



Státní ústav radiace ochrany, v. v. i.

## Certifikovaná metodika

# Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu

**Vypracovali** Pavel Bartl, Věra Bečková

Výsledek projektu Bezpečnostního výzkumu České republiky, Projekt MV ČR – BV „Výzkum pokročilých metod detekce, stanovení a následného zvládnutí radioaktivní kontaminace“, identifikační kód VF20102015014

Rok uplatnění metodiky: 2015

**Oponenti** RNDr. Hana Bílková, Státní úřad pro jadernou bezpečnost  
RNDr. Rostislav Striegler, LRKO JE Dukovany

**Schválil**

Vedoucí odboru

RNDr. Petr Rulík

Archivní označení

00-00-00

Výtisk číslo

1

### Rozdělovník

**Výtisk**

**Převzal**

**Datum**

**Podpis**

Výtisk	Převzal	Datum	Podpis

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 2 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

## Změnový list

Číslo změny	Vypracoval	Důvod změny		Schválil	Účinnost od
	Jméno, podpis	Nové listy:	Zrušené listy:	Jméno, podpis	
01					
02					
03					
04					
05					
06					
07					
08					

## Přehled revizí

Číslo revize	Důvod revize	Účinnost revize od
0	Původní dokument	

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 3 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

1	Cíl a podstata metody .....	3
1.1	Charakteristika radionuklidů .....	3
2	Použití metody .....	4
3	Přístroje a pomůcky .....	4
4	Chemikálie a kalibrační roztoky .....	4
4.1	Chemikálie .....	4
4.2	Etalony a kalibrační roztoky .....	5
5	Postup stanovení .....	5
5.1	Předúprava vzorku .....	5
5.2	Postup separace stroncia a příprava na měření .....	7
5.3	Měření .....	8
5.4	Hodnocení aktivit <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr .....	8
5.4.1	Výpočet aktivit .....	8
5.4.2	Stanovení účinnosti měření .....	10
5.4.3	Výpočet minimálních detekovatelných a minimálních významných aktivit .....	10
6	Řízení kvality .....	11
6.1	Vnitřní kontrola .....	11
7	Záznamy .....	11
8	Protokol o zkoušce .....	12
9	Schéma stanovení .....	13
10	Literatura .....	14

## 1 Cíl a podstata metody

Cílem metodiky je rychlé stanovení <sup>89</sup>Sr a <sup>90</sup>Sr pomocí extrakční chromatografie a kombinace měření Čerenkovova záření se spektrometrií beta s kapalnými scintilátory ve vzorcích potravin a rostlinstva.

Metodika je určena pro pracoviště SÚRO Praha/laboratoře začleněné v RMS ČR.

Metoda založená na metodice MAAE IAEA/AQ/27 „Rapid Simultaneous Determination of <sup>89</sup>Sr and <sup>90</sup>Sr in Milk: a Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting“ [1] spočívá v tom, že stroncium je z upraveného vzorku separováno extrakční chromatografií na sorbentu Sr Resin obsahujícím 4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6 (crown ether) v 1-oktanolu. U mléka zahrnuje předběžná úprava vzorku oddělení vápníku a stroncia na měniči kationtů, pro potraviny a porost - spálení a loužení. Po oddělení stroncia je vážkově stanoven chemický výtěžek separace a beta záření izotopů stroncia a <sup>90</sup>Y je měřeno pomocí Čerenkovova záření a měřením s kapalnými scintilátory.

Chemická příprava série 2-5 vzorků před měřením trvá jednomu analytikovi přibližně 12 hodin.

### 1.1 Charakteristika radionuklidů

Nuklid	Poločas	$\beta$ E <sub>max</sub> [keV]	Dceřiný nuklid
<sup>89</sup> Sr	50,53 d	1495	<sup>89</sup> Y-stabilní
<sup>90</sup> Sr	28,79 r	546	<sup>90</sup> Y- T <sub>1/2</sub> =64,0 h
<sup>90</sup> Y	64,0 h	2289	<sup>90</sup> Zr-stabilní

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 4 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

$^{91}\text{Sr}$	9,6 h	1106	$^{91}\text{Y}-T_{1/2}=58,5$ d
$^{92}\text{Sr}$	2,7 h	504	$^{92}\text{Y}-T_{1/2}=3,5$ h
$^{93}\text{Y}$	10,2 h	2890	$^{93}\text{Zr}-T_{1/2}=9,5 \cdot 10^5$ r
$^{140}\text{Ba}$	12,75 d	1020;1006; 469	$^{140}\text{La} - T_{1/2}= 1,68$ d
$^{140}\text{La}$	1,68 d	1350	$^{140}\text{Ce} - \text{stabilní}$

## 2 Použití metody

Metoda je použitelná pro stanovení  $^{89}\text{Sr}$  a  $^{90}\text{Sr}$  vedle sebe ve vzorcích mléka, potravin a vegetace. V případě jaderné exploze nebo úniku z jaderně-energetického zařízení je metoda použitelná po >5 dnech, kdy by aktivita  $^{91}\text{Sr}$  měla klesnout na desetinu až setinu aktivity  $^{89}\text{Sr}$  ve štěpné směsi [2,3].

## 3 Přístroje a pomůcky

- 3.1 Nízkopozadový spektrometr beta s kapalnými scintilátory
- 3.2 Analytické váhy s přesností 0,01 mg
- 3.3 Váhy s přesností 0,01 g
- 3.4 Centrifuga
- 3.5 Filtrační zařízení na filtry o průměru 24 mm
- 3.6 Skleněné vialky 20ml
- 3.7 Magnetická míchačka s teflonovými míchadly
- 3.8 Kvantitativní filtrační papír hustý (modrá páska nebo ekvivalent)
- 3.9 Kvantitativní filtrační papír hustý (modrá páska)– výřezy D=24 mm
- 3.10 Skleněná chromatografická kolona D=20-25 mm
- 3.11 Umělohmotné polypropylenové chromatografické kolonky s  $\geq 2,5$ ml objemem lože
- 3.12 Běžné chemické nádobí

## 4 Chemikálie a kalibrační roztoky

### 4.1 Chemikálie

Používají se chemikálie čistoty p.a. a voda destilovaná nebo demineralizovaná.

- 4.1.1 NaCl (10%) – Ve 100 ml destilované vody se rozpustí 10 g NaCl (nebo se naředí 4M NaCl (4.4) poměrem 1:1 s destilovanou vodou  $\approx 10\%$  NaCl)
- 4.1.2 Ba-nosič (10 mg  $\text{Ba}^{2+}$ /ml) – 758 mg  $\text{BaCl}_2$  se rozpustí v 50 ml 1M HCl
- 4.1.3 Sr-nosič (10 mg  $\text{Sr}^{2+}$ /ml) – 905 mg  $\text{SrCl}_2$  se rozpustí v 50 ml 1M HCl
- 4.1.4 NaCl (4M) – V 1000 ml destilované vody se rozpustí 233,8 g NaCl
- 4.1.5 Methylčerveně (0,1%) – V 100 ml destilované vody se rozpustí 0,1 g sodné soli methylčerveně
- 4.1.6 Amoniak (1:1) – 50 ml konc. (25-30%) amoniaku se doplní do 100 ml destilovanou vodou
- 4.1.7  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  (0,5M) – Ve 100 ml destilované vody se rozpustí 8,10 g chromanu sodného
- 4.1.8  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1,4M) – Ve 200 ml destilované vody se rozpustí 29,68 g uhličitanu sodného
- 4.1.9 HCl 1+1 – Koncentrovaná HCl se zředí demineralizovanou vodou 1+1
- 4.1.10 HCl (2M) – 44,1 ml konc. HCl doplnit do 250 ml vodou

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 5 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

- 4.1.11 HCl (0,01M) – 0,22 ml 2M HCl doplnit vodou na 250 ml
- 4.1.12 HNO<sub>3</sub> (8M) – 555,5 ml konc. (65%) kys. dusičné se doplní do 1000 ml destilovanou vodou
- 4.1.13 HNO<sub>3</sub> (0,05M) – 6,25 ml kys. dusičné 8M (8 mol.l<sup>-1</sup>) se doplní do 1000 ml destilovanou vodou
- 4.1.14 HNO<sub>3</sub> (6M) – 33,4 ml konc. (65%) kys. dusičné se doplní do 100 ml destilovanou vodou
- 4.1.15 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (0,05M) v HNO<sub>3</sub> (3M) – 3,15g C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O a 104 ml HNO<sub>3</sub> 65% doplnit do 500 ml demineralizovanou vodou
- 4.1.16 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – nasycený roztok
- 4.1.17 Polyetylglykol 1000 – 10g PEG 1000 ve 100 ml demineralizované vody
- 4.1.18 NaOH (1M) – 40 g NaOH do 1 l demineralizované vody
- 4.1.19 Komplexující činidlo – 18 g Na<sub>2</sub>EDTA + 1 ml 1:1 NH<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O (1.9) + 1,0 ml 5,8M kys. octové (4.20) + 2,4 ml 3,2M octanu amonného (4.21) se smíchá s vodou a doplní do 250 ml odměrné baňky – pH by mělo být 5,2 (případně lze upravit pomocí roztoku amoniaku (4.1.6))
- 4.1.20 CH<sub>3</sub>COOH (5,8M) – 35 ml ledové kys. octové se doplní do 100 ml destilovanou vodou
- 4.1.21 CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> (3,2M) – V 100 ml destilované vody se rozpustí 24,67 g octanu amonného
- 4.1.22 Kyselina šťavelová (nasycený roztok) – 130 g H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O se za horka rozpustí v 1000 ml vody
- 4.1.23 Nosič vápníku (20 mg Ca<sup>2+</sup>/ml) – 27,69 g CaCl<sub>2</sub> se rozpustí ve vodě a doplní na 500 ml
- 4.1.24 Sorbent Sr Resin – namočený přes noc ve vodě. Pozor! Je citlivý na světlo!
- 4.1.25 Měníč kationtů (katex) 50Wx8, 100-200 mesh v Na<sup>+</sup> formě [3]
- 4.1.26 Scintilační koktejl Quicksafe

## 4.2 Etalony a kalibrační roztoky

- 4.2.1 Etalonový roztok  $^{89}\text{Sr}$ : typ ER25, certifikovaný Českým metrologickým institutem
- 4.2.2 Etalonový roztok  $^{90}\text{Sr}$ : typ ER25, certifikovaný Českým metrologickým institutem
- 4.2.3 Pracovní roztok  $^{89}\text{Sr}$  pro stanovení účinnosti: Etalonový roztok  $^{89}\text{Sr}$  se ředí roztokem 20 mg Sr<sup>2+</sup> v 0,1M HCl, tak, aby šlo na stanovení účinnosti odebrat 5-20 Bq  $^{89}\text{Sr}$ .
- 4.2.4 Pracovní roztok  $^{90}\text{Sr}$  pro stanovení účinnosti: Etalonový roztok  $^{90}\text{Sr}$  se ředí roztokem 20 mg Sr<sup>2+</sup> a 20 mg Y<sup>3+</sup> v 0,1M HCl, tak, aby šlo na stanovení účinnosti odebrat 5-20 Bq  $^{90}\text{Sr}$ .

## 5 Postup stanovení

### 5.1 Předúprava vzorku

#### ***Mléko - postup dělení na měniči kationtů***

Sr se z mléka čerstvého i rozpuštěného sušeného separuje pomocí dělení na měniči kationtů. (Přitom ve stronciové frakci zůstává i část vápníku). Do práce se bere 150ml mléka nebo rozpuštěného sušeného mléka. Z tučného mléka je třeba nejdříve odstranit tuk odstředěním.

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 6 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

- Katex (4.1.25) se převede do Na<sup>+</sup> formy: Požadované množství katexu (W50x8, H<sup>+</sup> forma) – 35 ml na jeden vzorek – se vpraví na kolonu a promyje se destilovanou vodou až do neutrální reakce na výstupu (kontrola pH papírkem). Poté se převede do Na<sup>+</sup> formy pomocí roztoku 10% NaCl (4.1.1) tak, že se kolona promyje trojnásobkem své kapacity (0,1 g NaCl na 1 ml vlhkého katexu), tj. 3 ml 10% NaCl na 1 ml vlhkého katexu, rychlostí cca 0,1 BV/min. Kolona se promyje 3 objemy lože (BV) destilované vody pro odstranění zbytků NaCl rychlostí cca 0,2 BV/min.
- Ca, Sr, Ba se rychle separuje na katexu: Ke 150 ml mléka se přidá 0,5 ml baryového (4.1.2) a 0,8 ml stronciového (4.1.3) nosiče a pH mléka se opatrně po kapkách upraví na pH 5,3-5,5 pomocí NaOH (4.1.18). Přidá se 20 ml komplexujícího činidla (4.1.19). K upravenému mléku se přidá 30 ml katexu v Na<sup>+</sup> formě a směs se míchá po dobu 30 minut v kádince (v případě analýzy většího množství mléka se před přidáním katexu přidá ještě 25 ml komplexujícího činidla (4.1.19) pro částečné odstranění vápníku). Poté se směs nechá usadit a dekantuje se mléko. Usazený katex se promyje 3x50 ml teplé destilované vody pro odstranění zbytků mléka. Promytý katex se pomocí 50 ml teplé destilované vody převede do kolony (3.10), která obsahuje 5 ml čerstvého katexu v Na<sup>+</sup> formě. Kolona se následně promyje 100 ml teplé destilované vody a následně se eluuje Ca, Sr a Ba pomocí 200 ml 4M NaCl (4.1.4). Eluát se jímá zvlášť do čisté kádinky.
- Pokud se neodstraňuje baryum srážením, eluát se zahřeje, za horka se přidá 25 ml 1,4M uhličitanu sodného (4.1.8) a míchá se po dobu 15 minut. Sraženina se dále centrifuguje po dobu 10 minut při 3000 rpm. Poté se převede do 100 ml kádinky pomocí cca 1 ml koncentrované HNO<sup>3</sup> a odpaří se dosucha. Rozpustí se ve 20 ml 8M HNO<sub>3</sub> (4.1.12).

### **Zelenina (rostlinstvo) - postup úpravy a předběžné koncentrace**

Vzorek je třeba mineralizovat a z popela vyloužit Sr (a jiné prvky). Příprava před mineralizací závisí na tom, zda chceme stanovit povrchovou kontaminaci nebo obsah v celém objemu. Při stanovení povrchové kontaminace vzorek neomyváme, u stanovení celkového obsahu zeleniny a ovoce umyjeme a do práce bereme jedlý podíl. Odvážené množství vzorku (u zeleniny jedlého podílu) 1 hodinu sušíme při 105°C a poté spálíme 2 hodiny při 800°C – nárůst na 800°C –1 hodina, na teplotě 1 hodinu. Navážka se bere taková, abychom získali přibližně 3 g popela. U vegetace a zeleniny počítáme s přibližně 0,5-1% popela vztaženo k čerstvé váze, u ostatních potravin s 1-2 %.

- Popel se zváží.
- Z popela se odebere navážka 1 g. Popel se přenesení do minimálně 200 ml kádinky. Následně se přidá 8 mg nosiče stroncia (0,8 ml roztoku 4.1.3). Přidá se vápník: cca 80 mg (4 ml zásobního roztoku Ca 4.1.23 o koncentraci 20 mg/ml).
- Ke vzorku se přidá 200 ml kyseliny chlorovodíkové 1+1 (4.1.9). Vaří se asi 1 hodinu, popel se nechá usadit, roztok se slije do 400 ml kádinky. Přidá se asi 100 ml kyseliny chlorovodíkové 1+1 loužení a slití se dvakrát opakuje. Doba druhého a třetího loužení se zkrátí na přibližně 20 minut. Poté se vše zfiltruje přes hustý filtrační papír a přidá se 5 ml roztoku polyetylen glykolu PEG 1000 (4.1.17). Zahřívá se k varu za míchání po dobu 30 minut a vysrážené křemičitany se odfiltrují hustým filtrem (modrá páska nebo ekvivalent).
- Filtrát se odpaří na 50-100 ml a pH se velmi opatrně upraví na pH 4-4,5 amoniakem (4.1.6). Zahřeje se k varu a za míchání se srazí šťavelany horkým roztokem nasycené kyseliny šťavelové (4.1.22) neutralizované amoniakem (4.1.6) na pH 4,5. Ochladí se a

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 7 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

nechá usadit. Sraženina se odfiltruje hustým papírovým filtrem a sraženina se v platinovém kelímku spálí po dobu 3 hodin při 800°C. Pokud se neodstraňuje baryum srážením chromanů, rozpustí se vzniklá směs uhličitánů a oxidů vápenatých a strontnatých v 10 ml 8M HNO<sub>3</sub> (4.1.12).

### Odstranění $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$

K odstranění  $^{140}\text{Ba}$  ze vzorků kontaminovaných čerstvou štěpnou směsí většinou dochází při separaci na koloně SrResin. Pro případ nedostatečného oddělení  $^{140}\text{Ba}$ - $^{140}\text{La}$  ze vzorků na koloně SrResin se použije následující postup:

- Mléko: K eluátu z katexu při analýze vzorků mléka se přidají tři kapky methylčerveně (4.1.5).
- Potraviný: Po odfiltrování křemičitanů se nesrážejí štávelany, ale filtrát se odpaří asi na 20 ml, zředí se na přibližně 200 ml a přidá se methylčerveně a dále se postupuje stejně jako u mléka.
- Přidává se amoniak (4.1.6) až do žlutého zbarvení. Dále se roztok pufruje směsí 1 ml 5,8M kyseliny octové (4.1.20) a 2 ml 3,2M octanu amonného (4.1.21), což by mělo vytvořit pH mezi 4,5 a 5. Roztok se dále zahřeje (max. na 80 °C) a přidá se 6 ml 0,5M chromanu sodného (4.1.7). Roztok se míchá 5 minut a po zchladnutí se zfiltruje přes hustý papírový filtr. Poté se sraženina promyje 10 ml 0,25M chromanu sodného (4.1.7) zředěného 1+1).
- Filtrát i s promývací frakcí se zahustí částečným odpařením, za horka se přidá 25 ml 1,4M uhličitanu sodného (4.1.8) a míchá se po dobu 15 minut. Sraženina se dále centrifuguje po dobu 10 minut při 3000 rpm. Poté se převede do 100 ml kádinky pomocí cca 1 ml koncentrované HNO<sub>3</sub> a odpaří se dosucha. Rozpustí se pomocí 20 ml 8M HNO<sub>3</sub> (4.1.12).

## 5.2 Postup separace stroncia a příprava na měření

- Roztok v 8M HNO<sub>3</sub> se (po případném ochlazení na pokojovou teplotu) nalije na připravenou kolonku (3.11) se Sr Resin (4.1.24) (3ml sorbentu namočeného >3 hodiny ve vodě a promytého 20 ml 8M HNO<sub>3</sub>). Po protečení vzorku se kolonka postupně promyje 20 ml 8M HNO<sub>3</sub> (4.1.12), 5 ml 0,05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v 3M HNO<sub>3</sub> (4.1.15) a opět 15 ml 8M HNO<sub>3</sub>. Zaznamená se čas protečení kyseliny coby čas oddělení yttria 90.
- Stroncium se eluuje 20 ml 0,05M HNO<sub>3</sub> (4.1.13). Eluát se alkalizuje 25 ml ~1M NaOH a za zahřívání se srazí uhličitán strontnatý 5 ml nasyceného roztoku Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.1.16). Kádinka se asi 10 minut mírně zahřívá a občas kroužením důkladně zamíchá. Poté se ochladí ve vodní lázni s ledem.
- Po vystydnutí se uhličitán strontnatý zfiltruje přes zvážený kotouček (D=24 mm) z hustého papírového filtru (3.9). Před vážením se kotouček půl hodiny suší při 60°C. Sraženina se promyje vodou a několika mililitry etanolu a vysuší se půl hodiny při 60°C.
- Vysušený filtr po vychladnutí se zváží a z váhy uhličitanu strontnatého se určí chemický výtěžek stroncia.

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 8 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

- Filtrační papír se vloží do dvacetimililitrové skleněné LSC vialky a sraženina se rozpustí v 10 ml 0,05M HNO<sub>3</sub> (4.1.13). Vialkou je třeba opatrně, ale důkladně zamíchat (kroužením) a nechat ji stát alespoň 5 minut.
- Z vialky s papírkem a roztokem stroncia se odpipetuje 5 ml do další vialky. Do ní se přidá 15 ml scintilačního koktejlu Quicksafe. Do vialky s papírkem se přidá 15 ml demineralizované vody.
- Zároveň se připraví vzorky pro stanovení pozadí : 5 ml 0,05M HNO<sub>3</sub> (4.1.13) +15 ml H<sub>2</sub>O a 5 ml 0,05M HNO<sub>3</sub> (4.1.13) +15 ml Quicksafe (4.1.26).

### 5.3 Měření

- Na spektrometru Tricarb se nastaví oblasti zájmu (ROI): 0-100 keV pro Čerenkovovo záření a 500-1300 keV pro LSC. Měří se nejprve 10 minut v pořadí: vzorek s papírkem, 0,05 M HNO<sub>3</sub> a vodou, vzorek s 0,05 M HNO<sub>3</sub> a scintilačním koktejlem, pozadí s vodou, pozadí s koktejlem. Měření opakujeme 2-3x. Podle výsledků měření volíme dobu dalších měření tak, aby nejistota měření  $\sigma_N$  nebyla vyšší než 10%.. Tato nejistota je dána vztahem

$$\sigma_N = \sqrt{N_V + N_P}$$

kde

$N_V$  =počet impulsů naměřený ve vzorcích v příslušném okně

$N_P$  =počet impulsů ve vzorcích pozadí naměřený v příslušném okně

Pokud měřené četnosti vyhoví této podmínce i při kratších časech měření, volíme kratší čas.

### 5.4 Hodnocení aktivit <sup>89</sup>Sr a <sup>90</sup>Sr

#### 5.4.1 Výpočet aktivit

- Po 1-1,5 dnech měření se vynesou časové závislosti četnosti impulsů v příslušných oblastech zájmu. Vynáší se čas středu příslušné doby měření v hodinách od zaznamenaného času separace <sup>90</sup>Sr. Četnost impulsů Čerenkovova záření od <sup>89</sup>Sr v čase separace  $I_{0\check{c}}$  se zjistí lineární extrapolací prvních 2-4 bodů závislosti k času separace ( $t_0$ ). Ke stanovení  $I_{0\check{c}}$  se použije lineární extrapolace měření do 15-18 hodin od separace t.j. do přibližně 1/4 poločasu <sup>90</sup>Y. Lze využít například funkce LINREGRESE v programu Excel.
- Aktivita <sup>89</sup>Sr ve vzorku se vypočítá z četnosti impulsů Čerenkovova záření v čase separace t.j. před nárůstem <sup>90</sup>Y, ze známé účinnosti pro Čerenkovovo záření ze <sup>89</sup>Sr a z chemického výtěžku stroncia. (Účinnost pro <sup>90</sup>Sr je pro dané složení vzorku zanedbatelná).
- Aktivita <sup>90</sup>Sr se vypočítá tak, že ze závislosti četnosti měřené se scintilátorem v oblasti 500-1300 keV se metodou nejmenších čtverců vypočítá četnost  $I_0$  a  $I_{sat}$ , která odpovídá aktivitě <sup>90</sup>Y v rovnováze, a tedy aktivitě <sup>90</sup>Sr. Data se proloží funkcí

$$I_t = I_{sat_Y} \cdot (1 - e^{-\lambda t}) + I_0$$

kde

$I_t$  = četnost naměřená v příslušné oblasti zájmu (ROI) v čase t v hodinách (měřeno od separace)



Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 9 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

$I_{\text{sat}}$  = četnost v příslušné ROI po dosažení rovnováhy mezi  $^{90}\text{Sr}$  a  $^{90}\text{Y}$   
 $I_0$  = četnost v čase separace  $t=0$   
 $t$  = čas proběhlý od separace Sr (oddělení  $^{90}\text{Y}$ ) do středu doby měření v hodinách  
 $\lambda$  = konstanta přeměny  $^{90}\text{Y}$  v  $\text{hod}^{-1}$

Výpočet lze provést např. doplňkem Řešitel v programu Excel. Jako vstupní hodnoty  $I_0$  a  $I_{\text{sat}}$  se do výpočtu vloží odhady podle grafu průběhu četnosti v závislosti na čase  $t$ .

- Hmotnostní aktivita  $^{89}\text{Sr}$  v Bq/kg se vypočítá jako

$$A_{\text{Sr}89} = \frac{2 \cdot I_{0\check{c}}}{(\eta_{\check{c}89} \cdot R \cdot M)}$$

kde

$I_{0\check{c}}$  = četnost impulsů Čerenkovova záření odpovídající času oddělení Sr na koloně Sr Resin ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $\eta_{\check{c}89}$  = účinnost měření Čerenkovova záření ze  $^{89}\text{Sr}$   
 $R$  = chemický výtěžek stroncia ze vzorku  
 $M$  = navážka vzorku (kg)

a nejistota jako

$$\Delta A_{\text{Sr}89} = A_{\text{Sr}89} \cdot \left( 0,05^2 + \frac{\sigma_{I_{0\check{c}}}^2}{I_{0\check{c}}^2} + \frac{\sigma_{\eta_{\check{c}}}^2}{\eta_{\check{c}}^2} + \frac{\sigma_R^2}{R^2} \right)^{0,5}$$

kde

$\sigma_{I_{0\check{c}}}$  = směrodatná odchylka stanovení četnosti impulsů Čerenkovova záření odpovídající času oddělení Sr ( $\text{s}^{-1}$ )  
 $\sigma_{\eta_{\check{c}}}$  = směrodatná odchylka stanovení účinnosti pro  $^{89}\text{Sr}$ , odhadnutá z více měření na 2%  
 $\sigma_R$  = směrodatná odchylka stanovení chemického výtěžku vážením, odhadnutá z vícenásobného stanovení na 14%

Odhad nejistoty stanovení  $^{89}\text{Sr}$  je tedy:

$$\Delta A_{\text{Sr}89} = A_{\text{Sr}89} \cdot \left( 0,15^2 + \frac{\sigma_{I_{0\check{c}}}^2}{I_{0\check{c}}^2} \right)^{0,5}$$

- Hmotnostní aktivita  $^{90}\text{Sr}$  v Bq/kg se vypočítá jako  $A_{\text{Sr}90} = \frac{2 \cdot I_{\text{satY}}}{(\eta_{\text{Y}90} \cdot R \cdot M)}$ , kde

$I_{\text{satY}}$  = četnost od  $^{90}\text{Y}$  při měření se scintilátorem Quicksafe odpovídající rovnováze  $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$  na koloně Sr Resin  
 $\eta_{\text{Y}90}$  = účinnost měření  $^{90}\text{Y}$

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 10 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

R = chemický výtěžek stroncia ze vzorku

M = navážka vzorku (kg)

$$\text{a nejistota jako } \Delta A_{\text{Sr}90} = A_{\text{Sr}90} \cdot \left( 0,05^2 + \frac{\sigma_{I_{\text{satY}}}^2}{I_{\text{satY}}^2} + \frac{\sigma_{\eta_{\text{Y}90}}^2}{\eta_{\text{Y}90}^2} + \frac{\sigma_R^2}{\eta_R^2} \right)^{0,5}, \text{ kde}$$

$\sigma_{I_{\text{satY}}}$  = směrodatná odchylka stanovení četnosti odpovídající času oddělení Sr ( $\text{s}^{-1}$ )

$\sigma_{\eta_{\text{Y}90}}$  = směrodatná odchylka stanovení účinnosti pro  $^{90}\text{Y}$ , odhadnutá z více měření na 3%

$\sigma_R$  = směrodatná odchylka stanovení chemického výtěžku vážením, odhadnutá z vícenásobného stanovení na 14%

Odhad nejistoty stanovení  $^{90}\text{Sr}$  je tedy:

$$\Delta A_{\text{Sr}90} = A_{\text{Sr}90} \cdot \left( 0,15^2 + \frac{\sigma_{I_{\text{satY}}}^2}{I_{\text{satY}}^2} \right)^{0,5}$$

#### 5.4.2 Stanovení účinnosti měření

Pro stanovení účinnosti měření se připraví vzorky z pracovních roztoků  $^{89}\text{Sr}$  (4.2.3) a  $^{90}\text{Sr}$  (4.2.4).

Pro stanovení účinnosti měření Čerenkovova záření se připraví vzorky obsahující 5-20 Bq příslušného nuklidu ( $^{89}\text{Sr}$  a  $^{90}\text{Sr}$  v rovnováze s  $^{90}\text{Y}$ ) v 5 ml 0,05 M  $\text{HNO}_3$  +15 ml vody.

Pro stanovení účinnosti měření  $^{90}\text{Y}$  pomocí LSC v okně 500-1300 keV se připraví vzorky obsahující 5-20 Bq příslušného nuklidu ( $^{89}\text{Sr}$  a  $^{90}\text{Sr}$  v rovnováze s  $^{90}\text{Y}$ ) v 5 ml 0,05 M  $\text{HNO}_3$  +15 ml scintilátoru Quicksafe. V okně 500-1300 keV se neuplatňuje  $^{90}\text{Sr}$ , proto je možné stanovit účinnost měření  $^{90}\text{Y}$  v tomto okně pomocí etalonu  $^{90}\text{Sr}$  v rovnováze s  $^{90}\text{Y}$ .

Pro ověření, že se  $^{90}\text{Sr}$  neuplatňuje při měření Čerenkovova záření se z roztoku  $^{90}\text{Sr}$  (4.2.4) připraví roztok bez  $^{90}\text{Y}$  separací na kolonce SrResin 2 ml promytím 30 ml 8M  $\text{HNO}_3$  a elucí 0,05 M  $\text{HNO}_3$ . Pro měření se připraví vzorek 5 ml  $^{90}\text{Sr}$  v 0,05 M  $\text{HNO}_3$  +15 ml vody. Měří se bezprostředně po přípravě, aby se neuplatnil nárůst  $^{90}\text{Y}$ .

Stejným způsobem se ověří i nastavení okna 500-1300 keV při měření se scintilátorem Quicksafe.

#### 5.4.3 Výpočet minimálních detekovatelných a minimálních významných aktivit

Minimální významná  $A_{\text{NV}}$  a minimální detekovatelná  $A_{\text{ND}}$  aktivita pro hladinu významnosti 95% se vypočítají podle vztahů

$$A_{\text{NV}} = \frac{1,65 \cdot \sqrt{N_p \cdot \left( 1 + \frac{t_p}{t_v} \right)}}{\eta \cdot t_p \cdot R \cdot \frac{M}{2}}$$

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 11 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

$$A_{ND} = \frac{2,71}{\eta \cdot t_v \cdot R \cdot \frac{M}{2}} + 2 \cdot A_{NV}$$

kde

$N_p$  = počet impulsů pozadí naměřených za čas měření pozadí  $t_p$

$t_p$  = čas měření pozadí (s)

$t_v$  = čas měření vzorku (s)

$\eta$  = příslušná účinnost měření daného isotopu

$R$  = chemický výtěžek stroncia ze vzorku

$M$  = navážka vzorku (kg)

## 6 Řízení kvality

### 6.1 Vnitřní kontrola

Za mimořádné radiační situace je nutná častá kontrola pozadí. Ke každé sérii (2-3 vzorky) se připravují vzorky na stanovení pozadí. Kalibrace se provádí nejméně 2x za rok.

## 7 Záznamy

Ke stanovení hmotnostní aktivity <sup>89</sup>Sr a <sup>90</sup>Sr a k souvisejícím činnostem jsou vedeny záznamy v elektronické formě. Záznamy o průběhu zkoušky jsou vedeny v počítači analytika, který zkoušku provádí v tomto rozsahu:

záznam	vede	uložení – složka
průvodní list vzorku	kdo přináší vzorek	Složka „Výsledky-protokoly“
záznam o přijetí vzorku	kdo přijímá vzorek	Databáze Labsys Pracovní sešit v počítači analytika
podrobné údaje o vzorku záznam o průběhu zkoušky údaje o měření a výpočet	analytik, který provádí zkoušku	Pracovní sešit v počítači analytika
výsledek zkoušky	analytik	Databáze Labsys Pracovní sešit v počítači analytika
protokol o zkoušce	kdo vystavuje protokol	Databáze Labsys Složka „Výsledky-protokoly“
záznam o odeslání protokolu	kdo odesílá protokol	Databáze Labsys
záznam o likvidaci vzorku	kdo likviduje vzorek	Databáze Labsys

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 12 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

záznam	vede	uložení – složka
kopie certifikátů etalonů	vedoucí oddělení	Certifikáty etalonů
záznamy o ředění etalonů	vedoucí oddělení	Karty radionuklidů
doklady o metrologickém ověřování a kalibraci měřidel	vedoucí oddělení	Ověřovací listy (kopie) a kalibrační listy
záznamy o slepém stanovení	kdo provádí zkoušku	Databáze Labsys
záznamy o měřicím zařízení, jeho údržbě a kontrole	vedoucí oddělení	záznamy o měřicím zařízení

Identifikace, popis vzorku a výsledky stanovení se vkládají do aplikace LabSys a z ní se převádějí do aplikace MonRaS. Pokud jde o měření mimo radiační monitorovací síť, je vystavován pro každý zkušební vzorek protokol.

## 8 Protokol o zkoušce

Pokud byly u vzorku požadovány a provedeny ještě další zkoušky, uvádí se údaje o těchto zkouškách a o jejich výsledcích souhrnně v jediném protokolu. Vzory protokolů o zkoušce jsou uvedeny v Provozním řádu Odboru monitorování.

Česká republika Státní ústav radiační ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 13 z 14
	Rychlé stanovení <sup>89</sup> Sr a <sup>90</sup> Sr vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

## 9 Schéma stanovení

Vzorek mléka -150 ml  
přidání 5 mg nosiče Sr, 5 mg nosiče Ba  
přidání komplexujícího činidla s EDTA  
nastavení pH 5,2

Vzorek 1g popela rostlin  
přidání 8 mg nosiče Sr, 50-100 mg nosiče Ca

Smíchání s 30 ml katexu v Na<sup>+</sup> formě  
Míchání 30 minut  
Dekantace, promytí teplou vodou

Loužení v HCl 1+1 -3x po 40-60 minutách  
Zahřívání filtrátu s polyetylén glykolem  
Filtrace

Převedení katexu do kolony  
Promytí teplou vodou  
Eluce 4M NaCl  
Přidání metylčerveně, neutralizace

Neutralizace filtrátu amoniakem

Přidání složek octanového pufru - pH 4,5-5  
Zahřátí, přidání roztoku chromanu  
Zchlazení, filtrace

Sražení uhličitanu  
Odstředění  
Rozpuštění v 8M HNO<sub>3</sub>

**Na kolonku Sr Resin**  
Promytí 8M HNO<sub>3</sub>, 0,05 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> v 3M HNO<sub>3</sub>,  
8M HNO<sub>3</sub>  
Eluce 0,05M HNO<sub>3</sub>

Sražení uhličitanu  
Sušení  
Vážení

Rozpuštění uhličitanu v 10 ml 0,05M HNO<sub>3</sub>  
Důkladné promíchání

Polovina vzorku s papírkem +15 ml H<sub>2</sub>O  
Měření Čerenkovova záření v oblasti 0-100 keV

Polovina vzorku +15 ml Quicksafe  
Měření v oblasti 500-1300 LSC

Česká republika Státní ústav radiální ochrany	Metodika SÚRO .....	Strana: 14 z 14
	Rychlé stanovení $^{89}\text{Sr}$ a $^{90}\text{Sr}$ vedle sebe v potravinách a rostlinstvu	Datum účinnosti: .....

## 10 Literatura

1. IAEA; *Rapid Simultaneous Determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in Milk: a Procedure Using Cerenkov and Scintillation Counting*, IAEA/AQ/27, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna (2013)
2. Tovedal A., Nygren U., Ramebäck H., *Methodology for determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in radiological emergency: I. Scenario dependent evaluation of potentially interfering radionuclides*. J. Radioanal. Nucl. Chem., **282** (2) 455-459 (2009)
3. Groska J., Molnár Z., Bokori E., Vajda N., *Simultaneous determination of  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$ : comparison of methods and calculation techniques*. J. Radioanal. Nucl. Chem., **291** (3) 707-715 (2012)
4. Brun S., Bessac S., Uridat D. and Boursier B., *Rapid method for the determination of radiostrontium in milk*. J. Radioanal. Nucl. Chem. **253** (2), 191-197 (2002)