήνονταν να εξατμιστούν ώστε να δημιουργηθεί μία λεπτή επιφάνεια. Η ξήρανση των μεμβρανών με την χρήση εργαστηριακού φούρνου ή λάμπας υπερύθρου (IR) φάνηκε να μην επηρεάζει τις ιδιότητες των μεμβρανών.

Έπειτα, όλο το σύστημα εμβαπτιζόταν σε υδατικό διάλυμα που περιείχε 50μg/kg πρότυπης ένωσης ουρανίου ώστε να ελεγχθεί πιθανή δέσμευση ουρανίου και η απόδοσή της. Οι μεμβράνες έρχονταν σε επαφή με το διάλυμα για χρονικό διάστημα 24 h. Έπειτα αφαιρούνταν, ξεπλένονταν με υπερκάθαρο ύδωρ και στέγνωναν στον αέρα ώστε στη συνέχεια να μετρηθούν με τεχνική XRF.

5.3.3.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ ΜΕ EDXRF

Για τον σαρωτικό έλεγχο της απόδοσης των συμπλοκοποιητών χρησιμοποιήθηκε το σύστημα φθορισμομετρίας ενεργειακής διασποράς ακτινών X SPECTRO XEPOS III (σχ.79) το οποίο υποστηρίζεται από το λογισμικό X-Lab Pro 4.0, διαθέτει λυχνία ανόδου Παλλαδίου για την διέγερση των δειγμάτων, μέγιστη ισχύ 50 W και μέγιστο δυναμικό 50 kV. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνταν υπό ατμόσφαιρα ηλίου, ενώ ο ανιχνευτής ήταν τύπου silicon drift detector (SDD) με ψύξη Peltier, λεπτό παράθυρο Βηρυλλίου 8μm και διακριτική ικανότητα 160 eV.



Σχήμα 79. Σύστημα EDXRF Spectro Xepos που χρησιμοποιήθηκε στην έρευνα.

5.3.3.4. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Έπειτα από τον έλεγχο της συμπλοκοποιητικής ικανότητας, η ραδιοχημικές αναλύσεις που ακολούθησαν πραγματοποιήθηκαν σε πραγματικά υδατικά δείγματα που περιείχαν τα φυσιολογικά (αναμενόμενα) επίπεδα ουρανίου.

Το δείγμα πόσιμου νερού που χρησιμοποιήθηκε λήφθηκε από το δημόσιο δίκτυο παροχής ύδατος της Αθήνας και διαιρέθηκε στα αντίστοιχα υπό-δείγματα ώστε να εξασφαλιστεί η ομοιογένεια στις αναλύσεις. Στην συνέχεια, αποθηκεύτηκαν σε φιάλες πολυαιθυλενίου αφού οξινίστηκαν με νιτρικό οξύ σε τιμή pH=2. Αντίστοιχη ήταν και η διαδικασία δειγματοληψίας και αποθήκευσης του δείγματος θαλασσινού ύδατος.

5.3.3.5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ α -ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

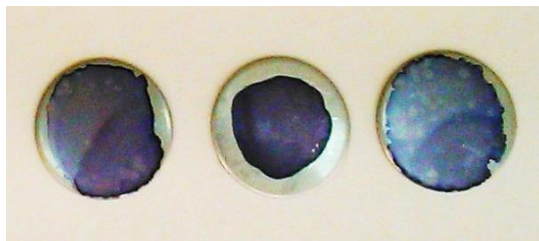
Όπως τονίστηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο διαχωρισμός των εξεταζόμενων κάθε φορά ραδιονουκλιδίων από άλλα ραδιονουκλίδια αλλά και ιόντα που δρουν ανταγωνιστικά-παρεμποδιστικά στην ανάλυση είναι απαραίτητος ώστε να επιτευχθεί καλή ποιότητα φασμάτων αποφεύγοντας αλληλοεπικαλύψεις των κορυφών στις περιοχές ενδιαφέροντος. Το τελευταίο προκαλεί μεγάλες δυσκολίες κατά την ανάλυση (deconvolution) των φασμάτων και σφάλματα στους υπολογισμούς.

Στην περίπτωση της ανάλυσης ουρανίου αλληλοεπικάλυψη των κορυφών-ενεργειών μπορεί να συμβεί μεταξύ του ^{232}U το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις ως ιχνηθέτης και εκπέμπει α -σωματίδια με ενέργεια $E_\alpha = 5.320 \text{ MeV}$ σε ποσοτό 68.1% και του ^{228}Th το οποίο εκπέμπει α -σωματίδια με ενέργεια $E_\alpha = 5.340 \text{ MeV}$ σε ποσοτό 68.1%. Το ^{228}Th ανευρίσκεται στο ύδωρ είτε φυσικά, είτε μπορεί να προκύψει σαν προϊόν διάσπασης (θυγατρικό ραδιονουκλίδιο) του ^{232}U . Άλλο ένα φυσικό ραδιονουκλίδιο το οποίο μπορεί να παρεμποδίσει την ανάλυση ουρανίου είναι και το ^{210}Po (επίσης φυσικό ραδιονουκλίδιο), ένας 100% α -εκπομπός ο οποίος εκπέμποντας α -σωματίδια με ενέργεια $E_\alpha = 5.304 \text{ MeV}$ μπορεί να προκαλέσει αλληλοεπικάλυψη ενεργειών στην περιοχή του ^{232}U . Παρόμοιες αλληλοεπικαλύψεις μπορούν να συμβούν μεταξύ του ^{234}U που παρουσιάζει ενέργεια α -σωματιδίων $E_\alpha = 4.775 \text{ MeV}$ σε ποσοστό 71.4% και του φυσικά ενυπάρχοντος ^{226}Ra το οποίο παρουσιάζει αντίστοιχη ενέργεια $E_\alpha = 4.784 \text{ MeV}$ κατά 94.4%. Επίσης αλληλοεπικάλυψη

συμβαίνει και μεταξύ ^{234}U με $E_a = 4.722 \text{ MeV}$ κατά 28.4% και του φυσικού ραδιονουκλιδίου ^{230}Th με $E_a = 4.687$ σε ποσοστό 76.3%.

Στα δείγματα νερού όλων των αναλύσεων προστέθηκε γνωστή ποσότητα ιχνηθέτη ^{232}U ώστε στο τέλος της ανάλυσης να υπολογιστεί η χημική απόδοση αλλά και οι ενεργότητες των ραδιονουκλιδίων.

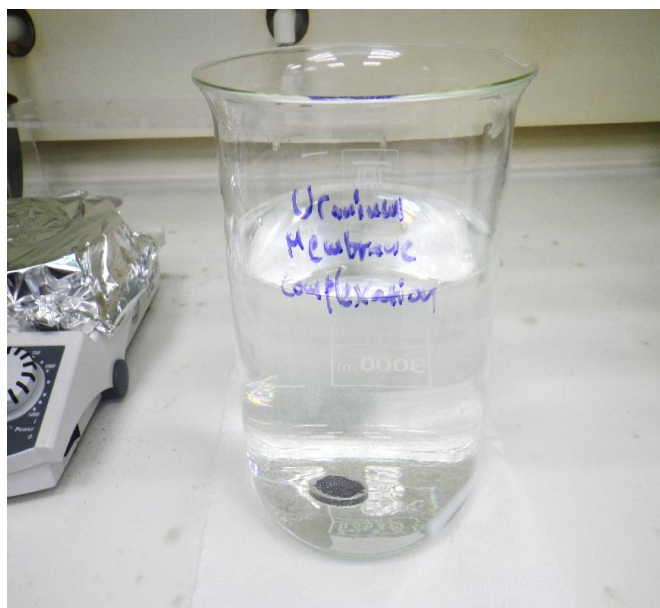
Έπειτα από την επιλογή του προτιμότερου συμπλοκοποιητή, στα πρώτα πειράματα έγινε απόπειρα η μεμβράνη να στερεοποιηθεί απευθείας σε μεταλλικά πλακίδια (σχ.80), να προστεθεί εντός των δειγμάτων (σχ.81) και να μετρηθεί -έπειτα από 24h επαφής υπό συνεχή ανάδευση- με α-φασματοσκοπία παρακάμπτοντας τα στάδια του διαχωρισμού και της προετοιμασίας των δοκιμίων με ηλεκτροεναπόθεση. Παρόλα αυτά όπως θα δειχθεί και σε επόμενη παράγραφο, η μέθοδος έπρεπε να βελτιστοποιηθεί συμπεριλαμβάνοντας και τα στάδια αυτά.



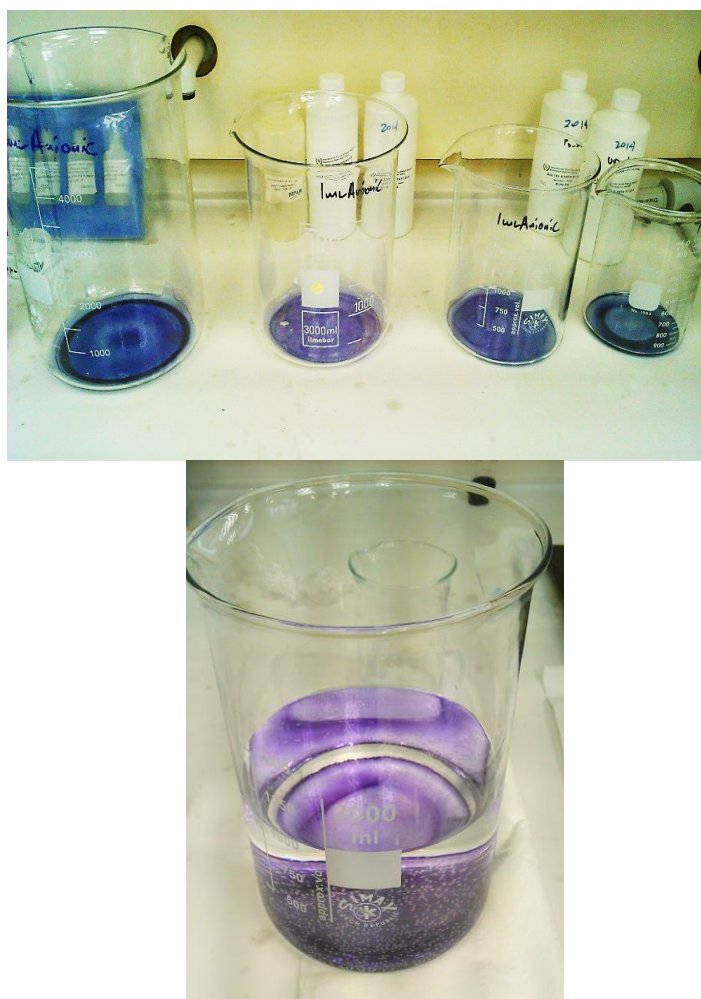
Σχήμα 80. Στερεοποίηση συμπλοκοποιητικής μεμβράνης σε πλακίδια εναπόθεσης ραδιονουκλιδίων για άμεση μέτρηση με α-φασματοσκοπία.

Για την βελτιστοποίηση της μεθοδολογίας και την εξέταση των παραγόντων που θα συνέβαλαν σε κάτι τέτοιο όπως το εύρος της επιφάνειας επαφής, η ποσότητα της μεμβράνης ο χρόνος εξισορρόπησης αλλά και η επιρροή της ανάδευσης στην ανάλυση ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Η μεμβράνη στερεοποιούνταν στον πάτο γυάλινων εργαστηριακών σκευών διαφορετικών διαμέτρων ώστε να αυξάνεται η ποσότητα και κατ' επέκταση το εύρος της επιφάνειάς της και τα υδατικά δείγματα προστίθενταν στην συνέχεια ώστε να ελεγχθεί η δέσμευση ουρανίου (σχ.82).

Έπειτα από την συμπλοκοποίηση, η μεμβράνη διαλυόταν σε συμπυκνωμένο διάλυμα νιτρικού οξέος και ακολουθούσε υγρή καύση της σε κεραμική κάψα έπειτα από την διαδοχική προσθήκη νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος. Το υπόλειμμα αποτεφρωνόταν σε κλίβανο υψηλών θερμοκρασιών στους 600°C . Τα αποτεφρωμένα υπολείμματα διαλυόντουσαν σε διάλυμα 8.0M HCl και στην συνέχεια τα ισότοπα ουρανίου διαχωρίζονταν από παρεμποδιστικά ραδιονουκλίδια και ιόντα με την μέθοδο της ανταλλαγής ανιόντων [190].



Σχήμα 81. Εμβάπτιση μεταλλικών πλακιδίων που φέρουν την συμπλοκοποιητική μεμβράνη σε δείγμα πόσιμου ύδατος.



Σχήμα 82. Στερεοποίηση συμπλοκοποιητικών μεμβρανών σε γυάλινα εργαστηριακά σκεύη διαφορετικής διαμέτρου.

Έπειτα από τον διαχωρισμό, τα ισότοπα ουρανίου ηλεκτροεναποθέτονταν σε πλακίδια stainless steel διαμέτρου 25 mm και πάχους 1 mm, ενώ το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αποτελούταν από διάλυμα θειικού οξέος με το άλας Ammonium sulfate. Οι ραδιοχημικές διαδικασίες επεξεργασίας της μεμβράνης (διαχωρισμός και ηλεκτροεναπόθεση) έγιναν με τον ίδιο τρόπο όπως αναπτύχθηκαν και εφαρμόστηκαν στην έρευνα των ποτάμιων υδάτων της παρούσας διατριβής και ομοίως τα πλακίδια μετρήθηκαν στο ίδιο α-φασματοσκοπικό σύστημα. Οι μετρήσεις που αφορούν το πόσιμο ύδωρ πιστοποιήθηκαν με την εφαρμογή διαδικασιών που υπόκεινται στο διεθνές πρότυπο ποιότητας ISO13166:2014 (Water quality-Uranium isotopes-Test method using a-spectrometry) ενώ η ορθότητα των μετρήσεων του θαλασσινού ύδατος πιστοποιήθηκε με την χρήση του πρότυπου θαλασσινού δείγματος αναφοράς IAEA-381 Irish seawater certified reference material που παρέχεται από τον Διεθνή Οργανισμό Ατομικής Ενέργειας.

5.3.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.3.4.1. ΕΠΙΛΟΓΗ ΒΕΛΤΙΣΤΟΥ ΣΥΜΠΛΟΚΟΠΟΙΗΤΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ

Η επιλογή του αποδοτικότερου συμπλοκοποιητή ουρανίου έγινε όπως αναφέρθηκε ήδη με την μέθοδο της ανάλυσης EDXRF βάση της La X-ray ανάκτησης ουρανίου (13.61 keV). Τα καλύτερα αποτελέσματα προέκυψαν για τον συμπλοκοποιητή L1: 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfonaphthyl-1-azo)-naphthalin-3-carboxylic acid. Τα δεδομένα με τις αντίστοιχες La αποδόσεις για όλους τους εξεταζόμενους συμπλοκοποιητές παρατίθενται στον πίνακα 15.

Αν και οι συμπλοκοποιητές L2, L3, L4 φάνηκε επίσης να δεσμεύουν το ουράνιο ικανοποιητικά, η απόδοση του L1 ήταν εμφανώς πολύ υψηλότερη. Για αυτόν τον λόγο, στην συνέχεια της έρευνας που σκοπό είχε την εφαρμογή των συμπλοκοποιητικών μεμβρανών στην ραδιοχημική ανάλυση του ουρανίου χρησιμοποιήθηκε μόνο ο βέλτιστος συμπλοκοποιητής (L1).

5.3.4.2. ΡΑΔΙΟΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΟΥΡΑΝΙΟΥ

Τα αποτελέσματα από τα αρχικά πειράματα κατά τα οποία η συμπλοποιητική μεμβράνη στερεοποιήθηκε σε πλακίδια εναπόθεσης ραδιονουκλιδίων τα οποία μετρήθηκαν άμεσα μετά την συμπλοκοποίηση του ουρανίου, έδειξαν ότι πράγματι είναι δυνατή η ραδιοχημική ανάλυση ουρανίου με την χρήση συμπλοκοποιητικών μεμβρανών.

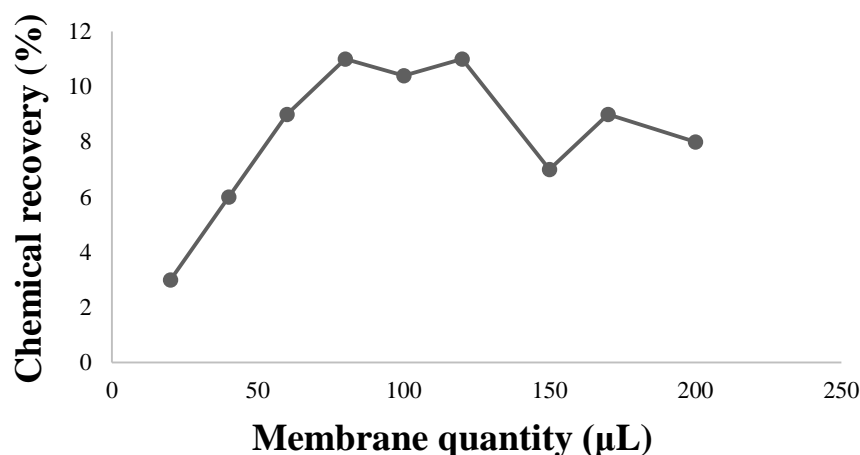
Συγκεκριμένα, αυξάνοντας την ποσότητα της μεμβράνης στην επιφάνεια των πλακιδίων παρατηρήθηκε μέχρι κάποιο σημείο αύξηση και στην χημική απόδοση και άρα στην δέσμευση του ουρανίου (σχ.83).

Πίνακας 15. Εξεταζόμενοι συμπλοκοποιητές και οι αντίστοιχες La X-ray αποδόσεις της ανάλυσης των μεμβρανών με EDXRF.

Code	Complexing reagent	Uranium La yield (counts/s)
L1	2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthyl-1-azo)-naphthalin-3-carboxylic acid	3.58
L2	1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethyl carbodiimide polymer bound	1.59
L3	Sodium 1-(1-Hydroxynaphthylazo)-6-nitro-2-naphthol-4-sulfonate	1.26
L4	4-(2-pyridylazo) resorcinol	1.14
L5	2,7-Bis(2-arsonophenylazo) chromotropic acid	0.43
L6	4-(2-Thiazolylazo) resorcinol	0.37
L7	N,N,N',N' -Tetraacetic acid	0.26
L8	Quinaldic Acid 98 %	0.23
L9	Xylenol Orange Sodium Salt	0.17
L10	3,3'-Dimethoxybenzidine	0.14
L11	Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate	0.00
L12	Mercury Ionophore I	0.00
L13	Sodium dibenzylidithiocarbamate	0.00
L14	1-(2-pyridylazo)-2-naphthol	0.00
L15	Triethylenetriamine-N,N,N',N'',N'',N''' hexaacetic acid	0.00
L16	1-Nitroso-2-Naphthol	0.00
L17	2- Aminobenzothiazol	0.00
L18	2- Mercaptopyrimidine	0.00
L19	8-Hydroxyquinoline	0.00

Ο συγκεκριμένος τρόπος ανάλυσης, παρείχε μια πρώτη ένδειξη ότι όντως η χρήση των μεμβρανών μπορεί να εφαρμοστεί στην ραδιοχημεία καθώς πιστοποιήθηκε και με την χρήση ραδιοχημικών τεχνικών η δέσμευση ουρανίου και ως εκ τούτου θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί ανάλυση των ισοτόπων μέσω της ακτινοβολίας α-. Παρόλα αυτά, όπως ήταν αναμενόμενο τα φάσματα στην συγκεκριμένη περίπτωση είχαν κακή ποιότητα αφενός λόγω του μη διαχωρισμού των ραδιονουκλιδίων και φυσικά λόγω αυτοαπορρόφσεων των σωματιδίων α- εντός της επιφάνειας των μεμβρανών. Τα τελευταία αποφεύγονται μόνο με τον διαχωρισμό των ραδιονουκλιδίων ακολουθούμενων των ενδεδειγμένων τρόπων

προετοιμασίας των δοκιμών μέτρησης εκ των οποίων η βέλτιστη τεχνική είναι η ηλεκτροεναπόθεση. Στην συνέχεια της έρευνας επομένως, πραγματοποιήθηκε σε όλες τις αναλύσεις και διαχωρισμός των ραδιονουκλιδίων και ηλεκτροεναπόθεση των ισοτόπων ουρανίου έπειτα από την συμπλοκοποίησή τους η οποία πραγματοποιούταν σε θερμοκρασία δωματίου.



Σχήμα 83. Χημική απόδοση ουρανίου σε σχέση με την ποσότητα μεμβράνης που στερεοποιήθηκε στην επιφάνεια των μεταλλικών πλακιδίων.

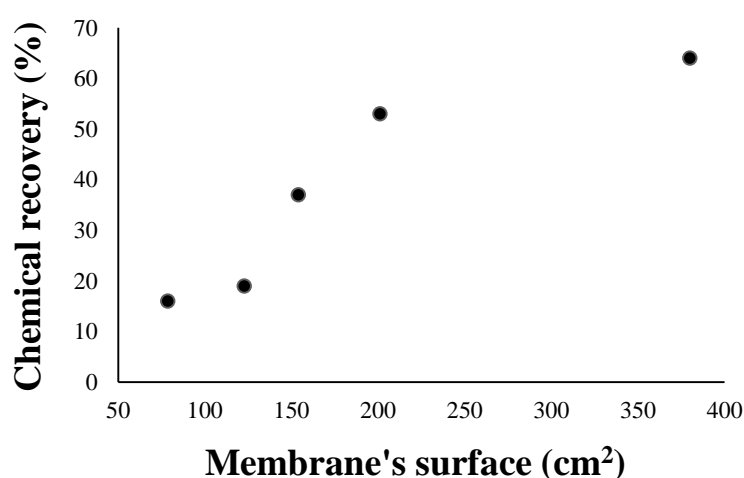
Ο πρώτος παράγοντας που ελέγχθηκε στην συνέχεια ήταν το εύρος της επιφάνειας επαφής μεταξύ συμπλοκοποιητικής μεμβράνης και εξεταζόμενων υδατικών δειγμάτων. Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 5.3.3.5. για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν γυάλινα εργαστηριακά σκεύη (ποτήρια ζέσεως) διαφορετικής διαμέτρου (σχ.82) και crystalization dishes (σχ.84) έχοντας την μέγιστη διάμετρο που χρησιμοποιήθηκε η οποία ήταν 22 cm (380cm^2). Αρχικά ο χρησιμοποιούμενος όγκος δείγματος ήταν 1L και ο χρόνος επαφής μεταξύ μεμβράνης και ύδατος 1 ημέρα.



Σχήμα 84. Crystalization dish με διάμετρο 22 cm.

Παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την επιφάνεια της συμπλοκοποιητικής μεμβράνης, η χημική απόδοση αυξήθηκε έως την τιμή του 64% για το πόσιμο (σχ.85) και του 70% για το θαλασσινό νερό στην μέγιστη επιφάνεια των 380cm². Παρατηρήθηκε επίσης ότι αυξάνοντας τον χρόνο επαφής δείγματος-μεμβράνης σε αυτό το στάδιο από την μία ημέρα στις τρεις, η χημική απόδοση επίσης αυξήθηκε σε κάποιο βαθμό κάτι το οποίο σημαίνει ότι σε αυτές τις συνθήκες η δέσμευση ουρανίου σε μία ημέρα δεν είναι η μέγιστη.

Ο επόμενος παράγοντας που ελέγχθηκε ήταν ο όγκος του δείγματος. Κατά την μείωση του όγκου από το ένα λίτρο στο μισό δεν παρατηρήθηκε ουσιαστική αύξηση στην χημική απόδοση ουρανίου (68% για το πόσιμο και 70% για το θαλασσινό ύδωρ). Παρόλα αυτά η μη μείωσή της είναι ένα πολύ θετικό αποτέλεσμα καθώς η ανάλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με επιτυχία ακόμη και σε μισό λίτρο δείγματος με εξίσου καλές χημικές αποδόσεις και με τα ομοίως επιθυμητά χαμηλά όρια ανίχνευσης. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στην λειτουργία του εργαστηρίου γενικότερα καθώς δεν απαιτούνται δειγματοληψίες μεγάλων όγκων δείγματος.



Σχήμα 85. Χημική απόδοση ουρανίου συναρτήσει της επιφάνειας επαφής για το πόσιμο ύδωρ.

Καθοριστικός παράγοντας που ελέγχθηκε και είχε μεγάλη επίδραση στην ανάλυση, ήταν η εφαρμογή ανάδευσης κατά την συμπλοκοποίηση. Έπειτα από συνεχή ανάδευση των δειγμάτων σε μαγνητικό αναδευτήρα (σχ.86), παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στην χημική απόδοση του ουρανίου.

Για το πόσιμο νερό η χημική απόδοση ανήλθε σε 96% ενώ για το θαλασσινό σε 93%, στην μέγιστη επιφάνεια της μεμβράνης που χρησιμοποιήθηκε (380cm²) και για χρόνο

επαφής μίας ημέρας. Οι συνθήκες αυτές ήταν και οι βέλτιστες όσον αφορά την μέγιστη δέσμευση ουρανίου.



Σχήμα 86. Μεμβρανική συμπλοκοποίηση ουρανίου υπό συνεχή ανάδευση, σε όγκο δείγματος 0.5L και για χρόνο επαφής μίας ημέρας.

Οι τιμές χημικής απόδοσης σε σχέση με τις συνθήκες συμπλοκοποίησης κατά τα διάφορα πειράματα βελτιστοποίησης της μεθοδολογίας παρατίθενται στον πίνακα 16. Η ραδιοχημική διαδικασία ανάλυσης της μεμβράνης που ακολουθήθηκε έπειτα από την επιλογή του συμπλοκοποιητή σε συνδυασμό με τις βέλτιστες συνθήκες συμπλοκοποίησης αναφέρονται στο σχήμα 87. Η δε συνολική πειραματική διαδικασία που εφαρμόστηκε στην παρούσα μελέτη αναπαρίσταται στο σχήμα 88.

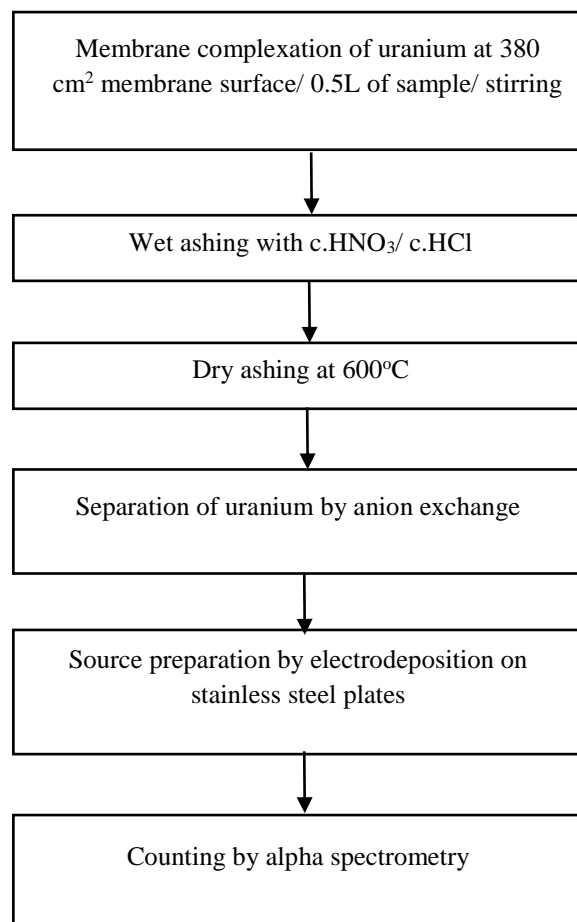
Οι μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης φάνηκε να την προστατεύουν κατά την διάρκεια της ανάδευσης, δεδομένου ότι ο μαγνήτης δεν προκάλεσε φθορά στην επιφάνειά της κάτι το οποίο πιθανότατα θα προκαλούσε και απώλειες ουρανίου. Κατά την εφαρμογή ήπιας ανάδευσης επομένως, η μεμβράνη παραμένει αναλλοίωτη.

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας στις μετρήσεις της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε, πραγματοποιήθηκαν τρεις επαναλήψεις της πειραματικής διαδικασίας στις συνθήκες βέλτιστης δέσμευσης όπως αυτές αναφέρονται και στον πίνακα 16. Οι τιμές ήταν δεδομένα παρόμοιες υποδεικνύοντας ότι υπάρχει επαναληψιμότητα στις μετρήσεις. Η ενεργότητα στην περίπτωση του πόσιμου ύδατος ήταν κατά μέσο όρο 2.8 ± 0.3 mBq/L για το ^{234}U και 1.6 ± 0.2 mBq/L για το ^{238}U . Οι αντίστοιχες υπολογισμένες ενεργότητες για το θαλασσινό ύδωρ ήταν 45 ± 3 mBq/L για το ^{234}U και 38 ± 2 για το ^{238}U . Η ορθότητα των

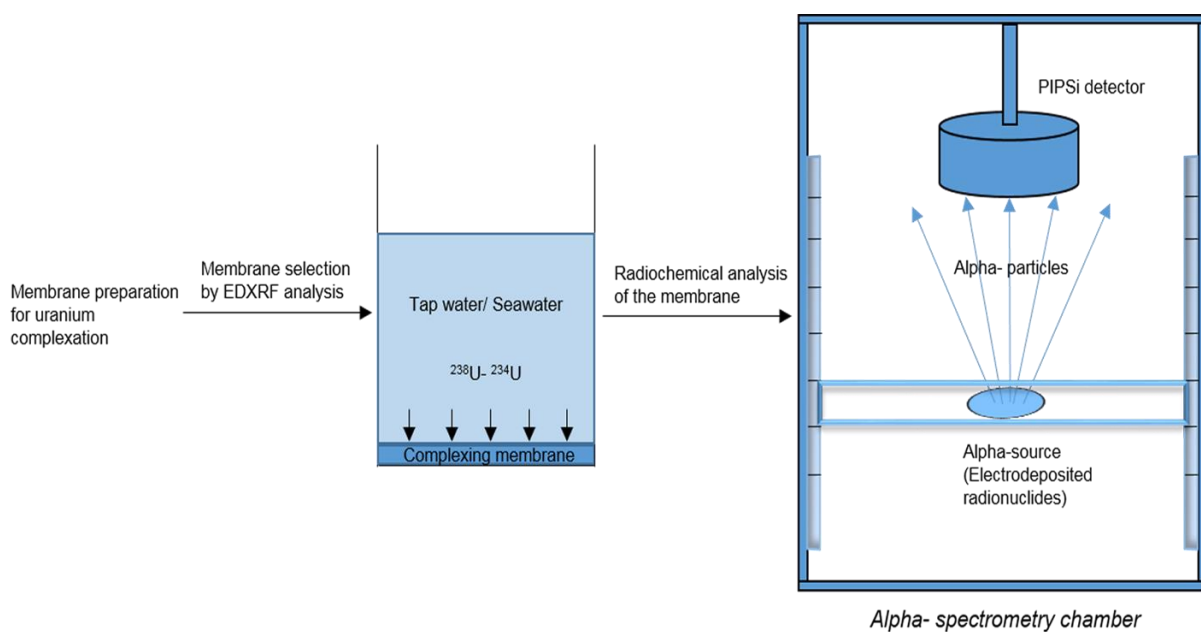
μετρήσεων όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως για το πόσιμο ύδωρ εξασφαλίστηκε με την εφαρμογή διεθνούς προτύπου ανάλυσης και για το θαλασσινό με την χρήση πρότυπου δείγματος θαλασσινού ύδατος. Οι σύγκριση των τιμών που υπολογίστηκαν μέσω της παρούσας μεθοδολογίας και των τιμών που παρέχονται από τους κατασκευαστές του δείγματος [214] παρουσιάζονται στον πίνακα 17.

Πίνακας 16. Εξεταζόμενες παράμετροι και οι αντίστοιχες χημικές αποδόσεις κατά την βελτιστοποίηση της παρούσας μεθοδολογίας. Οι παράμετροι 9 και 12 αναφέρονται στην μέση χημική απόδοση που προέκυψε έπειτα από τρεις επαναλήψεις της μεθοδολογίας.

Parameters	Description	C.R. (%)
Tap water		
1	1mL membrane/1L of sample/ 79 cm ² membrane surface	16±1
2	1mL membrane/1L of sample/123 cm ² membrane surface	19±1
3	1mL membrane/1L of sample/154 cm ² membrane surface	37±2
4	2mL membrane/1L of sample/201 cm ² membrane surface	53±2
5	8mL membrane/1L of sample/380 cm ² membrane surface	64±3
6	8mL membrane/1L of sample/ 380 cm ² membrane surface/ 3days of contact	68±3
7	8mL membrane/0.5 L of sample/ 380 cm ² membrane surface	68±3
8	2mL membrane/1L of sample /201 cm ² /stirring	85±3
9	8mL membrane/0.5 L of sample/380 cm ² /stirring	96±5
Seawater		
10	2mL membrane/1L of sample/201 cm ²	67±3
11	8mL membrane/0.5 L of sample/380 cm ² membrane surface	70±3
12	8mL membrane/0.5 L of sample/380 cm ² membrane surface/stirring	93±6



Σχήμα 87. Βέλτιστη πειραματική διαδικασία ραδιοχημικής ανάλυσης ουρανίου που αναπτύχθηκε στην παρούσα έρευνα.

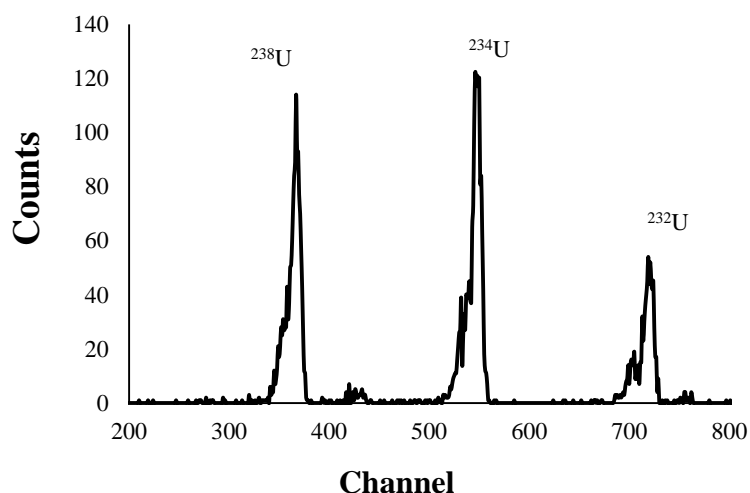


Σχήμα 88. Σχηματική αναπαράσταση συνολικής πειραματικής διαδικασίας.

Πίνακας 17. Επικύρωση ανάλυσης ουρανίου στο θαλασσινό ύδωρ. Όλες οι τιμές αποδίδονται σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% (2σ).

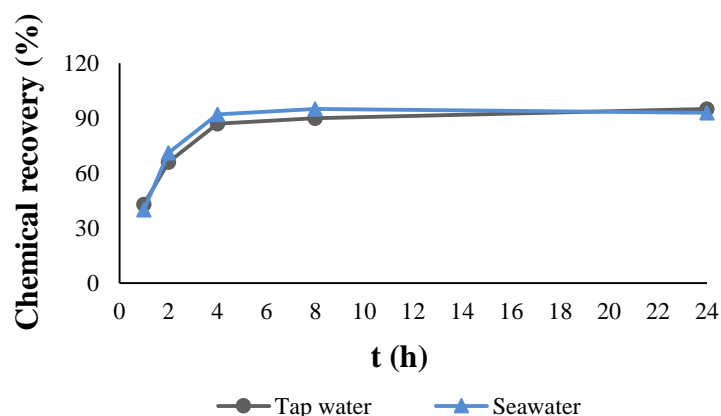
Radionuclide	IAEA 381- Information massic activities (Bq/kg)	Determined activities (Bq/kg)
^{234}U	0.051±0.006	0.044±0.012
^{238}U	0.042±0.004	0.041±0.012

Οι ενεργειακές διακριτικότητες των φασμάτων που προέκυψαν κατά την εφαρμογή των βέλτιστων συνθηκών πειράματος εκφρασμένες μέσω του FWHM των κορυφών ενεργειών έπειτα από την ανάλυση του πόσιμου ύδατος ήταν 28.3 keV για το ^{232}U , 10.5 keV για το ^{234}U και 13.8 keV για το ^{238}U . Οι αντίστοιχες τιμές για την ανάλυση θαλασσινού ύδατος σε βέλτιστες συνθήκες πειράματος ήταν 32.8 keV για το ^{232}U , 26.2 keV για το ^{234}U και 30.1 για το ^{238}U . Ένα τυπικό φάσμα ουρανίου, εν προκειμένω έπειτα από ανάλυση θαλασσινού ύδατος, που προέκυψε από την εφαρμογή της παρούσας μεθοδολογίας και αποδεικνύει την υψηλή ποιότητα της ανάλυσης, παρουσιάζεται στο σχήμα 89.



Σχήμα 89. Χαρακτηριστικό φάσμα ουρανίου έπειτα από την εφαρμογή της παρούσας μεθοδολογίας σε θαλασσινό ύδωρ. Ομοίως πολύ καλές ενεργειακές διακριτικότητες προέκυψαν και στην περίπτωση της ανάλυσης πόσιμου ύδατος.

Ο χρόνος εξισορρόπησης, ήτοι ο χρόνος έως ότου η μεμβράνη δεσμεύσει το μέγιστο ποσοστό ουρανίου που δύναται, ελέγχθηκε επίσης. Επιλέχθηκαν χρόνοι επαφής μεμβράνης-δείγματος που αντιστοιχούσαν σε 1h, 2h, 4h και 8h συνδυαστικά με τον χρόνο συμπλοκοποίησης 24 h ο οποίος έχει ήδη αναφερθεί από τα προηγούμενα πειράματα. Παρατηρήθηκε μία σταδιακή αύξηση των χημικών αποδόσεων και για τα δύο είδη υδάτων, όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 90. Ο ρυθμός συμπλοκοποίησης ήταν πολύ γρήγορος τις πρώτες 4h και έπειτα σταδιακά επιβραδύνθηκε έως τις 8h όπου η διαδικασία φάνηκε να σταθεροποιείται.



Σχήμα 90. Χημική απόδοση συναρτήσει του χρόνου συμπλοκοποίησης σε πόσιμο και θαλασσινό ύδωρ.

Τα αποτελέσματα της μελέτης που αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, δημοσιεύθηκαν στο διεθνές περιοδικό χημείας *Analytical chemistry*, 90:4611–4615, DOI: 10.1021/acs.analchem.7b05115.

5.3.5. ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΟΚΙΜΕΣ ΚΑΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

Πρόσθετες χρήσιμες παρατηρήσεις που προέκυψαν κατά την εφαρμογή της μεμβράνης, ήταν αρχικά ότι βέλτιστα αποτελέσματα επιτεύχθηκαν όταν η μεμβράνη χρησιμοποιήθηκε τουλάχιστον 24h έπειτα από την παρασκευή της. Αυτό συνέβη διότι προφανώς απαιτείται χρόνος για την ομογενοποίηση στην σύσταση της μεμβράνης ώστε να αποδόσει τα μέγιστα από άποψη συμπλοκοποιητικής δράσης.

Οι μηχανικές της ιδιότητες επίσης φάνηκε να παρουσιάζουν ελαττώματα έπειτα από την άμεση χρησιμοποίησή της καθώς η χρήση ανάδευσης σε μαγνητικό αναδευτήρα

προκάλεσε φθορές και απώλειες της μεμβράνης. Είναι επομένως προτιμότερο να χρησιμοποιείται έπειτα από το πέρας μίας ημέρας τουλάχιστον, αν και σε περιπτώσεις πολύ επείγουσες θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αμέσως με μικρότερη βεβαίως δέσμευση ουρανίου.

Επιπλέον, έπειτα από την προσθήκη της μεμβράνης στα γυάλινα σκεύη είναι προτιμότερη η χρήση της έπειτα από μερικές ώρες διότι φάνηκε ότι απαιτείται κάποιος χρόνος ώστε να στερεοποιηθεί απόλυτα έπειτα από την εξάτμιση του διαλύτη. Κατά την άμεση προσθήκη δείγματος έπειτα από την εξάτμιση του διαλύτη φάνηκε να μην είναι όσο συνεκτική θα έπρεπε, με αποτέλεσμα να υπάρχει μείωση στην χημική απόδοση λόγω φθορών στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Παρατηρήθηκε επίσης ότι έπειτα από την αποθήκευσή της για διάστημα ορισμένων εβδομάδων ή και 2-3 μηνών φάνηκε να μην χάνει την συμπλοκοποιητική της ιδιότητα. Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι μπορεί να εφαρμοστεί ακόμα και μετά από κάποιο εύλογο διάστημα δίχως να απαιτείται η εκ νέου παρασκευή της κάθε φορά που χρειάζεται να χρησιμοποιηθεί, δεδομένου ότι η συμπλοκοποιητική της δράση παραμένει σε ικανοποιητικά επίπεδα με ορισμένη βεβαίως μείωση στην ικανότητα δέσμευσης ουρανίου. Δεν παρατηρήθηκαν επίσης αλλοιώσεις στις μηχανικές της ιδιότητες στις συνθήκες αυτές έπειτα από την εφαρμογή ανάδευσης κατά την πειραματική διαδικασία, κάτι το οποίο θα προκαλούσε περεταίρω απώλειες στην δέσμευση ουρανίου.

Η θερμοκρασία των δειγμάτων είναι επίσης ένα ζήτημα που έπρεπε να εξεταστεί. Σε εργαστηριακές συνθήκες πολλές φορές τα δείγματα πρέπει να φυλάσσονται σε ψυκτικούς θαλάμους. Εάν υπάρχει δυνατότητα πριν την ανάλυση, τα δείγματα αφήνονται εκτός ψύξης μέχρι να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου κάτι το οποίο εξαρτάται αποκλειστικά από την φύση του δείγματος αλλά και από το χρονοδιάγραμμα των αναλύσεων. Υπάρχει όμως πιθανότητα είτε λόγω περιορισμένου χρόνου είτε λόγω πιθανής αλλοίωσης των δειγμάτων αν δεν ψύχονται, να μην είναι δυνατή η εξισορρόπηση της θερμοκρασίας με την θερμοκρασία δωματίου. Ακόμη, σε πιθανή εφαρμογή της μεθοδολογίας στο περιβάλλον η θερμοκρασία είναι κάτι το οποίο ελέγχεται αποκλειστικά από την τοποθεσία και το ίδιο το υδατικό σύστημα. Κατά την εξέταση δειγμάτων τα οποία ψύχονταν και προστέθηκαν αμέσως στην μεμβράνη για συμπλοκοποίηση ουρανίου, δεν παρατηρήθηκε τελικά μεταβολή στην χημική απόδοση της ανάλυσης και επιπλέον δεν μεταβλήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες της μεμβράνης τουλάχιστον μακροσκοπικά.

Η επίδραση του pH των δειγμάτων επίσης ελέγχθηκε, δεδομένου ότι όπως έχει αναφερθεί [212, 215] οι συμπλοκοποιητικές μεμβράνες παρουσιάζουν βέλτιστη απόδοση σε τιμές κοντά στην περιοχή του $\text{pH}=7$. Η τιμή αυτή ανταποκρίνεται κατά μεγάλο ποσοστό στο εύρος του φυσιολογικού pH ενός υδατικού δείγματος αλλά όχι κατά κανόνα. Ορισμένα υδατικά συστήματα παρουσιάζουν αρκετά όξινο pH ενώ άλλα αλκαλικότερο και σίγουρα υψηλότερο της ουδέτερης ζώνης. Ακόμη, πολλές φορές είναι πιθανόν να χρειάζεται να αναλυθούν δείγματα τα οποία είναι ήδη οξιτισμένα σε τιμές $\text{pH}=2$ για τους λόγους που έχουν αναλυθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Κατά την ανάλυση φυσικά πολύ όξινων ή οξιτισμένων για εργαστηριακούς σκοπούς δειγμάτων, παρατηρήθηκε μείωση στην χημική απόδοση του ουρανίου. Η λειτουργία της μεμβράνης δεν ανεστάλη εντελώς αλλά σε κάποιο ποσοστό, παρόλα αυτά η δέσμευση ουρανίου δεν ήταν η μέγιστη δυνατή. Το προηγούμενο μπορεί να αποφευχθεί με την εξουδετέρωση των δειγμάτων (προσθήκη NaOH ή NH_3 εάν επιθυμείται η αύξηση του pH σε όξινα δείγματα ή αντίστοιχα κάποιου οξέος για την μείωσή του) έως ότου η τιμή pH να προσεγγίσει την ουδέτερη ζώνη.

Ο κορεσμός της μεμβράνης σε ουράνιο ήταν ένα επιπλέον θέμα που απασχόλησε. Για τον σκοπό πραγματοποιήθηκε πείραμα στο οποίο προστέθηκε ποσότητα ιχνηθέτη δεκαπλάσια από την φυσιολογική. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι ποσότητα μεμβράνης 2mL είχε δυνατότητα να δεσμεύσει ένα ορισμένο ποσοστό ουρανίου περί του 1/10 της ποσότητας αυτής. Πέραν του σημείου αυτού και λόγω κορεσμού δεν δεσμεύτηκε άλλη ποσότητα ουρανίου. Επομένως αναλόγως του αναμενόμενου ποσοστού ουρανίου (εάν αυτό είναι εκτιμήσιμο) θα πρέπει να γίνεται συσχέτιση με την ποσότητα της μεμβράνης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί εάν σκοπός είναι η ποσοτική δέσμευση του ουρανίου. Η μελέτη του κορεσμού της μεμβράνης γενικότερα είναι ένα φαινόμενο που θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον κατά την εφαρμογή της μεμβράνης στο περιβάλλον πέρα από εργαστηριακούς σκοπούς.

Εν κατακλείδι, έπειτα από την ολοκλήρωση της παρούσας έρευνας θα μπορούσε να λεχθεί ότι η εφαρμογή της συμπλοκοποιητικής μεμβράνης που αναλύθηκε είναι μία μεθοδολογία που εκτός της καινοτομίας της, παρουσιάζει μία σειρά από δεδομένα πλεονεκτήματα τα οποία είναι:

- Υψηλή εκλεκτικότητα στο ουράνιο.
- Η συμπλοκοποίηση ουσιαστικά ολοκληρώνεται γρήγορα (4-8h) κάτι το οποίο είναι εξαιρετικά χρήσιμο και για την λειτουργία του εργαστηρίου αλλά και σε

περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης από ραδιολογικό συμβάν όπου ο αριθμός των εξεταζόμενων δειγμάτων θα είναι μεγάλος.

- Πολύ χαμηλό κόστος παρασκευής.
- Παρακάμπτονται προβλήματα στην χημική ανάλυση θαλάσσιων υδάτων.
- Όγκοι δειγμάτων της τάξης του 0.5L είναι αρκετοί για την ανάλυση.
- Εξαιρετική ποιότητα φασματοσκοπικής ανάλυσης.
- Μπορεί να εφαρμοστεί εύκολα σε κάθε ραδιοχημικό εργαστήριο.

Από τις εν γένει παρατηρήσεις που προέκυψαν δημιουργούνται επίσης πρόσθετες μελλοντικές ερευνητικές προσδοκίες. Σε εργαστηριακό επίπεδο, η μεμβράνη ως έχει θα μπορούσε να μελετηθεί ως προς την δέσμευση και άλλων ραδιονουκλιδίων που παρουσιάζουν παρόμοιες χημικές ιδιότητες με το ουράνιο από την ομάδα των ακτινιδών αλλά και γενικότερα. Επίσης, ο συμπλοκοποιητής που έδειξε την βέλτιστη δέσμευση ουρανίου και τελικά μελετήθηκε, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί έπειτα από την ακινητοποίησή του σε αδρανές πολυμερές υλικό και σαν χρωματογραφική ρητίνη.

Σε επίπεδο εφαρμογής της στο περιβάλλον και την βιομηχανία, η μεμβράνη θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί αρχικά σε απορρυπάνσεις υδατικών συστημάτων υψηλού ραδιολογικού υποβάθρου έπειτα από πυρηνικό ατύχημα. Θα μπορούσε επίσης δυνητικά να εφαρμοστεί για δέσμευση ουρανίου από υδατικά συστήματα, κυρίως θαλάσσια, στα οποία η ποσότητα ουρανίου είναι πολύ μεγάλη. Εν γένει θα ήταν δυνατή και η χρήση μεμβρανών στην πυρηνική τεχνολογία, όπως για παράδειγμα στον εξευγενισμό πιθανά ρυπασμένων αποθεμάτων ύδατος στους αντιδραστήρες. Σε κάθε περίπτωση πρόκειται για μια τεχνική με σπουδαία εργαστηριακά οφέλη και πολλά υποσχόμενη εάν εφαρμοστεί σε μεγάλη κλίμακα όπως αναφέρθηκε.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. L'Annunziata M.F (2012) Radiation Physics and Radionuclide Decay In: Handbook of Radioactivity Analysis. Third edition. ISBN 978-0-12-384873-4
2. Roentgen WC (1896) On a new kind of rays. Nature (No.1369), 274-276
3. Becquerel AH (1896a) On the rays emitted by phosphorescence. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris 122, 420
4. Becquerel AH (1896b) On the invisible rays by phosphorescent bodies. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris 122,501
5. Becquerel AH (1903) On radioactivity, a new property of matter. Nobel lecture, December 11, 1903. "Nobel Lectures, Physics, 1901-1921." (1967). In: Science Incorporated Elsevier (Ed.), Nobel Lectures in Physics, 1901-1970, vol. 1. Elsevier Publishing, Amsterdam
6. Curie (1905) Radioactive substances, especially radium. nobel lecture on June 6, 1905. In: Science Incorporated Elsevier (Ed.), Nobel Lectures in Physics, 1901-1970, Vol. 1. Elsevier Publishing, Amsterdam "Nobel Lectures, Physics, 1901-1921." (1967)
7. Curie (1911) Radium and the new concepts in chemistry. Nobel Lecture on December 11, 1911. In: Nobel Foundation Staff (Eds.), Nobel Prize Lectures in Chemistry, 1901-1970, 1967, vol. 1, 1901-1921, vol. 2, 1922-1941, vol. 3, 1942-1962. Elsevier Science, Amsterdam
8. Chopin G, Liljenzin JO, Rydberg J, Ekberg C (2013) Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Fourth edition. ISBN: 978-0-12-405897-2
9. Bateman H (1910) Solution of a system of differential equations occurring in the theory of radioactive transformations. Proc Cambridge Phil Soc 15:423-427
10. Rutherford E (1903) The magnetic and electric deviation of the easily absorbed rays from radium. Phil. Mag 6 (Ser), 177-187
11. Δημοστάκης Π, Μισαηλίδης Π, Παπαευθυμίου Ε, Σουπιώνη Μ, Συμεόπουλος Β (1998) Ραδιοχημεία και πυρηνικές μέθοδοι ανάλυσης. Μακεδονικές Εκδόσεις. ISBN 960-319-107-8
12. Geiger H, Nuttall JM (1911) The range of alpha particles from various substances and a relationship between range and period of transformation. Phil. Mag. 22, 613-621.
13. Rutherford E (1927) Structure of the radioactive atom and origin of the alpha rays. Phil. Mag. 4 (22), 580-605.
14. Beckerly JG (1945) What is the "Geiger-Nuttall law"? Am. J. Phys. 13 (3), 158-159
15. Perlman I, Ypsilantis TJ (1950) Consistency of nuclear radii of even-even nuclei from alpha-decay theory. Phys. Rev. 79, 30e34. http://prola.aps.org/abstract/PR/v79/i1/p30_1
16. Perlman I, Ghiorso A, Seaborg GT (1950) Systematics of alpha radioactivity. Phys. Rev. 77 (1), 26-50
17. Evans RD (1955) The Atomic Nucleus. McGraw-Hill, New York, p. 972
18. Loveland W (2004) Nuclear chemistry, pp. 597-615. In: Myers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Physical Science and Technology, third ed. Elsevier, Amsterdam
19. Elster J, Geitel H (1903) Uber die durch radioactive emanation erregte scintillierende phosphoreszenz der sidotblende. Phys. Z. 4, 439-440
20. United Nations Scientific Committee on the Effects of Ionizing Radiation (UNSCEAR): <http://www.unscear.org>
21. Lieser KH (1997) Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. ISBN 3-527-29453-8

22. Howard BJ, Beresford NA, Copplestone D, Telleria D, Proehl G, Fesenko S, Jeffree RA, Yankovich TL, Brown JE, Higley K, Johansen MP, Mulye H, Vandenhove H, Gashchak S, Wood MD, Takata H, Andersson P, Dale P, Ryanp J, Bollhöfer A, Doering C, Barnett CL, Wells C (2013) The IAEA handbook on radionuclide transfer to wildlife. *J Environ Radioact* 121:55-74
23. Strok M, Smodis B (2011) Levels of ^{210}Po and ^{210}Pb in fish and molluscs in Slovenia and the related dose assessment to the population. *Chemosphere* 82:970-976
24. Tome VF, Rodriguez Blanco MP, Lozano JC (2003) Soil-to-plant transfer factors for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. *J Environ Radioact* 65:161-175
25. Thorne MC (2003) Estimation of animal transfer factors for radioactive isotopes of iodine, technetium, selenium and uranium. *J Environ Radioact* 70:3-20
26. Pietrzak-Flis Z, Chrzanowski E, Dembinska S (1997) Intake of ^{226}Ra , ^{210}Pb and ^{210}Po with food in Poland. *Sci Total Environ* 203:157-165
27. Jia G, Torri G, Magro L (2009) Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β . *J Environ Radioact* 100:941-949
28. Wallner G, Jabbar T (2010) Natural radionuclides in Austrian bottled mineral waters. *J Radioanal Nucl Chem* 286:329-334
29. Savidou A, Kehagia K, Eleftheriadis K (2006) Concentration levels of ^{210}Pb and ^{210}Po in dry tobacco leaves in Greece. *J Environ Radioact* 85:94–102
30. Salbu B (2009) Fractionation of radionuclide species in the environment. *J Environ Radioact* 100:283-289
31. Trevisi R, Risica S, D'Alessandro M, Paradiso D, Nuccetelli C (2012) Natural radioactivity in building materials in the European Union: a database and an estimate of radiological significance. *J Environ Radioact* 105:11-20
32. Ivanovich M (1994) Uranium Series Disequilibrium: Concepts and Applications. *Radiochim Acta* 64:81-94
33. Porcelli D, Baskaran M (2011) An overview of Isotope Geochemistry in Environmental Studies. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. ISBN 978-3-642-10636-1
34. Baskaran M (2011) ^{210}Po and ^{210}Pb as atmospheric tracers and global atmospheric ^{210}Pb fallout: a review. *J Environ Radioact* 102:500–513
35. Chabaux F, Riotte J, Dequincey O (2003) U-Th-Ra fractionation during weathering and river transport. *Rev Mineral Geochem* 52:533–576
36. Cochran JK, Masque P (2003) Short-lived U/Th series radionuclides in the ocean: tracers for scavenging rates, export fluxes and particle dynamics. *Rev Mineral Geochem* 52:461–492
37. Kronfeld J, Vogel JC (1991) Uranium isotopes in surface waters from southern Africa. *Earth Planet. Sci. Lett* 105:191-195
38. Plater AJ, Ivanovich M, Dugdale RE (1992) Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Appl Geochem* 7:101-110
39. Turekian KK (2003) Uranium Decay Series. *Rev Min Geochem* 52: iv-v.
40. Hussain N, Ferdelman TG, Church TM, Luther GW (1995) Biovolatilization of polonium: results from laboratory analyses. *Aquat Geochem* 1:175–188

41. Bourdon B, Turner S, Henderson MG, Lundstron CC (2003) Introduction to U-series disequilibrium. *Rev Min Geochem* 52:1-21
42. Gascoyne M (1992) Geochemistry of actinides and their daughter. In: *Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences* (2nd edition) Clarendon Press, Oxford 34-61
43. Kigoshi K (1971) Alpha-recoil thorium-234: Dissolution into water and the uranium-234/uranium-238 disequilibrium in nature. *Science* 173:47-48
44. Fleischer RL, Raabe OG (1978) Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium-series disequilibrium. *Geochim Cosmochim Acta* 42:973-978
45. Grenthe I, Drozdzyński J, Fujino T, Buck EC, Albrecht-Schmitt TE, Wolf SF (2010) Uranium. In: *The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements*. ISBN: 978-94-007-0210-3 (HB) 6 Volume set
46. Holden NE (1977) Isotopic Composition of the Elements and Their Variation in Nature— A Preliminary Report, BNL-NCS-50605; (1979) *Pure Appl. Chem.*, 52, 2371
47. Church TM, Sarin MM (2008) U- and Th-Series Nuclides in the Atmosphere: Supply, Exchange, Scavenging, and Applications to Aquatic Processes. In: *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*. Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 978-0-08-045012-4
48. Chabaux F, Bourdon B, Riotte J (2008) U-Series Geochemistry in Weathering Profiles, River Waters and Lakes. In: *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*. Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 978-0-08-045012-4
49. Dosseto A, Bourdon B, Turner SP (2008) Uranium-series isotopes in river materials: insights into the timescales of erosion and sediment transport. *Earth Planet Sci Lett* 265:1-17
50. Geckeis, H., R. Klenze, and J. I. Kim. (1999). Solid-interface reactions of actinides and homologues: Sorption onto mineral surfaces. *Radiochimica Acta*, 87:13-21
51. Murphy, R. J., J. J. Lenhart, and B. D. Honeyman. (1999). The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloid Surface A*, 157:47-62
52. Langmuir, D., and J. S. Herman. (1980). The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim Cosmochim Acta*, 44:1753-1766
53. Porcelli D (2008) Investigating Groundwater Processes Using U- and Th-Series Nuclides. In: *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*. Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 978-0-08-045012-4
54. McKee BA (2008) U- and Th-Series Nuclides in Estuarine Environments. In: *U-Th Series Nuclides in Aquatic Systems*. Elsevier Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. ISBN: 978-0-08-045012-4
55. Swarzenski PW, McKee BA (1998) Seasonal uranium distributions in the coastal waters off the Amazon and Mississippi rivers. *Estuaries*, 21:379-390
56. Lofts S, Fevrier L, Horemans N, Gilbin R, Bruggeman C, Vandenhove H (2015) Assessment of co-contaminant effects on uranium and thorium speciation in freshwater using geochemical modeling. *J Environ Radioact* 149:99-109
57. Andersson PS, Wasserburg GJ, Chen JH, Papanastassiou DA, Ingri J (1995) U-238-U-234 and Th-232-Th-230 in the Baltic Sea and in river water. *Earth Planet Sci Lett* 130:217-234

58. Gustafsson O, Ingrid J, Roos P, Ledin A, Widerlund A, Andersson PS (2000) Colloid dynamics and transport of major elements through a boreal river – Brackish bay mixing zone. *Marine Chemistry* 71:1–21
59. Martin JM, Windom HL (1991) Present and future roles of ocean margins in regulating marine biogeochemical cycles of trace elements. In: *Ocean Margin Processes in Global Change* (Eds R. Mantoura, J. M Martin, and R. Wollast). Wiley, New York, pp. 45–68
60. Swarzenski PW, McKee BA, Booth JG (1995). Uranium geochemistry on the Amazon shelf: Chemical-phase partitioning and cycling across a salinity gradient. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 7–18
61. Porcelli, D, Andersson PS, Wasserburg GJ, Ingri J, Baskaran M (1997) The importance of colloids and mires for the transport of uranium isotopes through the Kalix River watershed and Baltic Sea. *Geochim Cosmochim Acta*, 61:4095–4113
62. Meece DE, Benninger LK (1993) The coprecipitation of Pu and other radionuclides with CaCO₃. *Geochim Cosmochim Acta* 57:1447-1458
63. Stumm W, Morgan JJ (1996) *Aquatic Chemistry*. Wiley & Sons, New York. ISBN: 978-0-471-51185-4
64. Choppin GR (2007) Actinide speciation in the environment. *J Radioanal Nucl Chem* 273:695-703
65. Runde W (2000) The Chemical Interactions of Actinides in the Environment. In: *Los Alamos Science* (ed. N.G.Cooper), Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, pp. 392–415
66. Smith CG, Swarzenski PW, Dimova NT, Zhang J (2011) Natural Radium and Radon Tracers to Quantify Water Exchange and Movement in Reservoirs. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. ISBN 978-3-642-10636-1
67. Χαριστός ΔΑ, Γιούρη-Τσοχατζή Α, Μανουσάκης ΓΕ (1998) Γενική & Ανόργανη Χημεία Γεωλόγων. Εκδόσεις ΖΗΤΗ
68. Baas Beeking LGM, Kaplan IR, Moore D (1960) Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potential. *J Geol* 68:243 – 284
69. Pourbaix M (1966) *Atlas of electrochemical equilibria*. Pergamon Press, Oxford, 645 p
70. Brookins DG (1988) *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. ISBN-13 :978-3-642-73095-5
71. Gibson WM (1961) *The radiochemistry of Lead*. U.S. Atomic Energy Commission. NASNS 3040
72. Holleman AF (1995) *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. WIBERG, E.; WIBERG, N. (Bearb.) 101st Ed. Berlin: Walter de Gruyter–ISBN 3-11-012641-9
73. Pfennig G, Klewe-Nebenius, H, Seelmann-Eggebert, W (1998) *Chart of the nuclides*. 6th Ed. Revised reprint 1998
74. Matisoff G (2014) ²¹⁰Pb as a tracer of soil erosion, sediment source area identification and particle transport in the terrestrial environment. *J Environ Radioact* 138:343–354
75. Du JZ, Zhang J, Baskaran M (2011) Applications of Short-Lived Radionuclides (⁷Be, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Po, ¹³⁷Cs and ²³⁴Th) to Trace the Sources, Transport Pathways and Deposition of Particles/Sediments in Rivers, Estuaries and Coasts. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. ISBN 978-3-642-10636-1
76. Figgins PE (1961) *The radiochemistry of Polonium*. U.S. Atomic Energy Commission. NASNS-3037
77. Sedlet J (1964) Actinium, Astatine, Francium, Polonium, and Protactinium. In: KOLTHOFF; ELVING (Eds.): *Treatise on analytical chemistry*. Part II: Analytical chemistry of the elements, vol. 6. Wiley & Sons, USA

78. Ansoborlo E, Berard P, Den Auwer C, Leggett R, Menetrier F, Younes A, Montavon G, Moisy P (2011) Review of chemical and radiotoxicological properties of polonium for internal contamination purposes. *Chem Res Toxicol* 25:1551–1564
79. Scott B (2007) Health risk evaluation for ingestion exposure of humans to polonium-210. *Dose Response* 5:94–122
80. Persson BRR, Holm E (2011) Polonium-210 and Lead-210 in the terrestrial environment: a historical review. *J Environ Radioact* 102:420–429
81. Mudbidre R, Baskaran M, Schweitzer L (2014) Investigations of the partitioning and residence times of ^{210}Po and ^{210}Pb in a riverine system in Southeast Michigan, USA. *J Environ Radioact* 138:375–383
82. Piliposian GT, Appleby PG (2003) A simple model of the origin and transport of ^{222}Rn and ^{210}Pb in the atmosphere. *Continuum Mech Thermodyn* 15:503–518
83. Henderson GM, Maier-Reimer E (2002) Advection and removal of Pb-210 and stable Pb isotopes in the oceans: a general circulation model study. *Geochim Cosmochim Acta* 66:257–272
84. Kim G, Kim TH, Church TM (2011) Po-210 in the environment: Biogeochemical Cycling and Bioavailability. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Springer Heidelberg Dordrecht London New York. ISBN 978-3-642-10636-1
85. Gauthier PJ, Le Gloarec MF, Condomines M (2000) Degassing processes at Stromboli volcano inferred from short-lived disequilibria (^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po) in volcanic gases. *Earth Planet Sci Lett* 102:1–19
86. Lambert G, Buisson A, Sanak J (1979) Modification of the atmospheric polonium-210 to lead-210 ratios by volcanic emissions. *J Geophys Res* 84:6980–6986
87. Lambert G, Ardouin B, Polian G (1982) Volcanic output of long-lived radon daughter. *J Geophys Res* 87:11103–11108
88. Bacon MP, Elzerman AW (1980) Enrichment of ^{210}Pb and ^{210}Po in the sea-surface microlayer. *Nature* 284:332–334
89. Kim G, Hong YL, Jang J (2005) Evidence for anthropogenic ^{210}Po in the urban atmosphere of Seoul, Korea. *Environ Sci Technol* 39:1519–1522
90. Kim G, Hussain N, Scudlark JR et al (2000) Factors influencing the atmospheric depositional fluxes of stable Pb, ^{210}Pb , and ^7Be into Chesapeake Bay. *J Atmos Chem* 36:65–79
91. Hussain N, Ferdelman TG, Church TM (1995) Bio-volatilization of polonium: results from laboratory analyses. *Aquat Geochem* 1:175–188
92. Moore HE, Martell EA, Poet SE (1976) Source of polonium-210 in atmosphere. *Environ Sci Technol* 10:586–591
93. Carvalho FP (1995) Origins and concentrations of ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in the surface air at Lisbon, Portugal, at the Atlantic edge of the European continental landmass. *Atmos Environ* 29:1809–1819
94. Rutherford PM, Dudas MJ, Samek RA (1994) Environmental impacts of phosphogypsum. *Sci Total Environ* 149:1–38
95. Carvalho FP, Oliveira JM, Alberto G (2011) Factors affecting ^{210}Po and ^{210}Pb activity in mussels and implications for environmental bio-monitoring programmes. *J Environ Radioact* 102:128–137
96. Ulrich HJ, Degueldre C (1993) The sorption of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po on montmorillonite – a study with emphasis on reversibility aspect and on the radioactive decay of adsorbed nuclides. *Radiochim. Acta* 62:81

97. Upchurch SB, Oural CR, Foss DW, Brooker HR (1991) Radiochemistry of uranium-series isotopes in ground water. FIRP Pub. No. 05-022-092
98. Harada K, Burnett WC, LaRock PA, Cowart J B (1989) Polonium in Florida ground water and its possible relationship to the sulphur cycle and bacteria. *Geochim Cosmochim. Acta* 53:143
99. Kim G, Kim SJ, Harada K (2005) Enrichment of excess ^{210}Po in anoxic ponds. *Environ Sci Technol* 39:4894–4899
100. Swarzenski PW, McKee BA, Sørensen K et al (1999) ^{210}Pb and ^{210}Po , manganese and iron cycling across the $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}$ interface of a permanently anoxic fjord: Framvaren, Norway. *Mar Chem* 67:199–217
101. Lehto J, Kelokaski P, Vaaramaa K, Jaakkola T (1999) Soluble and particle-bound Po-210 and Pb-210 in groundwaters. *Radiochim Acta* 85:149-155
102. Vaaramaa K, Lehto J, Ervanne H (2003) Soluble and particle-bound U-234, U-238, Ra-226 and Po-210 in ground waters. *Radiochim Acta* 91:21-27
103. Wei CL, Murray JW (1994) The behavior of scavenged isotopes in marine anoxic environments - Pb-210 and Po-210 in the water column of the black-sea. *Geochim Cosmochim Acta* 58:1795-1811
104. Neto AN, Mazzilli B (1998) Evaluation of ^{210}Po and ^{210}Pb in some mineral spring waters in Brazil. *J Environ Radioact* 41:11–18
105. Ruberu SR, Liu YG, Perera SK (2007) Occurrence and distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in selected California groundwater wells. *Health Phys* 92:432–441
106. Seiler RL (2010) ^{210}Po in Nevada groundwater and its relation to gross alpha radioactivity. *Ground Water*. doi:10.1111/J.1745– 6584.2010.00688
107. Sarin MM, Kim G, Church TM (1999) ^{210}Po and ^{210}Pb in the South-equatorial Atlantic: distribution and disequilibria in the upper 500 m. *Deep Sea Res II* 46:907–917
108. Kim G (2001) Large deficiency of polonium in the oligotrophic ocean's interior. *Earth Planet Sci Lett* 192:15-21
109. Bickel M, Holmes L, Janzon C, Koulouris G, Pilvio R , Slowikowski B, Hill C (2000) Radiochemistry: inconvenient but indispensable. *Appl Radiat Isot* 53:5-11
110. Katzlberger C, Walner G, Irlweck K (2001) Determination of ^{210}Pb , ^{210}Bi and ^{210}Po in natural drinking water. *J Radioanal Nucl Chem* 249:191–196
111. Jha SK, Sartandel SJ, Tripathi RM (2015) Marine environmental radioactivity measurement programme in India. *Radiat Prot Environ* 38:72-77
112. Carvalho FP, Oliveira JM (2007) Alpha emitters from uranium mining in the environment. *J Radial Nucl Chem* 274:167-174
113. International Organization for Standardization (ISO). <https://www.iso.org/home.html>
114. World Health Organization. <http://www.who.int/en/>
115. Lovett MB, Boggis SJ, Blowers P (1990) The determination of alpha-emitting nuclides of plutonium, americium and curium in environmental materials: Part 1. Sea water. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food. Directorate of Fisheries Research.: Lowestoft
116. Sui J, Yu Z, Xu B, Dong W, Xia D, Jiang X (2014) Concentrations and fluxes of dissolved uranium in the Yellow River estuary: seasonal variation and anthropogenic (Water-Sediment Regulation Scheme) impact. *J Environ Radioact* 128:38-46

117. Marsan D, Rigaud S, Church T (2014) Natural radionuclides ^{210}Po and ^{210}Pb in the Delaware and Chesapeake Estuaries: modeling scavenging rates and residence times. *J Environ Radioact* 138:447-455
118. Vajda N, Martin P, Kim CK (2012) Alpha Spectrometry. In: *Handbook of Radioactivity Analysis*. Third edition. ISBN 978-0-12-384873-4
119. Hancock GJ, Martin P (1991) Determination of Ra in Environmental Samples by a α -particle Spectrometry. *Appl Radiat Isot* 42:63-69
120. IAEA, "Measurement of Radionuclides in Food and the Environment - A guidebook". 1989, International Atomic Energy Agency (IAEA): Vienna.
121. NKS 124-Nordic nuclear safety research (2006) RADCHEM Radiochemical procedures for the determination of Sr, U, Pu, Am and Cm. Institute for Energy Technology, Norway ISBN 87-7893-185-1
122. Martin A, Blanchard RL (1969) The thermal volatilization of ^{137}Cs , ^{210}Po and ^{210}Pb from in vivo labeled samples. *Analyst* 94:441-446
123. Livingston HD, Mann DR, Bowen VT (1975) "Double-tracer studies to optimize conditions for the radiochemical separation of plutonium from large seawater samples. in: "Reference methods for marine radioactivity studies" II. IAEA:Vienna. p. 69-76
124. Maxwell SL, Culligan BK, Hutchison JB, Utsey RC, McAlister DR (2014) Rapid determination of actinides in seawater samples. *J Radioanal Nucl Chem* 300:1175-1189
125. La Rosa, JJ, Burnett W, Lee SH, Levy I, Gastaud J, Povinec PP (2001) Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *J Radioanal Nucl Chem* 248: 765-770
126. Skwarzek B, Struminska DI, Borylo A (2003) Radionuclides of ^{210}Po , ^{234}U and ^{238}U in drinking bottled mineral water in Poland. *J Radioanal Nucl Chem* 256:361-364
127. LaRosa JJ, Gastaud J, Lagan L, Lee SH, Levy-Polomo I, Povinec PP, Wyse E, (2005) Recent developments in analysis of transuranics (Np, Pu, Am) in seawater. *J Radioanal Nucl Chem* 263:427-436
128. Zikovskiy L (2002) Determination of alpha-radioactivity in ground water by precipitation of alpha-emitters with sulphates and hydroxides. *J Radioanal Nucl Chem* 251:329-331
129. Martin P, Hancock GJ (2004) Routine Analysis of Naturally Occurring Radionuclides in Environmental Samples by Alpha-particle Spectrometry. Supervising Scientist Report 180, Supervising Scientist for the Alligator Rivers Region. AGPS, Canberra
130. Grabowski P, Bem H (2010) Determination of ^{210}Po and uranium in high salinity water samples. *J Radioanal Nucl Chem* 286:455-460
131. Holgye Z (2007) Coprecipitation of polonium with bismuth phosphate. *J Radioanal Nucl Chem* 274:647-649
132. Nonova T, Tpsjeva Z, Kies A (2009) Radioactive radium and lead isotopes determinations in biota samples. *J Radioanal Nucl Chem* 282:507-510
133. Koulouridakis PE, Kallithrakas-Kontos NG (2004) Selective Mercury Determination after Membrane Complexation and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. *Anal Chem* 76:4315-4319
134. Koulouridakis PE, Domazos EA, Galani-Nikolakaki SM, Kallithrakas-Kontos_NG (2004) Low Level Lead Determination After Membrane Complexation and TXRF Analysis. *Microchim Acta* 146:245-250
135. Χατζησταύρος BE (2010) Ανάλυση ανιόντων με φθορισμομετρία ακτίνων X. Διδακτορική διατριβή. Πολυτεχνείο Κρήτης.

136. Luisier F, Corcho Alcarado HA, Steinmann P, Krachler M, Froidevaux P (2009). A new method for the determination of plutonium and americium using high pressure microwave digestion and alpha-spectrometry or ICP-MS. *J Radioanal Nucl Chem* 281:425-432
137. Vajda N, Kyu-Kim C (2010) Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology. *Appl Radiat Isot* 68:2306-2326
138. Harris DC (2007) *Quantitative Chemical Analysis*. Seventh edition. ISBN 0-7167-7041-5
139. Popov L (2016) Determination of uranium isotopes in environmental samples by anion exchange in sulfuric and hydrochloric acid media. *Appl Radiat Isot* 115:274-279
140. Matthews Murray K, Kim CK, Martin P (2007) Determination of ^{210}Po in environmental materials: a review of analytical methodology. *Appl Radiat Isot* 65:267–279
141. Popov L (2012) Method for determination of uranium isotopes in environmental samples by liquid–liquid extraction with triisooctylamine/xylene in hydrochloric media and alpha spectrometry. *Appl Radiat Isot* 70:2370-2376
142. Benedik L, Vasile M, Spasova Y, Watjen U (2009) Sequential determination of ^{210}Po and uranium radioisotopes in drinking water by alpha-particle spectrometry. *Appl Radiat Isot* 67:770-775
143. Vajda N, LaRosaa J, Zeisler R, Danesi P, Kis-Benedek G (1997) A Novel Technique for the Simultaneous Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po Using a Crown Ether. *J Environ Radioact* 37:355-372
144. Triskem International. http://www.triskem-international.com/full_extraction_chromatographie.asp
145. NKS 40-Nordic nuclear safety research (2001) *Source Preparations for Alpha and Beta Measurements*. ISBN 87-7893-093-6
146. Ferrero Calabuig JL, Sanchez MA, Roland GC, Tome VF, Da Silva MF, Soares JC, Juanes Barber D (1998) Semipermeable membrane to retain platinum atoms in the electrodeposition process of alpha spectrometry sources. *Appl Radiat Isotop* 49:1269-1272
147. Weber R, Vater P, Esterlund RA, Patzelt P (1999) On the energy resolution of α -sources prepared by electrodeposition of uranium. *Nucl Instr Meth Phys Res* 423: 468-471
148. Lally AE, Glover KM (1984) Source preparation in Alpha Spectrometry. *Nucl Instrum Meth Phys Res* 223:259-265
149. Krmptotic M, Rozmaric M, Benedik L (2017) Evaluation of several electrolyte mixture-cathode material combinations in electrodeposition of americium radioisotopes for alpha-spectrometric measurements. *Appl Radiat Isotop* 128:158-164
150. Jobbagy V, Ammel RV, Marouli M (2012) Preparation of high resolution ^{238}U α - sources by electrodeposition from aqueous solution. Joint Research Centre. Institute for Reference Materials and Measurements ISBN 978-92-79-25105-4
151. Talvitie NA (1972) Electrodeposition of Actinides for Alpha Spectrometric Determination. *Anal Chem* 44:280-283
152. Glover SE, Filby RH, Clark SB, Grytdal SP (1998) Optimization and characterization of a sulfate based electrodeposition method for alpha-spectroscopy of actinide elements using chemometric analysis. *J Radioanal Nucl Chem* 234:213-218
153. Plionis A, Haas D, Landsberger S, Brooks G (2008) A robust-deployable method for the electrodeposition of actinides. *J Radioanal Nucl Chem* 276:369-373

154. Becerril-Vilchis A, Cortes A, Dayras F, Sanoit J (1996) A method for the preparation of very thin and uniform α -radioactive sources. *Nucl Instrum Meth Phys Res* 369:613-616
155. Tome FV, Sanchez MA (1991) Optimizing the Parameters Affecting the Yield and ϵ_{eff} in the Electrodeposition of Uranium. *Appl Radiat Isotop* 42:135-140
156. Klemencic H, Benedik L (2010) Alpha-spectrometric thin source preparation with emphasis on homogeneity. *Appl Radiat Isotop* 68:1247-1251
157. Ingelbrecht C, Moens, A, Eykens R, Dean A (1997) Improved electrodeposited actinide layers. *Nucl Instrum Meth Phys Res* 397:34-38
158. Martin P, Hancock GJ (2004) Peak resolution and tailing in alpha-particle spectrometry for environmental samples. *Appl Radiat Isotop* 61:161-165
159. Tsoupko-Sitnikov V, Dayras F, Sanoit J, Filoffov D (2000) Application of rotating electrode technique for the preparation of Np, Pu and Am α -sources. *Appl Radiat Isotop* 52:357-364
160. Ehinger SC, Pacer RA, Romines fl (1986) Separation of the radioelements ^{210}Pb - ^{210}Bi - ^{210}Po by spontaneous deposition onto noble metals and verification by Cherenkov and liquid scintillation counting. *J Radioanal Nucl Chem* 98:39-48
161. Dubey JS, Sahoo KS, Mohapatra S, Lenka P, Patra AC, Thakur VK, Ravi PM, Tripathi RM (2015) Optimization of ^{210}Po estimation in environmental samples using an improved deposition unit. *Radiochim Acta* 103:321-328
162. Kirby HW (1973) Separation of Lead-210 from polonium-210 and Bismuth-210. U.S. Atomic energy commission, Washington DC
163. Ham GJ, Ewers LW, Clayton RF (1997) Improvements on ^{210}Pb and ^{210}Po determination in environmental materials. *J Radioanal Nucl.Chem.* 226:61–65
164. Chen Q, Hou X, Dahlgard H, Nielsen SP, Aarkrog A (2001) A rapid method for the separation of ^{210}Po from ^{210}Pb by TIOA extraction. *J Radioanal Nucl Chem* 249:587–593
165. Ordonez-Regil E, Iturbe JL (1993) Isolation and electroplating of ^{210}Po . *J Radioanal Nucl Chem* 175:47–53
166. Flynn WW (1968) The determination of low levels of polonium-210 in environmental materials. *Anal Chim Acta* 43:221-227
167. El-Daoushy F, Olsson K, Garcia-Tenorio R (1991) Accuracies in Po-210 determination for Lead-210 dating. *Hydrobiologia* 214:43-52
168. Church TM, Hussain N, Ferdelman TG, Fowler SW (1994) An efficient quantitative technique for the simultaneous analyses of radon daughters ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po . *Talanta* 41:243-249
169. Henricsson F, Ranebo Y, Holm E, Roos P (2011) Aspects on the analysis of ^{210}Po . *J Environ Radioact* 102:415–419
170. Hameed PS, Shaheed K, Somasundaram SSN (1997) A study on distribution of natural radionuclide ^{210}Po in a pond system. *J Biosci* 22:627–634
171. Jia G, Torri G, Petruzzi M (2004) Distribution coefficients of polonium between 5% TOPO in toluene and aqueous hydrochloric and nitric acids. *Appl Radiat Isotopes* 61: 279–282
172. Smith JD, Hamilton TF (1984) Improved technique for recovery and measurement of polonium-210 from environmental materials. *Anal Chim Acta* 160:69–77

173. Rozmaric M, Rogic M, Benedik L, Strok M (2012) Natural radionuclides in bottled drinking waters produced in Croatia and their contribution to radiation exposure. *Sci Tot Environ* 437:53-60
174. Maxwell SL, Culligan BK, Hutchinson JB, Utsey RC, McAlister DR (2013) Rapid determination of ^{210}Po in water samples. *J Radioanal Nucl Chem* 298:1977–1989
175. Garcia-Torano E (2006) Current status of alpha-particle spectrometry. *Appl Radiat Isot* 64:1273-1280
176. Xarchoulakos DC, Kehagia K, Kallithrakas-Kontos N, Potiriadis C (2017) Disequilibrium of dissolved $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ in Greek rivers. *J Radioanal Nucl Chem* 312:285-292
177. Kim CK, Kim CS, Sansone U, Martin P (2008) Development and application of an on-line sequential injection system for the separation of Pu, ^{210}Po and ^{210}Pb from environmental samples. *Appl Radiat Isot* 66:223-230
178. Canberra Industries. <http://www.canberra.com/>
179. Steinbauer E, Bauer P, Geretschlager M, Bortels G, Biersack JP, Burger P (1994) Energy resolution of silicon detectors: approaching the physical limit. *Nucl Instrum Methods B* 85:642-649
180. Steinbauer E, Bortels G, Bauer P, Biersack JP, Burger P, Ahmad I (1994) A survey of the physical processes which determine the response function of silicon detectors to alpha particles. *Nucl Instrum Methods A* 339:102-108
181. Garcia-Torano E, Acena ML, Bortels G, Mouchel D (1992) Alpha particle emission probabilities in the decay of ^{243}Am . *Nucl Instrum Methods A* 312:317-322
182. Gascon JL, Munoz A (2003) Optimization of the parameters affecting the solid state detector efficiency in alpha-spectrometry. *J Radioanal Nucl Chem* 257:371-374
183. Siiskonen T, Pollanen R (2004) Simulation of alpha particle spectra from aerosol samples. *Appl Radiat Isot* 60:947-953
184. Vainblat N, Pelled O, German U, Haquin G, Tshuva A, Alfassi ZB (2004) Determination of parameters relevant to alpha spectrometry when employing source coating. *Appl Radiat Isot* 61:307-311
185. Sill CW, Olson DG (1970) Sources and prevention of recoil contamination of solid-state detectors. *Anal Chem* 42:1596-1607
186. ISO 11483, 2005. Nuclear fuel technology e Preparation of plutonium sources and determination of $^{238}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ isotope ratio by alpha spectrometry
187. Kanisch G (2004) Alpha-spectrometric analysis of environmental samples. IAEA-TECDOC-1401. In: Quantifying Uncertainty in Nuclear Analytical Measurements. International Atomic Energy Agency, Vienna. pp. 127-139
188. Curie LA (1968) Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination. Application to Radiochemistry. *Anal Chem* 40:586-593
189. Benolt G, Hemond HF (1990) ^{210}Po and ^{210}Pb remobilization from lake sediments in relation to iron and manganese cycling. *Environ Sci Tehnol* 24:1224–1234
190. Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE (1995) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC 20005 (19th Edition 1995)
191. Garcia-Orellana I, Garcia-Leon M (2002) An easy method to determine ^{210}Po and ^{210}Pb by alpha spectrometry in marine environmental samples. *Appl Radiat Isot* 56:633-636
192. Vesterbacka P, Ikaheimonen TK (2005) Optimization of ^{210}Pb determination via spontaneous deposition of ^{210}Po on a silver disk. *Anal Chim Acta* 545:252-261

193. Carvalho FP, Oliveira JM, Lopes I, Batista A (2007) Radionuclides from past uranium mining in rivers of Portugal. *J Environ Radioact* 98:298-314
194. Schmidt S (2005) Investigation of dissolved uranium content in the watershed of Seine River (France). *J Environ Radioact* 78:1-10
195. Struminska-Parulska DI, Skwarzec B, Tuskowska A, Jahnz-Bielawska A, Boryło A (2010) Polonium (^{210}Po), uranium (^{238}U) and plutonium ($^{239+240}\text{Pu}$) in the biggest Polish rivers. *J Radioanal Nucl Chem* 286:373–380
196. Venunathan N, Narayana Y (2016) Activity of ^{210}Po and ^{210}Pb in the riverine environs of coastal Kerala on the southwest coast of India. *J Radiat Res Appl Sci* 9:392-399
197. EURATOM (2013) Council Directive 2013/51/EURATOM of 22 October 2013, laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption
198. Hadi AA, Alhassanieh O, Ghafar M (2001) Disequilibrium of uranium isotopes in some Syrian groundwater. *Appl Radiat Isot* 55: 109-113
199. Kronfeld J (1974) Uranium Deposition and Th-234 Alpha Recoil: An explanation for extreme U-234/U-238 fractionation within the Trinity aquifer. *Earth Planet Sci Lett* 21:327-330
200. Durant S, Chabaux F, Rihs S, Düringer P, Elsass P (2005) U isotope ratios of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chem Geol* 220:1-19
201. Chabaux F, Riotte J, Clauer N, France-Lanord C (2001) Isotopic tracing of the dissolved U fluxes on Himalayan rivers: Implications for present and past U budgets of the Ganges- Brahmaputra system. *Geochim Cosmochim Acta* 65:3201-3217
202. Rengarajan R, Sarin MM, Krishnaswami S (2006) Dissolved Uranium and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ in the Yamuna and the Chambal rivers, India. *Aquatic Geochemistry* 12:73-101
203. Riotte J, Chabaux F (1999) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: The Strengbach watershed (Vosges, France). *Geochim Cosmochim Acta* 63:1263-1275
204. Ioannidou A, Samaropoulos I, Efstathiou M, Pashalidis I (2011) Uranium in ground water samples of Northern Greece. *J Radioanal Nucl Chem* 289:551-555
205. Narayana Y, Rajashekara KM (2010) Study of ^{210}Po and ^{210}Pb in the riverine environments of coastal Karnataka. *J Environ Radioact* 101:468-471
206. Vasilatos C, Megremi I, Economou-Eliopoulos M, Mitsis I (2008) Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva– Tanagra– Malakasa Basin, Greece. *Hellenic Journal Geosci* 43:57-66
207. Khater AEM, Bakr WF (2011). Technologically enhanced ^{210}Pb and ^{210}Po in iron and steel industry. *J Environ Radioact* 102:527-530
208. Theng TL, Mohamed RCA (2005) Activities of ^{210}Po and ^{210}Pb at Kuala Selangor, Malaysia. *J Environ Radioact* 80:273-286
209. Rajashekara KM, Narayana Y, Siddappa K (2008) Distribution of ^{210}Po and ^{210}Pb in riverine environs of coastal Karnataka. *J Radioanal Nucl Chem* 277:379-388
210. Dim LA, Ewa IOB, Ikpokonte AE (2000) Uranium- thorium levels in the sediments of the Kubanni River in Nigeria. *Appl Radiat Isot* 52:1009-1015
211. Hatzistavros V, Kallithrakas-Kontos N (2011) Determination of Trace Perchlorate Concentrations by Anion-Selective Membranes and Total Reflection X-ray Fluorescence Analysis. *Anal Chem* 83:3386-3391

212. Hatzistavros V, Kallithrakas-Kontos N (2014) X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels. *Anal Chim Acta* 809:25-29
213. Hatzistavros V, Koulouridakis P, Kallithrakas-Kontos N (2015) Complexing Membrane for Uranium Detection by Total Reflection X-Ray Fluorescence. *Anal Sciences* 21:823-826
214. Povinec PP, Badie C, Baeza A, Barci-Funel G, Bergan TD, Bojanowski R, Burnett W, Eikenberg J, Fifield LK, Serradell V, Gastaud J, Goroncy I, Herrmann J, Hotchkis MAC, Ikaheimonen TK, Jakobson E, Kalimbadjan J, La Rosa JJ, Lee SH, Liong Wee Kwong L, Lueng WM, Nielsen SP, Noureddine A, Pham MK, Rohou JN, Sanchez-Cabeza JA, Suomela J, Suplinska M, Wyse E (2002) Certified reference material for radionuclides in seawater IAEA-381 (Irish Sea Water). *J Radioanal Nucl Chem* 251:369-374
215. Aretaki IN, Koulouridakis P, Kallithrakas-Kontos N (2006) Total reflection X-ray fluorescence mercury analysis after immobilization on quartz surfaces. *Anal Chim Acta* 562:252-257