



**TEKNIikka JA LIKENNE**

**Laboratorioala**

**OPINNÄYTETYÖ**

**$^{210}\text{Pb}$ :N EROTUS MATRIISISTA IONISELEKTIIVISELLÄ HARTSILLA JA MÄÄRITYS NESTETUIKESPEKTROMETRILLA – MENETELMÄN KEHITYS JA VALIDOINTI**

**Työn tekijä: Salla Blomberg  
Työn ohjaajat: Jukka Niiranen  
Tarja Heikkinen**

**Työ hyväksytty: \_\_\_\_ . \_\_\_\_ . 2010**

**Jukka Niiranen  
yliopettaja**



## **ALKULAUSE**

Tämä opinnäytetyö tehtiin Säteilyturvakeskukselle nuklidianalytiikan laboratoriossa.

Haluan erityisesti kiittää työni ohjaajia apulaistutkija Tarja Heikkistä käytännön työn ohjaamisessa ja yliopettaja Jukka Niirasta ohjauksesta opinnäytetyön kirjoitusprosessin aikana sekä laboratoriojohtaja Pia Vesterbackaa hyvistä vinkeistä ja kehitysideoista kirjoitusprosessin loppuvaiheilla. Haluan myös kiittää koko Säteilyturvakeskuksen nuklidianalytiikan (NAL) laboratorion henkilökuntaa mukavasta ja kannustavasta työilmapiiristä.

Lisäksi haluan kiittää avopuolisoani Tommi Rantasta tietoteknisestä tuesta ja kannustuksesta koko opinnäytetyöprosessin aikana.

Helsingissä 15.11.2010

Salla Blomberg

## TIIVISTELMÄ

<b>Työn tekijä:</b> Salla Blomberg	
<b>Työn nimi:</b> $^{210}\text{Pb}$ :n erotus matriisista selektiivisellä hartsilla ja määrittäminen nestetuikespektrometrillä – menetelmän kehitys ja validointi	
<b>Päivämäärä:</b> 15.11.2010	<b>Sivumäärä:</b> 54 s. + 6 liitettä
<b>Koulutusohjelma:</b>	Laboratorioala
<b>Työn ohjaaja:</b> yliopettaja Jukka Niiranen	
<b>Työn ohjaaja:</b> apulaistutkija Tarja Heikkinen	
<p>Tämä opinnäytetyö on tehty Säteilyturvakeskukselle Nuklidianalytiikan laboratoriossa. Työn tavoitteena oli kehittää laboratoriolle nopeampi menetelmä <math>^{210}\text{Pb}</math>:stä johtuvan aktiivisuuden määrittämiseksi nestetuikespektrometrillä. Lyijy oli tarkoitettu erottaa matriisistaan Triskemin Pb-hartsilla. Kehitetty menetelmä validoitiin, jotta se saataisiin rutiinikäyttöön laboratorioon. Testattavana näytematriisina oli vesi, mutta muut ympäristö- ja biologiset näytteet ovat myös mahdollisia matriiseja.</p> <p>Ympäristössämme on jatkuvasti läsnä luonnon omia radionuklideja ja niistä peräisin olevaa säteilyä. Luonnon radionuklidit ovat olleet olemassa jo maapallon syntymisestä lähtien. Säteily voi olla ionisoivaa tai ionisoimatonta säteilyä, eikä sitä voi aistein havaita.</p> <p>Radioaktiivisen ytimen hajoamisprosessissa vapautuu ionisoivaa säteilyä, joka voi olla joko hiukkasista koostuvaa säteilyä (alfa- ja beetasäteily) tai sähkömagneettista säteilyä (gamma-säteily). Radioaktiivisen hajoamisen avulla ydin muuttuu stabiiliksi ytimeksi joko suoraan tai pysymättömien tytärtuotteiden kautta.</p> <p>Menetelmän kehityksen lähtökohtana oli selvittää, millä lyijy saadaan eluoitumaan eli irtoamaan Pb-hartsista. Eluenttina testattiin vettä ja sitruunahappoa, EDTA:ta, joissa kaikissa ilmeni erinäisiä ongelmia.</p> <p>Menetelmää kehittäessä kokeiltiin myös erilaisia haihdutus- ja suodatusmenetelmiä. Päädyttiin laboratoriossa aiemmin käytössä olleeseen strontiumselektiiviseen hartsiin. Sr-hartsin koostumus oli muuttunut ja lyijy ei eluoitunut enää 6 M HCl:llä. Lyijyn eluointia Sr-hartsista testattiin 8 M HCl:a ja sillä saatiin lupaavat tulokset.</p> <p>Menetelmä validoitiin käyttäen Sr-hartsia. Validointiparametreiksi valittiin spesifisyys, lineaarisuus ja mittausalue, toteamis- ja määrittäysraja, toistettavuus, täsmällisyys, tarkkuus sekä mittausepävarmuus.</p>	
<b>Avainsanat:</b> radiolyijy, validointi, nestetuikelaskenta, luonnon radioaktiivisuus	

**ABSTRACT**

**Name:** Salla Blomberg

**Title:** Separation and Determination of Lead-210 by Ion-selective Resin and Liquid Scintillation Counter – Development and Validation of the Method

**Date:** 15.11.2010

**Number of pages:** 54 pp. + 6 attachments

**Department:** Laboratory Sciences

**Instructor:** Jukka Niiranen, Principal Lecturer

**Supervisor:** Tarja Heikkinen, Assistant Researcher

This thesis has been made in collaboration with STUK Radiation and Nuclear Safety Authority Finland at Radionuclide Analytics Laboratory. The target of this thesis was develop a faster method to determine radioactivity originated from lead-210 by liquid scintillation counter. The lead would be separated from matrix by Triskem Pb-resin. The target was also validation of the developed method. The tested sample matrix was water, but other environmental and biological samples are also possible matrices.

In our environment native radionuclides and irradiation from those nuclides are continually present. Natural radionuclides have existed since the creation of the Earth. Radiation is either ionizing radiation or non-ionizing radiation. Neither can be perceives by senses.

Radioactive decay of the nucleus releases ionizing radiation. Ionizing radiation is composed of either the particles consisting radiation (alpha and beta radiation) or electromagnetic radiation (gamma radiation). The unstable nucleus is changed into stable nucleus by radioactive disintegration. The change occurs either straight from unstable to stable nucleus or via unstable daughter nucleus.

Method development was based on detecting the best eluent to release the lead from the Pb-resin. The eluents tested were water, citric acid and EDTA. All of the tested eluents had some problems. Developing of the method was also tested with some evaporation and filtration methods. After several tests the strontium-selective resin was chosen. Sr-resin has previously been used in the laboratory. Composition of Sr-resin had been changed by manufacturer, and the lead was no longer eluted by 6 M HCl. Elution for lead releasing from Sr-resin was tested by 8 M HCl and the results were promising.

The method was validated by using Sr-resin. The validation parameters were specificity, linearity and range, detection limit and determination limit, precision, accuracy, precision and measurement uncertainty.

**Keywords:** radioactive lead, validation, liquid scintillation counting, environmental radioactivity

## SISÄLLYS

ALKULAUSE

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

LYHENNELUETTELO

<b>1</b>	<b>JOHDANTO</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>RADIOAKTIIVINEN SÄTEILY</b>	<b>3</b>
2.1	Luonnon radionuklidit	5
2.2	Keinotekoiset radionuklidit	6
2.3	Radioaktiivinen hajoaminen	6
2.3.1	<i>Spontaani fissio</i>	7
2.3.2	<i>Alfahajoaminen</i>	8
2.3.3	<i>Beetahajoaminen</i>	8
2.3.4	<i>Gammahajoaminen</i>	10
2.4	Säteilyannos ja annosnopeus	11
2.5	Radioaktiivisten aineiden kulkeutuminen	12
2.6	Radioaktiivisen säteilyn terveysvaikutukset	13
<b>3</b>	<b>NESTETUIKELASKENTA</b>	<b>14</b>
3.1	Nestetuikelaskennan toimintaperiaate	14
3.2	Vaimennus ja laskentatehokkuus	16
3.3	Tuikaineet	18
3.4	Alfa- ja beeta-aktiivisten aineiden samanaikainen määrittäminen	19
3.5	Nestetuikespektri	20
<b>4</b>	<b>IONISELEKTIIVISEN HARTSIN KÄYTTÖ EROTUSMENETELMÄNÄ</b>	<b>22</b>
<b>5</b>	<b>VALIDOINTI</b>	<b>23</b>
5.1	Selektiivisyys ja spesifisyys	24
5.2	Toteamis- ja määrittäysraja	24
5.3	Lineaarisuus ja mittausalue	25
5.4	Tarkkuus	26

5.5	Täsmällisyys	27
5.6	Toistettavuus	27
5.7	Uusittavuus	28
5.8	Mittausepävarmuus	28
6	<b>TYÖN TOTEUTUS</b>	<b>29</b>
6.1	Menetelmän kehitys	30
6.2	Laitteisto	32
6.3	<b>Lyijy-210:n määrittäminen vesinäytteestä strontiumselektiivisellä hartsilla</b>	<b>33</b>
6.3.1	<i>Vesinäytteen valmistus</i>	33
6.3.2	<i>Lyijyn erotus</i>	34
6.3.3	<i>Lyijynäytteen valmistus</i>	35
6.3.4	<i>Nestetuikemittaus</i>	36
6.4	Validointi	36
7	<b>TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY</b>	<b>37</b>
7.1	Spesifisyys	39
7.2	Toteamis- ja määrittämiss raja	40
7.3	Lineaarisuus ja mittausalue	40
7.4	Tarkkuus	41
7.5	Täsmällisyys	43
7.6	Toistettavuus	43
7.7	Uusittavuus	44
7.8	Mittausepävarmuus	49
8	<b>YHTEENVETO</b>	<b>52</b>
	<b>VIITTELUETTELO</b>	<b>53</b>
	<b>LIITTEET</b>	
LIITE 1	Luonnon emonuklidien $^{232}\text{Th}$ , $^{235}\text{U}$ ja $^{238}\text{U}$ hajoamissarjat	
LIITE 2	PSA-tason määrittäminen Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrillä	
LIITE 3	Vertailuvesiliuoksen aktiivisuuden varmistus	
LIITE 4	Mann-Whitneyn U-testin taulukko	
LIITE 5	Eri analyysien tekijöiden ja mittalaitteiden validointitulokset	
LIITE 6	Lyijy-210-määrittäminen vesinäytteestä Triskemin Sr-hartsilla	

## LYHENNELUETTELO

cpm	<i>Counts per minute</i>
dpm	<i>Disintegrations per minute</i>
EC	<i>Electron capture</i>
Gy	<i>Absorboitunut annos, gray [J/kg]</i>
LOD	<i>Limit of Detection</i>
LOQ	<i>Limit of Quantitation</i>
LS	<i>Liquid Scintillation counting</i>
LSC	<i>Liquid Scintillation Counter</i>
PMT	<i>Photomultiplier tube</i>
PSA	<i>Pulse Shape Analysis</i>
SQP(E)	<i>Spectral quench parameter of the external standard</i>

## 1 JOHDANTO

Radioaktiiviset aineet ja ionisoiva säteily kuuluvat luonnollisena osana ympäristöömme, vaikka niitä on vaikea hahmottaa arkipäivän kokemusten perusteella. Ionisoivaa säteilyä ei voi aistein havaita.

Ympäristössämme on jatkuvasti läsnä luonnon omia radionuklideja ja niistä peräisin olevaa säteilyä. Luonnon radionuklidit ovat olleet olemassa jo maapallon syntymisestä lähtien. Toisaalta ihminen on omalla toiminnallaan tuonut omia keinotekoisia radioaktiivisia aineita luonnon ekosysteemiin – 1960-luvun ydinasekokeet ilmakehässä ja vakavat ydinreaktorionnettomuudet, kuten Tshernobylin voimalaonnettomuus vuonna 1986, ovat lisänneet hivenen keskivertosuomalaisen kokonaissäteilyannosta vuodessa.

Ydinasekokeet ja Tshernobylin onnettomuus ovat kuitenkin häviävän pieni tekijä suomalaisen keskimääräisestä vuotuisesta säteilyannoksesta. Ehdottomasti suurin tekijä on sisäilman radon, johon pitäisikin kiinnittää enemmän huomiota. Suomen pohjavesissä, eritoten kalliopohjavesissä, radionuklidien pitoisuudetkin ovat korkeita kansainvälisesti vertailtuna. Suurin syy tähän on Suomen peruskallion koostumus: Suomessa peruskallio on pääasiassa uraanipitoista graniittia, josta uraanin hajotessa syntyy muita radioaktiivisia tytärtuotteita. Tytärtuotteet voivat siirtyä kalliosta pohjaveteen riippuen niiden kemiallisista ominaisuuksista. Varsinkin porakaivovesien aktiivisuuksia on hyvä seurata säännöllisesti. Suurimmat altistajat suomalaisten juomavesissä ovat radon, polonium ja lyijy.

Ionisoiva säteily on peräisin radioaktiivisista aineista tai säteilyä tuottavista laitteista, kuten röntgenlaitteista. Ionisoiva säteily on joko hiukkassäteilyä ( $\alpha$ - ja  $\beta$ -säteily) tai sähkömagneettista säteilyä ( $\gamma$ -säteily). Ionisoivalla säteilyllä on paljon energiaa, jolla se pystyy irrottamaan kohteeksi joutuvan aineen atomeista elektroneja tai rikkomaan aineen molekyyliä.



Säteilyn terveysvaikutuksia on kahdenlaisia: suorat ja satunnaiset vaikutukset. Suorat vaikutukset ovat varmoja haittavaikutuksia, kuten kudosisvaurioita, jotka johtuvat laajasta solutuhosta. Satunnaiset vaikutukset ovat tilastollisia haittavaikutuksia, jotka johtuvat perimämuutoksesta yhdessä solussa. Säteilyannosten yhteydessä puhutaan kynnsarvosta, jonka alapuolella ei synny kudosisvaurioita. Kun kynnsarvo ylittyy, vaurio pahenee nopeasti annoksen kasvaessa. Kynnsarvoon liittyy ratkaisevasti myös annosnopeus.

Mikään säteilyannos ei ole niin pieni, ettei se periaatteessa pystyisi aiheuttamaan haittaa. Pieni annos aiheuttaa pienen riskin, mutta riski ei voi olla koskaan nolla, koska säteilyannoskaan ei ole nolla (vrt. taustasäteily).

Tämä opinnäytetyö on tehty Säteilyturvakeskukselle (STUK) nuklidianalytiikan laboratoriossa. Työn tavoitteena oli kehittää vanhan akkreditoidun menetelmän tilalle laboratoriolle uusi menetelmä, jolla saadaan radioaktiivisesta lyijyn isotoopista  $^{210}\text{Pb}$  johtuva aktiivisuus määritettyä aikaisempaa nopeammin. Menetelmän tavoite on saada erotettua lyijy ( $^{210}\text{Pb}$ ) matriisista Triskemin lyijyhartsilla ja määrittää sen aktiivisuus nestetuikespektrometrilla. Jos menetelmä saadaan kehitettyä, se on tarkoitus validoida.

Työssä käytetyt laitteistot ovat Quantuluksen 1220 -nestetuikespektrometri, jolla määritetään näytteen radioaktiivisesta lyijystä johtuva aktiivisuus, sekä Perkin-Elmerin atomiabsorptiospektrometri, jonka avulla määritetään näytteen saanto eli saalis stabiilin lyijyn avulla. Analysoitavana näytematriisina oli vesi, mutta esimerkiksi virtsa tai muut ympäristö- ja biologiset näytteet ovat mahdollisia matriiseja.

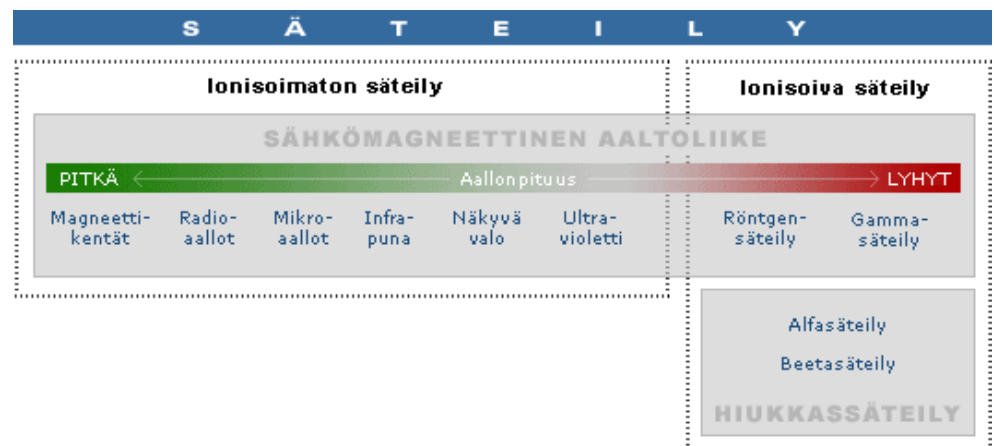
Säteilyturvakeskuksen nykyaikaiset laboratoriotilat sijaitsevat Helsingin Roihupellon teollisuusalueella ja STUKin palveluksessa on kaiken kaikkiaan noin 370 eri alojen osaajaa. Yli 70 % Säteilyturvakeskuksen henkilökunnasta on erikoiskoulutettuja muun muassa fysiikan, kemian, säteilybiologian, lääketieteen ja sähkömagnetiikan alojen asiantuntijoita. Säteilyturvakeskuksen tärkeimmät osa-alueet ovat ydinturvallisuusvalvonta, säteilyturvallisuusvalvonta, tutkimus, ympäristön säteilyvalvonta, valmiustoiminta sekä palvelujen tuottaminen, kuten asiakasnäytteiden aktiivisuuksien mittaaminen.

Nuklidianalytiikan laboratorio (NAL) kuuluu osana Säteilyturvakeskuksen Tutkimus ja ympäristövalvonta -osastoon (TKO). Laboratorio tekee radioaktiivisten aineiden määrittämiä sekä kehittää mittaus- ja analyysimenetelmiä. Nuklidianalytiikan laboratorio tarjoaa analyysipalveluina muun muassa ympäristönäytteiden ottamista radioaktiivisuusmittauksia varten, gammaspektrometriä ja radiokemiallisia laboratorioanalyysijä, sekä ydinvoimalaitosten ympäristön valvontaohjelmaan liittyviä analyysijä.

## 2 RADIOAKTIIVINEN SÄTEILY

Joka puolella ympäristössämme on radioaktiivista, ionisoivaa säteilyä lähtevää ainesta. Suurin osa siitä on peräisin luonnollisista lähteistä, kuten maaperästä. Pienempi osa on vastaavasti keinoitekoisesti tuotettu. Säteilyaltistus ei aina liity luonnollisiin elinympäristömme säteilijöihin, vaan ionisoivalle säteilylle voi altistua esimerkiksi röntgenkuvauksessa tai lentokoneella lentäessä (vrt. kosminen säteily) [3, s. 12].

Kuvassa 1 on jaoteltuna ionisoimaton ja ionisoiva säteily sekä niiden alalajit. Kaikki ionisoiva säteily on radioaktiivista.



Kuva 1. Ionisoimaton ja ionisoiva säteily [6]

Puhuttaessa radioaktiivisesta säteilystä ja sen vaikutuksista ihmiskehoon käytetään termejä ulkoinen ja sisäinen säteily. Kaikki ihmiskehon ulkopuolelta tuleva säteily on ulkoista säteilyä ja tavalla tai toisella ihmiskehoon joutunut säteilyn lähde aiheuttaa sisäistä säteilyä. Yleisin sisäisen säteilyn lähde on kaliumin isotooppi  $^{40}\text{K}$ , jota on jokaisessa ihmisessä jonkin verran. Ihminen ei pysty itse vaikuttamaan  $^{40}\text{K}$ :n aiheuttamaan säteilyannokseen, sillä kaikkialla ravinnossa missä on kaliumia mukana, on myös kaliumin radioaktiivista isotooppia.

Ulkoinen säteily voi olla mitä tahansa säteilyn lajia (alfa-, beeta- ja gammasäteily). Merkittävin kehon ulkopuolinen säteilyn laji on gammasäteily – se on läpätunkevaa ja se voi aiheuttaa suurenkin altistuksen toisin kuin alfasäteily. Alfasäteilijän tulee olla käytännössä kosketuksissa ihon kanssa tai kehon sisällä aiheuttaakseen merkittävää säteilyannosta. Alfasäteilijän joutuessa kehon sisälle, ei tosin voida puhua enää ulkoisesta säteilylähteestä. [3, s. 302.]

Radioaktiivisen aineen jouduttua kehoon esimerkiksi ravinnon kautta, hengitysilman mukana tai imeytyen ihon läpi, puhutaan ulkoisen säteilyn annoksen sijasta sisäisestä säteilyn annoksesta. Säteilylaji vaikuttaa siihen, kuinka paljon sen energiasta absorboituu elimistöön eli kuinka suuri säteilystä aiheutuva annos on. Alfa- ja beetasäteilyn kantamat ovat lyhyet, joten niiden säteily absorboituu suurimmalta osin suoraan lähde-elimeen. Tällaista säteilyä kutsutaankin läpäisemättömäksi säteilyksi. Suurienergisestä gammasäteilystä ja muusta fotonisäteilystä yhä pienempi osa absorboituu lähde-elimeen. [3, s. 246.]

## 2.1 Luonnon radionuklidit

Luonnollisia radioaktiivisen säteilyn lähteitä ovat maaperässä olevat pitkäikäiset radionuklidit, jotka ovat olleet olemassa jo maapallon syntymisestä lähtien. Nämä luonnon omien pitkien hajoamissarjojen emonuklidit ovat  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{232}\text{Th}$  (LIITE 1). Hajoamissarjat johtavat useiden perättäisten radioaktiivisten hajoamisien ja sekundaaristen luonnon radionuklidien kautta lopulta stabiileihin lyijy-ytimiin. [3, s. 12; 5.]

Kosminen säteily on auringosta ja aurinkokunnan ulkopuolelta tulevista hiukkasista sekä niiden ja ilmakehän vuorovaikutuksesta syntyneistä sekundaarihiukkasista muodostunutta säteilyä. Ilmakehän yläkerroksissa syntyy jatkuvasti kosmisen säteilyn vaikutuksesta kosmogeenisia radionuklideja, kuten  $^3\text{H}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  ja  $^{22}\text{Na}$ . Kosmogeeniset nuklidit siirtyvät ilmakehän alakerrokseen ja siitä edelleen ravintoketjuihin ilmakehän pystysuuntaisen sekoittumisen takia. [3, s. 12.]

Ihminenkin vaikuttaa omilla toimillansa luonnon radioaktiivisista aineista aiheutuneeseen säteilyaltistukseen. Jotkut fossiiliset polttoaineet tai lannoitteet sisältävät luonnon radionuklideja. Niiden tuotanto ja käyttö voi altistaa ympäristön asukkaita säteilylle. Työperäisistä säteilyaltistuksista yksi iso tekijä on kaivostoiminta. Suomessa tosin huomattavin ongelma säteilyaltistuksen lisääjänä on työpaikkojen ja asuntojen rakentaminen siten, että rakennuksen alta ja ympäristön maa-aineksesta pääsee kulkeutumaan radonia ( $^{222}\text{Rn}$ ) huoneilmaan. [3, s. 12.]

Luonnossa ja ympäristössä olevat radioaktiiviset aineet ovat muun elollisen luonnon kannalta haitallisimmillaan, kun ne hajoavat ja lähettävät säteilyä ympäristöönsä. Radioaktiivisten aineiden pitoisuudet ihmisen elinympäristössä vaihtelevat ajallisesti ja paikallisesti. [3, s. 17 - 19.]

## 2.2 Keinotekoiset radionuklidit

Keinotekoisia radionuklideja ovat ihmisen toiminnan tuloksena syntyneet radioaktiiviset aineet. Keinotekoisia radionuklideja on syntynyt muun muassa ydinasetuotannossa, ydinvoimatuotannossa sekä radionuklidien valmistuksessa reaktoreissa ja kiihdyttimissä. Ihminen on luonut näillä tavoin noin 2000 uutta radionuklidia viimeisen 70 vuoden aikana. Keinotekoisia radionuklideja ovat muun muassa seuraavat kesiumin, strontiumin ja plutoniumin isotoopit:  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  ja  $^{240}\text{Pu}$ . [5, s. 32.]

Usein keinotekoisia radionuklideja syntyy sivutuotteena energiatuotannossa, mutta niitä voidaan myös tuottaa tarkoituksellisesti esimerkiksi lääketieteellisuuden käyttöön. Ydinasekoeket ilmakehässä 1950–1960 -luvulla vapauttivat myös runsaasti radioaktiivisia aineita ympäristöön. Ilmakehän avulla laskeumat kulkeutuivat pitkälle räjäytyspaikasta. [3, s. 13; 5, s. 32.]

## 2.3 Radioaktiivinen hajoaminen

Radioaktiivisen aineen ydin on epävakaata ja hajoaa spontaanisti kevyemmiksi ytimiksi. Hajoaminen onkin radioaktiivisuuden primääritapahtuma. Radioaktiivinen hajoaminen tapahtuu, koska ytimellä on joko liikaa massaa tai energiaa tai sillä on väärä protoni/neutronisuhde. [2, s. 19; 4, s. 7 - 9; 5, s. 3.]

Radioaktiivisen ytimen hajoamisprosessissa vapautuu ionisoivaa säteilyä, joka voi olla joko hiukkasista koostuvaa säteilyä (alfa- ja beetasäteily) tai sähkömagneettista säteilyä (gamma-säteily). Radioaktiivisen hajoamisen avulla ydin muuttuu stabiiliksi eli pysyväksi ytimeksi joko suoraan tai pysymättömiä tytärtuotteiden kautta. [2, s. 19; 4, s. 7 - 9; 5, s. 3.]

Radioaktiivisuutta kuvataan yksiköllä  $A$ , aktiivisuus ja sen SI-yksikkö on becquerel (Bq). Aktiivisuus on 1 Bq, jos säteilevässä aineessa tapahtuu keskimäärin 1 hajoaminen sekunnissa. Aktiivisuudella on käytössä myös vanha yksikkö Curie (Ci),  $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ , mutta siitä on luovuttu sen epäkäytännöllisyyden takia. [2, s. 19.]

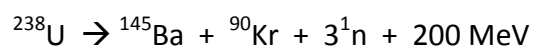
Radioaktiivinen säteily on täysin satunnaista eikä tietyn radioaktiivisen ytimen hajoamista ole mahdollista määrittää etukäteen. Tosin radioaktiivista hajoamista on tutkittu ja on luotu todennäköisyys radioaktiivisen aineen hajoamisen nopeudelle tietyssä aikayksikössä. Tätä hajoamisvakiota merkitään kreikkalaisella kirjaimella lambda,  $\lambda$ . Sen SI-yksikkö on  $s^{-1}$ . Puoliintumisaika,  $T_{1/2}$ , on se aika, jolloin radioaktiivisen aineen aktiivisuus on puoliintunut. [2, s. 19 - 20.]

Radioaktiivista hajoamista on neljää perustyyppiä:

- (spontaani) fissio
- alfa-hajoaminen
- beeta-hajoaminen ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$  ja EC)
- gammahajoaminen.

### 2.3.1 Spontaani fissio

Fissiota esiintyy ainoastaan kaikkein raskaimmilla ytimillä, koska fission perimmäinen syy on liian raskas ydin. Spontaanissa fissiossa raskas ydin hajoaa kahdeksi kevyemmäksi ytimeksi, vapauttaen samalla suuren määrän energiaa ja joitakin neutroneja. Esimerkkinä  $^{238}\text{U}$  hajoaminen bariumiksi ja kryptoniksi ja energiaksi että neutroneiksi:

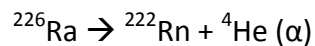


[5, s. 34.]

Luonnon radionuklideista ainoa ydin, joka hajoaa spontaanin fission kautta, on uraanin isotooppi 238 ( $^{238}\text{U}$ ) vaikkakaan se ei ole sen pääasiallinen hajoamismuoto. Spontaanilla fissiolla  $^{238}\text{U}$ :sta hajoaa vain 0,005 % - loput hajoavat alfahajoamisen kautta. Kaikki tytärtuotteet, jotka syntyvät fissiosta ovat radioaktiivisia. [5, s. 34 - 35.]

### 2.3.2 Alfahajoaminen

Alfahajoaminen on tyypillisintä raskaille nuklideille, koska niiden ydin on liian raskas. Alfahajoamisessa radionuklidin ytimestä poistuu kahden protonin ja kahden neutronin  $\alpha$ -hiukkanen, joka on siis sama kuin  ${}^4\text{He}$  -ydin. Alfahajoamisessa ytimen varausluku laskee siis kahdella yksiköllä ja massaluku neljällä. Kevyin tunnettu  $\alpha$ -hajoava ydin on  ${}^{142}\text{Ce}$ . Seuraavassa esimerkkinä alfahajoamisesta on radiumin isotoopin 226 hajoaminen 222-radoniksi:



[2, s.20; 5, s. 35 - 36.]

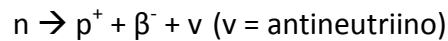
Alfahajoavasta nuklidista ei siis lähde yksittäistä nukleonia vaan ryhmä. Tämä johtuu sidosenergioista:  $\alpha$ -hiukkasella on suuri sidosenergia, 7,1 MeV. Jotta, yksi nukleoni saadaan irtoamaan nuklidista, tarvitaan sidosenergian verran ulkopuolista energiaa eli yksittäistä nukleonia ei voida poistaa ytimeistä spontaanisti. Sitä vastoin  $\alpha$ -hiukkasen poistoon on käytettävissä hiukkasen oma sidosenergia. [2, s. 20 - 21.]

Lyijyä raskaammilla radionuklideilla, varsinkin paljon protoneita sisältävillä nuklideilla, alfahajoaminen on yleisin hajoamismuoto. Alfahajoamisen seurauksena harvoin saadaan perustilallaan olevia tytärnuklideja. Perustilalla olevien tytärnuklidien sijasta saadaan nuklideja, jotka ovat valmiiksi virittyneitä. Virittyneet tytärnuklidit purkavat ylimääräisen viritysen energiansa gammakvantin emissiona eli gammasäteilynä. [5, s. 36.]

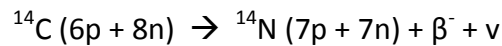
### 2.3.3 Beetahajoaminen

Beetahajoamisen pääasiallinen syy on väärä protoni/neutronisuhde, jonka ydin korjaa beetahajoamisen avulla. Beetahajoamisessa ytimen varaus muuttuu ilman, että ytimen massaluku muuttuu. Beetahajoamisessa nuklidin ydin siirtyy alempaan energiatilaan. Spontaani beetahajoaminen voi tapahtua kolmella eri tavalla:  $\beta^-$ - ja  $\beta^+$ -hajoamisena tai elektronikaappauksena (EC). [2, s. 21.]

$\beta^-$ -hajoamisessa ytimen yksi neutroni (n) hajoaa protoniksi (p) sekä elektroniksi (radioaktiivisen hajoamisen yhteydessä  $\beta^-$ ). Uusi, vastamuodostunut protoni jää ytimeen ja elektroni sinkoaa ytimestä  $\beta^-$ -säteilynä:



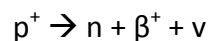
Esimerkkinä radioaktiivisen  $^{14}\text{C}$  hajoaminen stabiiliksi  $^{14}\text{N}$ :



[2, s. 21; 4, s. 9.]

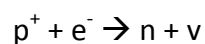
$\beta^+$ -hajoaminen on vastakkaisreaktio  $\beta^-$ -hajoamiselle.  $\beta^+$ -hajoaminen tapahtuu nuklideilla, joilla on ylimääräisiä protoneita, joita saadaan pääasiallisesti protonipommituksella erilaisissa kiihdyttimissä. Tällaisissa hajoamisreaktioissa ytimen sisällä oleva protoni muuttuu neutroniksi ja hajoamisessa syntyneen tytärtyimen järjestysluku on yhtä pienempi kuin emoytimen. [5, s. 43.]

$\beta^+$ -hajoaminen voi tapahtua joko positroniemissiona tai elektronikaappauksena. Positroniemisiossa ytimen sisällä oleva protoni ( $p^+$ ) muuttuu neutroniksi (n) ja ytimestä emittoituu positronihiukkanen ( $\beta^+$ ). Seuraavassa esimerkki positroniemissiosta:



[5, s. 43.]

Elektronikaappaus (*electron capture, EC*) on yleinen beetahajonnan muoto raskailla ytimillä. Elektronikaappauksessa ytimessä oleva protoni muuttuu neutroniksi kaappaamalla oman atomin rataelektronin yleensä sisemmältä K-kuorelta:



[5, s. 45.]



Elektronikaappauksessa ei itse hajoamisen tuloksena synny havaittavaa säteilyä, vaan ylempien elektronikuorien elektronien täyttäessä elektroniaukoja alemmilla kuorilla, syntyy tytäratomille karakteristista röntgensäteilyä. Röntgensäteilyä käytetäänkin EC-nuklidien havaitsemiseen. [5, s. 46.]

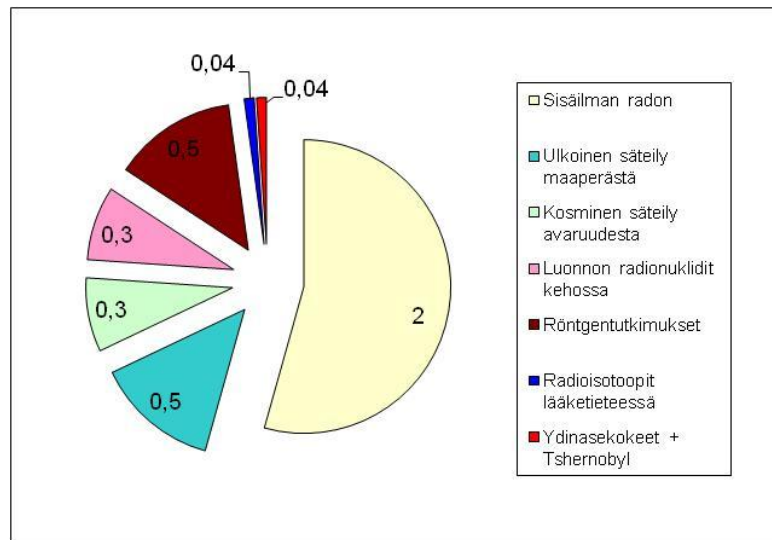
#### 2.3.4 *Gammahajoaminen*

Gammahajoavia nuklideja ei ole luonnostaan, vaan ne ovat ensin virittyneet perustilalta ylemmälle viritystilalle. Gammahajoavia nuklideja saadaan alfa- ja beetahajoamisessa jälkituotteina sekä virittämällä stabiileja nuklideja joko sähkömagneettisella tai hiukkassäteilyllä. [5, s. 52.]

Alfa- ja beetahajoamisissa ydin ei yleensä hajoa siten, että tytär ydin olisi heti perustilallaan vaan tytär ytimelle jää usein viritystilalla. Viritystilasta purkautuessa emittoituu gammakvantti, joka havaitaan sähkömagneettisena gammasäteilynä ( $\gamma$ -säteily). Gammasäteily voidaan yhdistää tiettyyn gammasäteilijään, sillä gammakvanteilla on määrätty energiasta, ja ne ovat siten tunnistettavissa. [5, s.51 - 52.]

## 2.4 Säteilyannos ja annosnopeus

Säteilyannos (efektiivinen annos) on suure, jonka avulla kuvataan ihmiseen kohdistuvan säteilyn haitallisia vaikutuksia. Säteilyannoksen yksikkönä on sievert (Sv, J/kg) vaikka käytännössä käytetään useimmiten joko millisieverttiä, (1 mSv = 0,001 Sv) tai mikrosieverttiä (1  $\mu$ Sv = 0,000001 Sv). Suomalaisen keskimääräinen säteilyannos eri säteilylähteistä on noin 3,7 mSv vuodessa. Säteilyannoksen keskimääräinen jakautuminen eri säteilylähteille vuonna 2002 Suomessa on esitetty kuvassa 2. [3, s. 28; 11.]



**Kuva 2. Suomalaisen keskimääräinen säteilyannos ( $mSv/h$ ) ja sen jakautuminen eri säteilylähteille vuonna 2002 [mukaan 3, s. 28].**

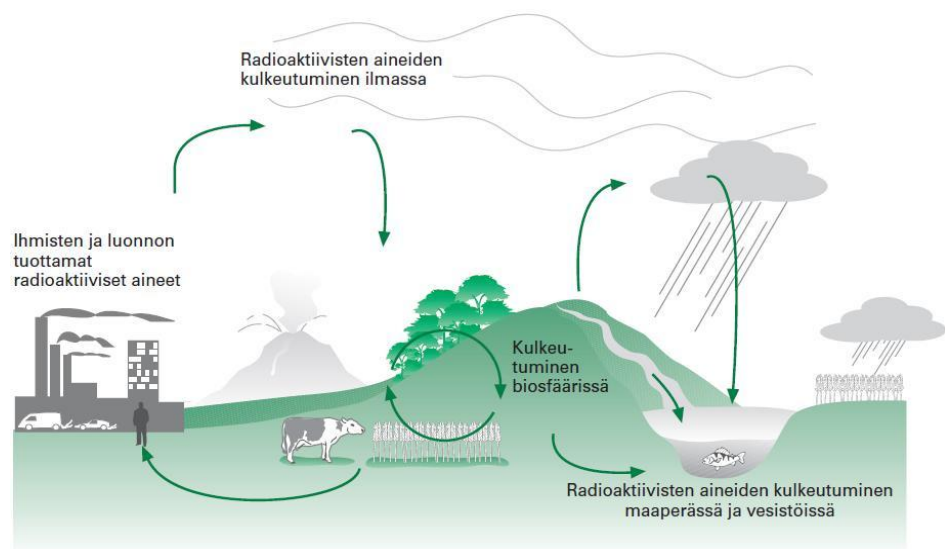
Säteilyn annosnopeudella tarkoitetaan sitä, kuinka suuren säteilyannoksen ihminen saa tietyssä ajassa. Yksikkönä käytetään sieverttiä tiettyä aikayksikköä kohden, esim. sieverttiä tunnissa ( $Sv/h$ ). Jos annosnopeus on suuri, saa säteilylle altistunut henkilö lyhyessäkin ajassa suuren säteilyannoksen. Luonnon taustasäteilyn annosnopeus Suomessa vuodenaikasta ja paikasta riippuen on noin 0,05 - 0,30  $\mu$ Sv/h. Jos annos ylittää yli 100  $\mu$ Sv/h, on syytä haakeutua sisätiloihin suojaan. [2, s. 82; 11.]

## 2.5 Radioaktiivisten aineiden kulkeutuminen

Säteilyaltistuksen kannalta on tärkeää ymmärtää ensin stabiilien aineiden kiertokulku. Radioaktiivisten aineiden kulkeutumisessa on tärkeä myös huomioida, mistä niitä luontoon tulee ja mihin ne luonnossa kertyvät. Radionuklidien käyttäytyessä kuten stabiilit alkuaineet voivat niiden tytärtuotteet olla kemiallisesti täysin erilaisia emonuklidien kanssa ja kulkeutua eri tavoin kuin emonuklidit. [3, s. 16.]

Radioaktiivisten aineiden kulkeutumiselle pääsääntönä voidaan pitää, että saman alkuaineen eri isotopit käyttäytyvät kemiallisesti samalla tavoin. Tästä syystä luonnon radioaktiivisten aineiden kulkeutuminen kuuluu osana luonnolliseen aineiden kiertoon siinä missä vastaavien stabiilienkin alkuaineiden. [3, s. 16.]

Stabiilien alkuaineiden tavoin radioaktiiviset isotopit voivat kulkea pitkiäkin matkoja säteilylähteestään. Esimerkiksi Tshernobylistä vapautuneet radionuklidit kulkeutuivat ilmakehässä jopa tuhansien kilometrien päähän. Kuvassa 3 on kuvattu yksinkertaisesti radioaktiivisten aineiden lähteitä ja sitä, kuinka ne kulkeutuvat ekosysteemissä. [3, s. 16.]



Kuva 3. Radioaktiivisten aineiden kulkeutuminen ekosysteemissä [3, s. 16]

## 2.6 Radioaktiivisen säteilyn terveysvaikutukset

Solutasolla radioaktiivinen säteily saattaa aiheuttaa pysyviä vaurioita perimään. Solussa vaurion laatu riippuu siitä kuinka suuren virheen säteily saa aikaan perimäaineksessa eli DNA:ssa. Solut ovat kehittäneet tehokkaat mekanismit DNA-vaurioiden tunnistamiseen ja korjaukseen, jotta solun toiminta pysyy turvattuna. [10, s. 28.]

Säteilyn aiheuttamien DNA-vaurioiden vakavuus riippuu siitä, kuinka hyvin solut pystyvät niitä korjaamaan. DNA:n vaurio voi johtaa perimän vaurioitumiseen, solun kuolemaan, muuntumiseen syöpäsolun esiasteeksi, jakaantumiskyvyn menetykseen tai vaurion korjaamiseen ja normaalin toiminnan jatkumiseen. Kudosten säteilyvauriot saavat kaikki alkunsa juuri DNA:n rakenteen muutoksissa. [10, s. 28, 31.]

Säteilyn aiheuttamat kudostason vammat ovat deterministisiä eli suoria vaurioita, jotka johtuvat solukuolemasta. Deterministisillä vaurioilla tarkoitetaan vammoja, jotka syntyvät säteilyannoksen ollessa tarpeeksi suuri (kynnysarvon ylitys), jolloin haittavaikutuksien ilmentyminen on varmaa. Alle kynnysarvon jäävillä säteilyannoksilla ei välttämättä haittavaikutuksia ilmene. Säteilyn suoria haittavaikutuksia ovat muun muassa säteilytaudit, luuydinvauriot, säteilypalovamma, harmaakaihi ja sikiövaurio. [10, s. 44 - 50.]

Säteilyn terveydelliset vaikutukset riippuvat säteilylajista, säteilyannoksesta, annoksen jakautumisesta kudoksiin sekä annosnopeudesta. Esimerkiksi gammasäteily voi aiheuttaa luuydinvaurioita, koska gammasäteily on läpikulkevaa ja se saa välillisesti aikaan ionisaatioita kudoksessa [10, s. 29 & 50].

Säteilytaudit ovat vakavin säteilystä aiheutunut tauti. Se uhkaa välittömästi ihmisen henkeä, jos lyhyessä ajassa koko keho säteilyttänyt absorboitunut annos on usean grayn (Gy, J/kg) suuruinen. Annoksen suuruusluokkaa kuvastaa seuraava esimerkki: jos ulkoisen säteilyn annosnopeus on 100 mikrosieverttiä tunnissa ( $\mu\text{Sv}/\text{h}$ ), kestäisi yhden grayn (1 Gy) annoksen saamiseksi 10 000 tuntia eli noin 14 kuukautta. Suomalaisen keskimääräinen vuotuinen säteilyannos on n. 3,7 mSv – vastaavan annoksen vuodessa saa, jos annosnopeus on  $0,4 \mu\text{Sv}/\text{h}$ . [10, s. 50 - 51; 3, s. 28.]

### 3 NESTETUIKELASKENTA

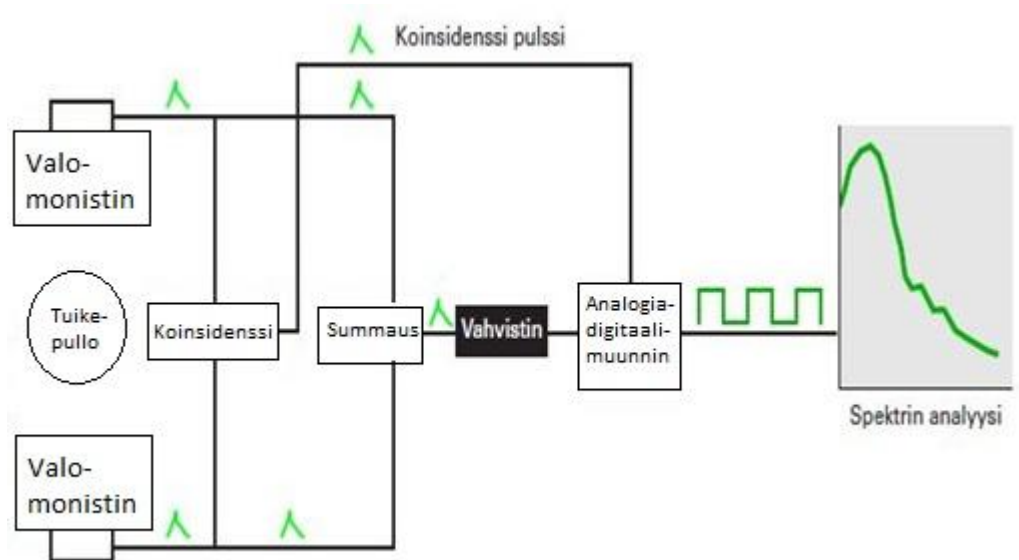
Nestetuikelaskenta (*Liquid Scintillation Counting, LS*) on yleinen menetelmä alfa- ja beeta-aktiivisten aineiden määrittämiseen, mutta myös pienienergistien gammasäteilijöiden sekä röntgensäteilijöiden havaitsemiseksi. Nestetuikelaskennalla tunnistettavia radionuklideja ovat muun muassa  $^{14}\text{C}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  ja  $^{241}\text{Pu}$ . [2, s. 122 - 123, 165 - 166.]

Tuikemaisimia ovat nestetuikespektrometrit (*Liquid Scintillation Counter, LSC*), joiden tärkeimmät komponentit ovat tuikeaine ja valomonistinputki. Nestetuikespektrometrit on varustettu monikanava-analysointilaitteilla, joten ne soveltuvat energiaspektrometriaan. [2, s. 122; 5.]

#### 3.1 Nestetuikelaskennan toimintaperiaate

Nestetuikelaskennan perusperiaate on se, että radioaktiivinen näyte ja tuikeaine liuotetaan samaan liuottimeen, jossa radioaktiivinen nuklidi virittää liuotinmolekyylin ja siirtää energian tuikeainemolekyylille. Tuikeaine vapauttaa lopulta viritysenergiansa valona, joka havaitaan valomonistinputkilla. [2, s. 167; 5, s. 67.]

Seuraavalla sivulla kuvassa 4 on esitettyä nestetuikespektrometrin toimintaperiaate. Spektrometrin tärkeimmät osat ovat valomonistinputket (*photomultiplier tubes, PMT*). Näytteestä tulevat valofotonit osuvat valomonistinputkien päässä oleviin fotokatodeihin, josta emittoituu törmäyksien aikaansaamana elektroneja. Emittoituvat elektronit vahvistetaan edelleen valomonistinputkien dynodeilla. Dynodiin välille on kytketty jännite, joten elektronien törmätessä dynodiin jännite aiheuttaa monistumisen. Lopulta saadaan mitattavia sähköisiä pulsseja, jotka jaotellaan niiden korkeuden mukaan monikanava-analysointilaitteissa eri kanaville. [5, s. 70.]



**Kuva 4. Nestetuikespektrometrin toimintaperiaate [mukailen 2, s.123]**

Tyypillisesti nestetuikelaskurit toimivat koinsidenssi-tekniikalla, vanhemmilla laitteilla koinsidenssi-tekniikkaa ei välttämättä ole käytössä. Näytepullo (kuvasa tuikepullo) asetetaan kahden valomonistinputken väliin, jotka ovat tyypillisesti 180 asteen kulmassa toisiinsa nähden, riippuen valomonistinputkien lukumäärästä. Näytteessä tapahtuvan radioaktiivisen hajoamisen yhteydessä nanosekunnin aikana syntyy suuri määrä fotoneja, jotka emittoituvat satunnaisesti joka suuntaan. Laitteen laskuriyksikkö rekisteröi pulssiksi ainoastaan samanaikaisesti (noin 20 ns aikana) koinsidenssiyksikköön tulevat pulssit. Vain toisesta valomonistinputkesta havaitut pulssit hylätään taustahäiriönä. [4, s. 17; 5, s. 70 - 71.]

Koinsidenssi-yksikön jälkeen pulssit siirretään monikanava-analysaattoriin, joka laskee ja jaottelee pulssit korkeutensa mukaan eri kanaville. Analysaattoriin saapuvien pulssien lukumäärä on suoraan verrannollinen beetahiukkasten energiaan. Koska beetahajonnassa syntyvien hiukkasten jakautuma on jatkuva, saadaan myös nestetuikelaskennassa jatkuva spektri eikä viivaspekttriä. Alfa- ja gammasäteilyä mitattaessa saadaan puolestaan viivaspekttri. Spektri esitetään usein logaritmisella asteikolla siten, että x-akselilla on energijakauman kanava ja y-akselilla laskentataajuus (cpm, *counts per minute*). [5, s. 71 - 72.]

### 3.2 Vaimennus ja laskentatehokkuus

Radioaktiivisten näytteiden aktiivisuutta mitattaessa verrataan näytteen antamaa laskentataajuutta jonkin tunnetun standardin laskentataajuuteen. Tämä menettelytapa vaatii näytteelle ja standardille täysin samanlaiset mittausolosuhteet, mutta esimerkiksi beeta-säteilyä mitattaessa näytteessä tapahtuu vaimenemista, jolloin mittausolosuhteet ovat erilaiset. [5, s. 73.]

Vaimennus voi tapahtua kolmella eri tavalla, mutta kaikkien lopputulos on sama: laskentataajuus heikkenee eli pulssien määrä pienenee. Vaimennuksessa säteilevän hiukkasen energia absorboituu näytteessä jo ennen kuin tuikeaine on saatu viritettyä. Vaimennus voi tapahtua myös tuikeaineen viritymisen jälkeen, jolloin valonmuodostuksen tai tuikeaineen emittoimia valo absorboituu näytteeseen. Yhdelläkään edellä mainituista vaimenemisen tavoista valopulssia ei rekisteröidä sähköisenä pulssina. [5, s. 73.]

Vaimennusta voidaan vähentää lisäämällä tuikeainetta, alentamalla mittauslämpötilaa ja käyttämällä mahdollisimman lyhyen fluoresenssiajan omaavia tuikeainekoktaileja. Koska mittaustilavuus on rajallinen eikä kaikille erilaisille matriiseille ole välttämättä täysin sopivaa koktaileja, useimmiten nestetuikelaskennassa täytyy tyytyä parhaisiin mahdollisiin olosuhteisiin. Tällaisissa tapauksissa näytteessä on tietty vaimennus, jonka vaikutus tulokseen huomioidaan laskennallisesti. [5, s. 73.]

Laskentatehokkuus ( $E$ ) tulee määrittää jokaiselle näytteelle, jos edellä mainittu vaimennus on erilainen näytteissä (esimerkiksi silloin, kun näytematriisina on virtsa). Laskentatehokkuuden ja havaitun laskentataajuuden ( $R$ , cpm) avulla voidaan laskea näytteen aktiivisuus ( $A$ , dpm). Kun laskentataajuudet on korjattu aktiivisuuksiksi, ovat tulokset keskenään vertailukelpoisia. Seuraavassa on esitetty laskentatehokkuuden laskukaava sisäisen standardin menetelmällä:

$$\text{laskentatehokkuus} = \frac{R_2 - R_1}{A} \cdot 100\% \quad (1)$$

missä,  $R_1$  = näytteen antama laskentataajuus (cpm)

$R_2$  = vertailunäytteen laskentataajuus (näyte, johon on lisätty standardia, cpm)

$A$  = standardin tunnettu aktiivisuus (dpm).

Tässä tapauksessa näyte toimii taustana sisäisen standardin näytteelle. [4, s. 170; 5, s. 74.]

Toisaalta, jos voidaan olettaa, että laskentatehokkuus on lähes sama jokaisessa näytteessä (näytematriisina esimerkiksi vesi), voidaan laskentatehokkuus määrittää yhdellä vertailunäytteellä. Tällä toimintatavalla säästetään resursseja ja aikaa, sillä yhden näytteen mittausaika voi olla useita tunteja. Viitteitä tehokkuudesta saadaan mittalaitteen antamasta ulkoisen standardin spektrin vaimennusparametrin eli SQP(E) -arvosta, jonka pysyessä sama laskentatehokkuus ei ole merkittävästi muuttunut näytteiden välillä.

Ulkoisen standardin menetelmää käytetään selvittämään näytteen vaimentuminen. Vaimennus saadaan selville heikkoa gammasäteilyä lähettävän ulkoisen standardin Comptonin spektrin avulla. Ulkoinen säteilylähde sijaitsee nestetuikespektrometrin sisällä ja se voidaan tuoda näytteen läheisyyteen tarvittaessa. [4, s. 170.]

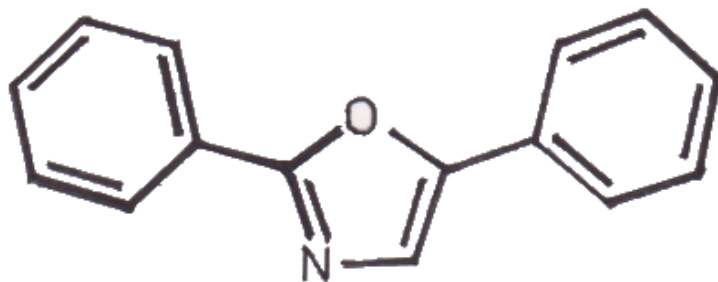


Vaimennusta määritettäessä ensin mitataan näyte ilman ulkoista standardilähdettä, jolloin havaitaan näytteestä lähtevät fotonit. Seuraavaksi mitataan näyte standardilähteen ollessa sen läheisyydessä. Tällöin ulkoisen säteilylähteen lähettämät gammakvantit osuvat tuikenesteeseen ja Comptonin elektronit synnyttävät spektrin, jossa vaimennus on samanlainen kuin näytteellä. Käytetyimmät ulkoisen standardin lähteet nykyaikaisissa nestetuikespektrometreissä ovat  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  ja  $^{152}\text{Eu}$ . [4, s. 170; 15, s. 232.]

### 3.3 Tuikeaineet

Tuikeaineita tunnetaan kymmeniä. Kaupallisesti on saatavilla tuikeainekoktaileja, joissa tuikeaineeseen on lisätty jo liuotin valmiiksi. Tuikeaineiden tärkein tehtävä on muuntaa mahdollisimman paljon liuottimen viritystilan energiasta valofotoneiksi. Jotta tämä toteutuu, tulee niillä olla tiettyjä ominaisuuksia: tuikeaineiden tiheys tulee olla riittävän suuri, jotta mahdollisimman paljon säteilyä absorboituu. Absorptiota on seurattava riittävän voimakas luminesenssi ja tuikeaineen on oltava läpinäkyvä tälle valolle sekä emittoituvan valon aallonpituus tulee olla valomonistinputken herkkyysalueella. [2, s. 123; 5, s. 69.]

Useimmat tuikeaineet ovat joko p-oligofenyylejä tai oksatstoli- tai oksadiatsolijohdannaisia. Kuvassa 5 on esimerkki tuikeaineen molekyyli- rakenteesta. Kuvan molekyyli on 2,5-di(fenyyli)-1,3-oksatsoli. [5, s. 69.]



Kuva 5. Esimerkki tuikeaineen molekyyli- rakenteesta

### 3.4 Alfa- ja beeta-aktiivisten aineiden samanaikainen määrittäminen

Nestetuikespektrometrilla voidaan mitata alfa- ja beeta-aktiivisia aineita samanaikaisesti. Alfa- ja beetasäteilyn erotus perustuu pulssin kesto aikaan, joka johtuu säteilylajien aiheuttamasta erilaisista tuikeilmiöistä ja siitä syntyvästä valosta. Alfahiukkanen tuottaa ajallisesti pitempiä pulsseja kuin beetahiukkanen, mikä johtuu alfahiukkaseen suhteellisen suuresta varauksesta ja suuresta massasta verrattuna beetahiukkaseen. [4, s. 168, 176.]

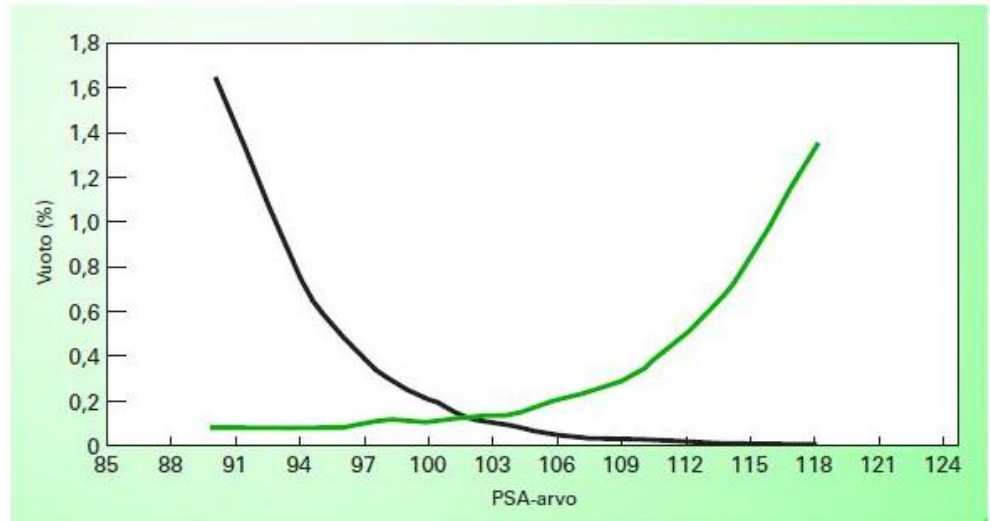
Samanaikaista mittausta varten on määritettävä optimaalinen PSA-taso (pulssimuotoanalyysi, *Pulse Shape Analysis*). PSA-tason määrittäminen perustuu nimensä mukaisesti pulssin muodon ajalliseen analysointiin. Nestetuikespektrometri integroi pulssista hännän ja vertaa sitä koko pulssin integraaliin. [15, s. 335 - 336.]

PSA-taso määritetään käytännössä puhtaiden alfa- ja beetasäteilijöiden standardinäytteiden (esimerkiksi  $^{241}\text{Am}$  ja  $^{36}\text{Cl}$ ) avulla ja mittaolosuhteiden (näyttemäärän ja tuikeaineen määrän suhde) mukaan. Ne mitataan eri PSA-tasoilla etsien optimaalisen tason, jolloin alfa- ja beetahiukkasten vuoto toiselle puolelle on yhtä suuria kuten liitteessä 2. [4, s. 176.]

PSA-tason määrittäminen puhtailla alfa- ja beetasäteilijöillä onnistuu sen takia, että kummassakin näytteessä on ainoastaan toista säteilylajia. Jos mittaustuloksissa näkyy puhtaalla alfasäteilijällä rekisteröityjä pulsseja kanavilla, joita pidetään ns. beetakanavina, ovat nämä virheellisesti beetakanavalle rekisteröidyt pulssit alfavuotoa beetakanavan puolelle. PSA-arvo Quantuluksen nestetuikespektrometreilla on vain numeerinen arvo, joka voidaan esittää linjana, joka erottaa alfasäteilystä johtuvat pulssit beetasäteilystä johtuvista pulsseista. [4, s. 176; 15, s. 351.]

PSA-taso on hyvä silloin, kun prosentuaalinen vuoto on alle 1 prosentin. Tähän vaikuttaa suuresti näyttemäärä – pääsääntö on, että näytettä tulisi olla järkevä määrä verrattuna tuikeaineen määrään.

Kuvassa 6 on määritetty  $^{241}\text{Am}$  ja  $^{36}\text{Cl}$  avulla PSA-taso. Optimaalinen taso löydyttyä alfasäteilyn käyrän (ylöspäin kaartuva) leikatessa beetasäteilyn käyrän (alaspäin kaartuva), joka tässä kuvassa on 102. Jos halutaan mitata vain jompaakumpaa säteilyn lajeista, PSA-taso säädetään siten, ettei toisen säteilylajin aiheuttamia pulsseja vuoda mitattavan säteilyn puolelle. [4, s. 177.]



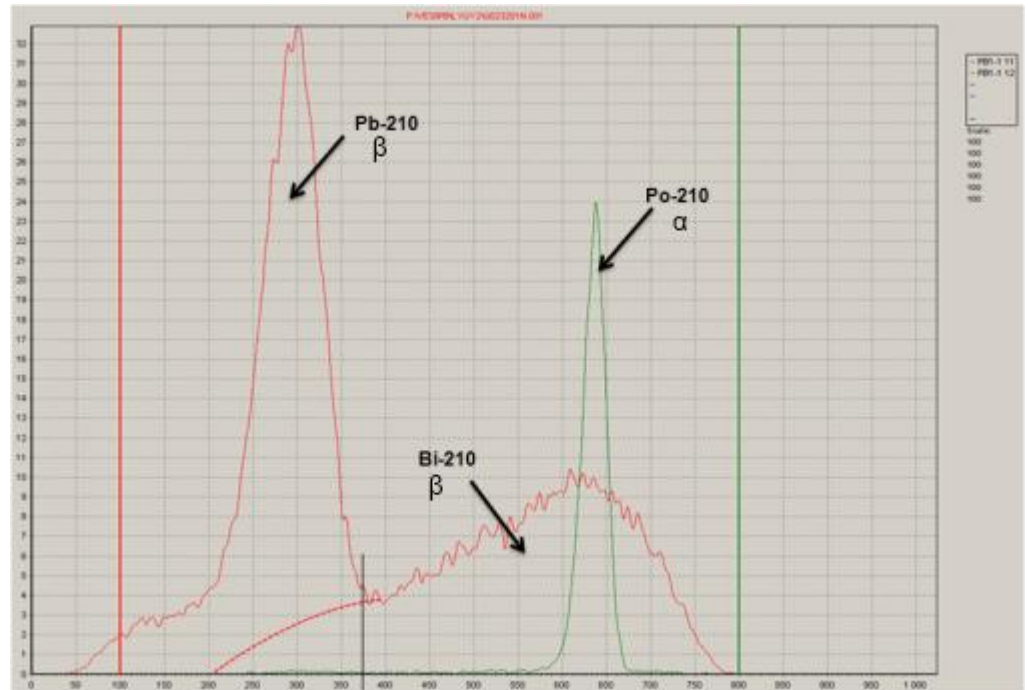
Kuva 6. Nestetuikespektrometrille optimaalisen PSA-tason määrittäminen [4, s. 176]

### 3.5 Nestetuikespektrometri

Nestetuikemittauksen prosessissa syntyy protoneita, joiden lukumäärä on verrannollinen beetahiukkasten lukumäärään. Valomonistinputken vahvistuksessa pulsseja vakiokertoimella, on myös analysaattoriin saapuvien pulssien määrä verrannollinen beetahiukkasten energiaan. [5, s. 72.]

Mitattaessa beetasäteilyä nestetuikespektrometrilla saadaan jatkuva spektri, koska beetahajonnassa syntyvien hiukkasten energian jakauma on myös jatkuva. Alfasäteilyä mitattaessa saadaan viivaspekttri. [5, s. 72.]

Kuvassa 7 on nestetuikespektri lyijystandardille, siinä X-akselille on sijoitettu seuratut kanavat ja Y-akselille mitatut pulssit. Lyijyä mitattaessa mielenkiintoisimmat kanavat ovat välillä 100 – 800. Tietyille kanavalle ei voida eksaktisesti sanoa omaa energiaansa, sillä vaimennus vaikuttaa energiajakaumaan. Tämä spektrin mittauslaitteena on ollut Quantulus 1220 -nestetuikespektrometri Säteilyturvakeskuksessa.



**Kuva 7. Lyijystandardin nestetuikespektri**

Kuvan 7 spektri on saatu mittaamalla vanha lyijystandardi. Tällöin siitä nähdään sisäänkasvaneet lyijyn tytärnuklidit  $^{210}Bi$  ja  $^{210}Po$ . Spektriin on merkitty, mikä piikki kuuluu millekin havaitulle radionuklidille sekä niiden säteilylajit. On huomattava piikin  $Bi^{210}$  jatkuminen osittain lyijystä aiheutuvan piikin alle. Kuvaan on merkitty myös kanavaväli, 100–800.

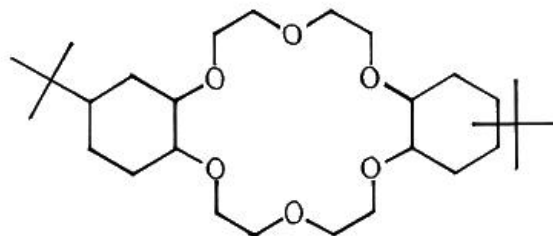
#### 4 IONISELEKTIIVISEN HARTSIN KÄYTTÖ EROTUSMENETELMÄNÄ

Strontium- ja lyijyselektiivisten ioninvaihtohartsien käyttö perustuu ekstraktiokromatografiseen menetelmään, jossa näyteliuoksessa olevat molekyylit ja ionit kiinnittyvät hartsiin koordinaatiosidoksella. Hartsiin jää myös mittausta häiritseviä analyyttejä, kuten poloniumia, vismuttia ja radiumia, jotka pestään pois ennen tutkittavan analyytin (lyijyn) eluoimista. Näin saadaan analyytti eroteltua näytematriisista. Hartsin avulla voi erottaa matriisista esimerkiksi poloniumin tarkempia analyyseja varten.

Triskemin strontium- ja lyijyselektiivisen hartsin ekstraktiokromatografiset ominaisuudet perustuvat hartsissa olevaan kruunueetteriin (kuva 8), joka pystyy sitomaan selektiivisesti metalli-ioneja sisäänsä. Kruunueetterin selektiivisyys perustuu kruunussa oleviin happiatomeihin, joilla on yksi sitoutumaton elektronipari, johon metalli-ioni pystyy sitoutumaan. Selektiivisyyteen vaikuttaa kruunueetterin koko: jos metalli-ioni on liian iso, se ei mahdu kruunueetterin renkaan sisään muodostamaan sidoksia hapen elektronien kanssa. Vastaavasti, jos metalli-ioni on liian pieni, se on kaukana happiatomeista eikä sitoutuminen ole tehokasta.

Strontium- ja lyijyselektiivisen hartsin ero on liuottimessa. Lyijyselektiivisessä hartsissa liuottimena käytetään kuvan 8 mukaisesti isodekanolia. Strontiumselektiivisessä hartsissa liuottimena on 1-oktanoli. [8; 14.]

di-butyylisykloheksano-18-kruunu-6



Liuotin: isodekanoli

**Kuva 8. Triskemin lyijyhartsin kruunueetteri [8]**

## 5 VALIDOINTI

Laboratoriossa käytettävien analyysimenetelmien tulee toimia niiden matriisien analysoimiseen joihin menetelmä on tarkoitettu ja niiden on tuotettava luotettavia tuloksia. Kemiallisen analytiikan laadunvarmistustoimenpiteiden tarkoituksena on taata tulosten oikeellisuus ja todistusvoima. Validoitujen menetelmien käyttö luo pohjan laboratorion laatujärjestelmälle.

Jotta menetelmä voidaan ottaa laboratorioissa käyttöön, tulee menetelmälle suorittaa validointi. Kemiallisen mittausmenetelmän validoinnilla tarkoitetaan sitä menettelyä, jolla osoitetaan analyttisen menetelmän sopivuus aiottuun käyttötarkoitukseen. Se on tärkeä toimenpide kemiallisen analyysin tulosten luotettavuuden kannalta. [1, s. 25.]

Käytännössä menetelmän validointi on joukko ennalta hyvin suunniteltuja testejä. Testien tulokset antavat tietoa menetelmän laadusta. Kemiallisen menetelmän validointi liitetään usein menetelmän kehitykseen. Validoinnin laajuus määräytyy siitä, onko menetelmä täysin uusi vai halutaanko muuttaa menetelmän jotakin tekijää, esimerkiksi laitetta tai analyytikkoja. [1, s. 26.]

Menetelmän validoinnissa tutkittavia mittausmenetelmän suorituskykyä ilmaisevia parametreja ovat

- selektiivisyys ja spesifisyys
- lineaarisuus ja mittausalue
- toteamis- ja määrittäysraja
- poikkeama
- saanto
- häiriökestävyys, toimintavarmuus
- tarkkuus
- täsmällisyys
- toistettavuus
- uusittavuus
- mittausepävarmuus.

Kaikkia edellä lueteltuja suorituskykyä ilmaisevia parametreja ei tarvitse välttämättä tutkia, vaan menetelmän validoinnissa määriteltävät parametrit määräytyvät analyysimenetelmän käytön ja käyttötarkoituksen mukaan.

### 5.1 Selektiivisyys ja spesifisyys

Menetelmä on selektiivinen, jos sillä voidaan määrittää tietty tai tietyt yhdisteet useiden komponenttien seoksesta ilman, että muut komponentit häiritsevät määrittystä. Menetelmä on spesifinen, jos menetelmä tuottaa signaalin ainoastaan määritettävälle yhdisteelle. [1, s. 27.]

Selektiivisyys ja spesifisyys ovat molemmat suureita, joiden avulla voidaan ilmoittaa se luotettavuus, jolla menetelmää voidaan suorittaa erilaisten häiriölähteiden läsnä ollessa. Spesifisyyden ja selektiivisyyden testaaminen on laite- ja yhdistekohtaista.

### 5.2 Toteamis- ja määrittämiss raja

Toteamisraja (*limit of detection, LOD*) kertoo menetelmän pienimmän mitattavan pitoisuuden, jolla voidaan luotettavasti todeta, sisältääkö näyte tutkittavaa yhdistettä vai ei. Toteamisrajalla analyyttille mitatun vasteen tai määritetyn pitoisuuden tulee kuitenkin olla niin suuri, ettei voida katsoa sen johduvan taustan satunnaisvaihtelusta. Toteamisraja määritetäänkin taustan hajontaa tutkimalla. Mitatuille rinnakkaisille nollanäytteille lasketaan keskiarvo ja keskihajonta. [7, s. 9.]

Toteamisraja käytännössä määritetään pitoisuudeksi, joka on yhtä suuri kuin nollanäytteen keskimääräinen arvo lisättynä kolme kertaa nollanäytteen keskihajonnalla:

$$\text{toteamisraja} = \bar{x}_B + 3 \cdot s_B \quad (2)$$

missä,  $\bar{x}_B$  = nollanäytteen keskimääräinen arvo

$s$  = nollanäytteen keskihajonta.

Keskiarvo ja keskihajonta tulee laskea riittävän monesta nollanäyttemäärityksestä. Voidaan katsoa, että mitä useampi rinnakkaismääritys on suoritettu, sitä luotettavampi arvio toteamisrajalle voidaan antaa. [7, s. 9.]

Jos nollanäyte ei anna mitään signaalia mittalaitteella, voidaan käyttää toteamisrajan määrittämiseksi nollanäytettä, johon on lisätty pieni määrä analysoitavaa yhdistettä. Tällaiselle näytteelle lasketaan keskihajonta ja keskiarvo samalla tavalla kuten nollanäytteellekin. [7, s. 10 - 11.]

Määrittäysraja (*limit of quantation, LOQ*) kertoo menetelmälle pienimmän analysoitavan aineen pitoisuuden, joka voidaan määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella. Määrittäysraja voidaan laskea samasta nollanäytteille mitatuista keskiarvosta ja keskihajonnasta kuin toteamisrajakin. Määrittäysrajaa varten tulee valita sopiva kerroin,  $k$  yhtälöön:

$$\text{määrittäysraja} = \bar{x}_B + k \cdot s_B \quad (3)$$

missä,  $\bar{x}_B$  = nollanäytteiden keskimääräinen arvo

$s_B$  = nollanäytteiden keskihajonta.

Kertoimena  $k$  käytetään yleensä arvoa, joka sijoittuu välille 6–14. Arvo valitaan siten, että se sopii menetelmältä vaadittavaan tarkkuuteen. Määrittäysraja tulee aina asettaa siten, että toteamisrajan ja määrittäysrajan väliin jää pieni harmaa alue, jolla analyysi voidaan luotettavasti todeta, mutta analyysin määrän toteaminen sisältää tällä alueella huomattavan epävarmuustekijän. [1, s. 30; 7, s. 11.]

### 5.3 Lineaarisuus ja mittausalue

Validoitavan menetelmän mittausalue voidaan määrittää tutkimalla sarjanäytteitä, joissa analysoitavaa yhdistettä on eri määriä. Mittauksista saatujen tulosten perusteella määritetään se pitoisuusalue, jolla saavutetaan hyväksyttävä tarkkuus ja täsmällisyys. [7, s. 8.]

Menetelmän lineaarisella alueella tarkoitetaan sitä mittausalueen osaa, jolla tutkittavaa analyysiä sisältävän liuoksen mittalaitteelta saatu vaste käyttäytyy lineaarisesti suhteessa näytteen konsentraatioon. Yleensä mittausalue on sama kuin lineaarinen alue, jossa pienimpänä pitoisuutena on menetelmän määrittäysraja. [7, s. 8.]



Menetelmän lineaarinen alue voidaan määrittää useilla mittauksilla standardeista tai standardinlisäysnäytteistä, joissa tutkittavan yhdisteen pitoisuus vaihtelee. Mittaukset tulisi suorittaa vähintään viidellä eri pitoisuudella ja jos mahdollista, suoritetaan kullakin pitoisuudella useita toistoja. Toistojen avulla saadaan luotettavampi arvio. [7, s. 8.]

Lineaarisuuden toteamisen helpottamiseksi piirretään mittaustuloksista kuvaaja, jossa mitattu vaste esitetään konsentraation funktiona. Hyvä työväline kuvaajan piirtämiseksi on taulukkolaskentaohjelma, esimerkiksi Excel. Kuvaajasta nähdään suoraan mahdollinen käyrän kaartuminen. Taulukkolaskentaohjelman toimintoja hyväksikäyttäen saadaan pistejoukkoon sovitetun suoran ns. hyvyyttä kuvaava regressiokerroin,  $R^2$ . Regressiokertoimen oletetaan olevan  $R^2 > 0,999$ , jotta menetelmää voidaan pitää lineaarisena. [7, s. 8.]

#### 5.4 Tarkkuus

Menetelmän tarkkuudella kuvataan analyysituloksen ja tuntemattoman oikean arvon läheisyyttä. Minkä tahansa analyttisen menetelmän ensisijaisena tavoitteena on saavuttaa tuloksissa riittävä tarkkuus. [7, s. 3.]

Tarkkuus ilmaistaan yleensä hajonnan suhteellisena poikkeamana (%) todellisesta tai odotetusta arvosta kaavan 4 mukaisesti. Tarkkuuden määrittämiseksi käytettävissä täytyy olla näyte, jonka oikea pitoisuus tiedetään. Tällainen näyte voi olla jokin kaupallinen referenssinäyte tai näyte, jonka pitoisuus on mitattu jollakin toisella luotettavilla tuloksia tuottavalla menetelmällä. [7, s. 3.]

$$t = \frac{|A_{ref} - A_{lab}|}{\sqrt{U_{ref}^2 + U_{lab}^2}} \quad (4)$$

missä,      A = mitattu tai referenssi tulos

U = mittausepävarmuus.

## 5.5 Täsmällisyys

Menetelmän täsmällisyys kuvaa keskenään riippumattomien mittaustulosten lähekkäisyyttä eli se on tulosten väliseen hajontaan liittyvä käsite. Täsmällisyys kuvaa määrityksen satunnaisvaihtelua. [7, s. 6.]

Menetelmän täsmällisyys määritetään suorittamalla joukko toistokokeita. Kvantitatiivinen arvio täsmällisyydelle saadaan laskemalla mittaustuloksille keskihajonta (kaava 5). Täsmällisyyttä määritettäessä toistokokeet on suoritettava siten, että kaikille rinnakkaismäärittämisille suoritetaan samat analyysivaiheet esikäsittelystä alkaen. [7, s. 6.]

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (5)$$

missä,  $x$  = näytteen pitoisuus

$\bar{x}$  = näytteiden keskimääräinen pitoisuus

$n$  = näytteiden lukumäärä.

## 5.6 Toistettavuus

Toistettavuus on menetelmän täsmällisyyttä kuvaava validointiparametri. Toistettavuutta testataan määrittämällä analyytti toistettavissa olosuhteissa eli samalla menetelmällä, samoilla laitteilla, samassa ympäristössä, samalla henkilökunnalla ja lyhyellä aikavälillä. Menetelmän toistettavuus määritetään useiden rinnakkaismäärittämisavain avulla erilaisista näytteistä eri pitoisuusalueilla. [7, s. 6.]

Toistettavuuskokeet on hyvä suunnitella tehtäväksi useammalla eri tavalla, jotta saadaan selville menetelmän kapasiteetti. Tämän avulla voidaan selvittää esimerkiksi, kuinka monta rinnakkaisnäytettä voidaan yhden päivän aikana tehdä. [7, s. 6.]

Menetelmän toistettavuutta selvittäessä on hyvä suorittaa mittauksia useampana sarjana. Sarjojen sisäinen hajonta on yleensä pienempi kuin sarjojen välinen hajonta. Määritettäessä toistettavuutta ainoastaan yhden sarjan hajonnan perusteella saadaan usein liian optimistinen kuva menetelmästä. [7, s. 6.]

Toistettavuutta kuvaava parametri lasketaan kaavan 6 mukaisesti:

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (6)$$

missä,  $s$  = keskihajonta

$\bar{x}$  = keskiarvo.

### 5.7 Uusittavuus

Menetelmän uusittavuudella tarkoitetaan sitä täsmällisyyttä, joka saavutetaan, kun mittaukset tehdään samasta näytteestä, samalla menetelmällä, eri laboratoriossa, eri laitteiden avulla ja eri henkilöiden toimesta. [7, s. 8.]

Laboratorion sisäinen uusittavuus menetelmälle voidaan tutkia tekemällä analyysi samasta näytteestä eri työntekijän toimesta tai eri laitteistolla. Jos mahdollista, uusittavuutta pitäisi tutkia pitkällä aikavälillä. [7, s. 8.]

### 5.8 Mittausepävarmuus

Jokainen mittaus sisältää joukon epävarmuustekijöitä, jotka voivat olla satunnaisia tai systemaattisia. Mittausepävarmuus kertoo mittaustulosalueen, jonka sisällä oikea arvo tietyllä todennäköisyydellä on. Tuloksen mittausepävarmuus onkin kvantitatiivinen esitys tuloksen laadusta. [7, s. 16.]

Analyysimenetelmää validoitaessa pyritään saamaan kokonaisepävarmuus mahdollisimman pieneksi. Tämä onnistuu minimoimalla systemaattisten virheiden vaikutus kokonaisepävarmuuteen. Systemaattisten virheiden vaikutus pyritään poistamaan kokonaan tai ottamaan huomioon laskennallisesti. Esimerkiksi nestetuikelaskennassa vaimennuksen vaikutus otetaan huomioon laskennallisesti efektiivisyytenä. [7, s. 16.]

## 6 TYÖN TOTEUTUS

Tämän työn tarkoituksena oli kehittää Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratoriolle vanhan akkreditoitun menetelmän tilalle uusi, nopeampi menetelmä radioaktiivisen lyijyn aiheuttaman aktiivisuuden määrittämiseksi. Menetelmässä oli tarkoitus erottaa lyijy näytematriisista ja määrittää siitä johtuva aktiivisuus nestetuikespektrometrilla.

Aiemmin lyijymäärityksessä käytettiin joko menetelmää, joka vaatii kuuden kuukauden sisäänkasvatusajan tai menetelmää, jolla lyijy erotettiin matriisista Sr-selektiivisellä hartsilla. Hartsin valmistaja muutti sen koostumusta, minkä jälkeen hartsin soveltuvuutta lyijyn erottamiseen alettiin epäillä tulosten huonontuessa. Muita syitä uuden hartsin testaukseen ja menetelmän kehitykseen olivat Pb-hartsin edullisemmat käyttökustannukset sekä lämpökaappien ruostumisen aiheuttamat ongelmat, kun lyijyn eluoimiseen käytetty suolahappo haihdutettiin pois.

Radioaktiivinen lyijy on myös kolmanneksi suurin säteilyaltistaja juomavedessä radonin ja poloniumin jälkeen, joten tämänkin takia oli tarpeellista kehittää uusi toimiva menetelmä. Uudella menetelmällä myös saataisiin tulokset jo kuukaudessa toisin kuin vanhalla menetelmällä, jolla analyysin tulosten saaminen venyi useisiin kuukausiin.

Uusi lyijyanalyysimenetelmä Pb-hartsille oli tarkoitus validoida, jotta se saataisiin rutiinikäyttöön laboratorioon sekä laboratorion akkreditoinnin piiriin. Työ tehtiin soveltaen Triskemin strontium- ja lyijyhartsin ohjeita sekä laboratorion aiempaa tietämystä ja kokemusta.

## 6.1 Menetelmän kehitys

Menetelmää kehittäessä ja testatessa suurimmaksi kysymykseksi nousi lyijyn eluoiminen Pb-hartsista. Valmistajan mukaan lyijy eluoituu hartsista pelkällä tislattulla vedellä, joten se otettiin menetelmän kehityksen lähtökohdaksi.

Aluksi oletettiin, että menetelmä toimii kuten vanha Sr-menetelmä ja tehtiin analyysi kaikkine välivaiheineen, kunnes huomattiin, että kylmäkuivauksen jälkeen vedellä eluoitu sakka ei liennut 1 M HNO<sub>3</sub>:een. Tällöin aloitettiin menetelmän testaus karsittuna ja nopeutettuna, jolloin näytteenä oli 15 ml 1 M typpihappoa, johon oli sekoitettu 5 ml Pb-standardiliuosta sekä 100 µl radioaktiivista merkkiainetta. Tämä oli tilavuudeltaan likimain sama kuin mitä näytemääräksi tulisi suoritettaessa kaikki menetelmän välivaiheet.

Vedellä eluoidun sakan liukenemista testattiin eri vahvuisiin typpihappoihin (1 - 6 M), mutta vahvempi liuos vaikutti tuloksiin, koska happo ei saanut liuotettua kaikkea lyijyä kylmäkuivatusta näytteestä sekä tuikeaine ei kestänyt liian vahvoja happoja. Näytteenhän tulee sekoittua homogeenisesti tuikeaineeseen.

Menetelmän testivaiheessa kokeiltiin lyijyn eluomiseksi myös kompleksimuodostajia kuten EDTA-liuosta ja laimeaa (0,1 M) sitruunahappoa. Kummallakin liuksella tosin oli omat ongelmansa, kuten myöhemmin huomattiin.

Ensin kokeiltiin EDTA:n soveltuvuutta lyijyn eluentiksi. Näytteenä käytettiin leimattua testinäytettä ja hartsia huuhdeltiin pesujen jälkeen ensin 10 ml:lla ja sen jälkeen 4 kertaa 5 ml:lla EDTA-liuosta. Talteen otetuista eluenteista tehtiin AAS-näytteet saalismääritystä varten, mutta ei saatu toistettavia tuloksia. Joko näytteet olivat reilusti yli standardisuoran, jolloin ei saatu luotettavaa saalisprosenttia tai sitten näytteet antoivat nollatuloksen. Saalismäärityksen näytteitä ei voitu enää AAS-mittauksen jälkeen laimentaa, sillä näyte voidaan ottaa hartsin läpi valutetusta lyijyfraktiosta vain kerran punnitusten takia. Testistä saatujen epätoistettavien tulosten perusteella hylättiin mahdollisuus käyttää EDTA:a lyijyn eluomiseen Pb-hartsista.

Seuraavaksi kokeiltiin sitruunahapon soveltuvuutta lyijyn eluomiseen. Aluksi selvitettiin kuinka suurella määrällä sitruunahappoa lyijy eluoituu hartsista. Tätä testattiin useilla rinnakkaismäärityksillä ja variaatioilla. Valmistajan ohjeen mukaan lyijyn pitäisi eluoitua 15 ml:ssa sitruunahappoliuosta, josta otetaan nestetuikemittaukseen 7 ml eluenttia, johon lisätään 15 ml Ultima Gold AB -tuokeainetta.

Tämä näytemäärä (7 ml) tuottaa ongelmia mittaukseen, koska mittauslaitteelle ei saada määritettyä optimaalisia mittausolosuhteita (PSA-taso) johdettua suuresta näytemäärästä. PSA-tason määrittämisen perusteella (LIITE 2) alfa- ja beetasäteilyn vuoto olisi yhtä suuri tasolla 71, jolloin vuoto prosentti on kuitenkin yli 5 %. Tavoiteltava vuoto prosentti on pienempi kuin 1 %.

Parempi, mutta ei kuitenkaan riittävä, tulos saatiin jäädyttämällä noin 20 ml:n eluentti ja kylmäkuivattamalla se. Kylmäkuivauksen jälkeen näyte liuotettiin 0,1 M sitruunahappoon. Sakka liukeni ongelmitta. Kahden eri hartsilla (sama eränumero) tehdyn rinnakkaismäärityksen saalisprosentteissa oli kuitenkin suurta eroavaisuutta keskenään ja saalisprosentit vaihtelivat noin 50 % ja yli 90 % välillä.

Seuraavassa testivaiheessa palattiin kehityksen alkulähteille. Uuden Sr-hartsin ongelmana oli se, että lyijy sitoutui tiukemmin hartsiin eikä se vanhan menetelmäohjeen mukaisesti eluoitunut 6 M suolahapolla. Ongelman ilmaannuttua oli muutaman kerran ehditty kokeilemaan 6 M suolahapon sijasta 8-molaarista suolahappoa, jolla lyijy oli eluoitunut hyvin. Päätettiin testata paremmin vahvemman suolahapon soveltuvuutta Sr-hartsille lyijyn eluotumiseksi. Erona lyijyhartsiin Sr-hartsilla lyijyä erotettaessa, eluoitua liuosta ei kylmäkuivata, vaan se haihdutetaan lämpölevyllä kuiviin.

Muun muassa edellä mainituista syistä päädyttiin eluoimaan lyijyfraktio ensin pieneen dekantterilasiin, josta se haihdutettiin lämpölevyllä. Sakka liuotettiin 1 ml:aan 3M HNO<sub>3</sub>:a. Dekantterilasia huuhdeltiin vielä kahteen kertaan 0,5 ml typpihappoa. Sakka liukeni parhaiten, kun näyte oli vielä lämmin.

Lyijyn eluoiminen 8 M HCl:lla Sr-hartsin läpi onnistui hyvin, sillä vertailuvedestä saatiin hyväksyttävät saaliit useammasta rinnakkaisnäytteestä. Myös nestetuikemittarilla saatiin yhtenevät tulokset vertailunäytteen kanssa.

Näiden tulosten perusteella voidaan päätellä, että radioaktiivisen lyijyn isotooppia  $^{210}$  voidaan erottaa radiokemiallisella menetelmällä Sr-hartsin avulla näytematriisistaan ja analysoida nestetuikemittarilla. Saatujen tulosten pohjalta aloitettiin menetelmän validointi.

## 6.2 Laitteisto

Näytteiden aktiivisuuksien mittaamiseen käytettiin Perkin-Elmerin valmistamaa Quantulus 1220 -nestetuikespektrometria (kuva 9). Sillä voidaan mitata erittäin alhaisia aktiivisuuksia. Quantulus 1220 -nestetuikespektrometrilla voidaan mitata pitkiä mittauksia, sillä sen olosuhteet ovat stabiloidut eikä mittauksen aikana tarvitse ottaa huomioon ilmanpainetta.

Jokaiselle laitteelle pitää määrittää oma PSA-taso ja efektiivisyys. Mittaukseen käytetyllä nestetuikespektrometrille (Quantulus 1220, A1) määritettiin PSA-tasoksi 55. Mitatussa PSA-tason määrittävässä spektrissä  $^{210}\text{Pb}$  ja  $^{210}\text{Bi}$  -pulssit sijoittuivat kanaville 100 - 800.



Kuva 9. Quantulus 1220 -nestetuikespektrometri

Menetelmän saalismääritys stabiililla lyijyllä tehtiin Perkin-Elmerin AAnalyst 400 -atomiabsorptiospektrometrilla.

### 6.3 Lyijy-210:n määrittäminen vesinäytteestä strontiumselektiivisellä hartsilla

Analyysi on jaoteltu neljään osaan esikäsittelystä mittaukseen. Muita menetelmälle olennaisia vaiheita ovat näytteen tasapainotus, lyijyn erotus matriisista strontiumselektiivisellä hartsilla, näytteen haihdutus ja liuotus uudelleen eri happoon, 10–18 päivän seisotusjakso vismutin sisäänkasvattamiseksi sekä näytteen aktiivisuuden mittaaminen nestetuikespektrometrilla.

#### 6.3.1 Vesinäytteen valmistus

Vesinäytettä punnitaan sopivan kokoiseen dekantterilasiin. Näytettä olisi hyvä olla 100–1000 g, riippuen onko tiedossa näytteen suuntaa-antava aktiivisuus. Se saadaan selville esimerkiksi vesinäytteillä mitatusta radonpitoisuudesta. Menetelmää kehittäessä näytemääränä käytettiin 500 ml.

Vesinäytteeseen lisätään sisäiseksi standardiksi 5 ml  $1 \text{ mg/ml}$  lyijystandardiliuosta. Lisätyn standardin tarkka määrä on kirjattava ylös, sillä se huomioidaan laskennallisesti saaliin laskemisessa. Saalisprosentti vaikuttaa puolestaan näytteen lopullisen aktiivisuuden laskemiseen. Näytteeseen lisätään vielä 2 ml  $10 \text{ mg/ml}$  Fe-kantajaliuosta, joka on tehty 1 M typpihappoon.

Näytteen annetaan tasapainottua muutaman tunnin ajan sekoittaen magneettisekoittajalla. Parasta olisi jos tasapainottuminen kestäisi yön yli, mutta kantajan ja standardin ollessa samassa kemiallisessa olomuodossa on oletettavaa, että tasapainottuminen tapahtuu jo 2–3 tunnissa.

Tasapainottumisen jälkeen tarkistetaan näytteen pH, jonka tulisi olla noin 1. Näytteeseen lisätään 1 ml vetyperoksidia, jotta raudan oikea hapetustila varmistuu (Fe(III)).

Näytettä kuumennetaan levyllä lähes kiehuvaan samanaikaisesti magneetilla sekoittaen noin 20 minuutin ajan, jotta vetyperoksidi poistuisi kokonaan näytteestä. Keittämisen aikana näytteen pitäisi muuttua kellertäväksi.



Keittämisen jälkeen lisätään vähän kerrallaan väkevää  $\text{NH}_4\text{OH}$ :ta, kunnes näytteeseen alkaa muodostua hienoinen rautahydroksidisakka ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Lisätään ammoniumhydroksidia hiukan ylimäärin, jotta varmistetaan kunnan saostuma. Näytettä on hyvä hiukan sekoittaa samalla. Lisäyksen jälkeen näytteen pH tulisi olla yli 8. Ammoniakin lisäyksen jälkeen annetaan näytteen olla lämpimällä levyllä vielä 30 minuutin ajan.

Näyte jäädytetään huoneenlämpöiseksi. Suositeltavaa olisi antaa näytteen jäähtyä ainakin muutaman tunnin tai jopa yön yli. Jäähdytyksen apuna voi hyvin käyttää jäitä tai kylmävesihaudetta, jolloin jäähtyminen nopeutuu ja analyysi pääsee jatkumaan.

Jäähtyneestä näytteestä imetään suurin osa nesteestä imupulloon ja siirretään pohjalle laskeutunut sakka sekä loppu neste käänteisosmoosivettä hyväksi käyttäen lasiseen sentrifugiputkeen. Fuugataan sakka pohjalle 10 minuutin ajan 3000 rpm, jonka jälkeen imetään jälleen ylitte pois. Rautahydroksidisakka liuotetaan 10 ml:aan 1M  $\text{HNO}_3$ :a, jolloin liuos muuttuu vahvasti ruosteen punaiseksi. Annetaan näytteen seisoa yön yli, jotta liuoksesta tulee väritön.

Jokaista näytettä kohden punnitaan valmiiksi kaksi huuhdeltua muovista (polyetyleni) 22 ml:n nestetuikepulloa. Toinen pullon on nestetuikemittaus ja toinen AAS-mittaus varten. Pullojen punnitustulokset on kirjattava muistiin.

### 6.3.2 Lyijyn erotus

Ekstraktiokromatografiputkeen laitetaan 3 ml Triskemin strontiumselektiivistä hartsia. Ennen analyysin aloittamista hartsin pH muutetaan happamaksi valuttamalla hartsin läpi 15 ml 1 M typpihappoa. Hartsin olosuhteiden muuttamisen jälkeen syötetään näyte hartsipylvääseen. Näyteliuos valuteaan hartsin läpi.

Sentrifugiputkea huuhdellaan 15 ml:ssa 1 M typpihappoa, minkä jälkeen sekin valutetaan hartsipylvään läpi. Tällä pesutoimenpiteellä hartsista irtoavat lyijymääritystä häiritsevät rauta (Fe) ja vismutti (Bi). Fraktiot hylätään, mutta kirjataan ylös ajankohta, kun raudan ja vismutin pesuliuos on täysin eluoinut. Tätä aikaa käytetään  $^{210}\text{Bi}$  sisäänkasvun laskuissa. Hartsia pestään vielä 20 ml:lla 0,1 M  $\text{HNO}_3$ . Hylätään fraktiot. Lyijy eluoidaan hartsista 15 ml:aan 8 M suolahappoa pieneen lasiseen dekantterilasiin.

### 6.3.3 Lyijynäytteen valmistus

Eluointiliuos haihdutetaan kuiviin pienellä teholla lämpölevyllä vetokaapissa. Hapon haihduttua liuotetaan sakka 1 ml:aan 3 M typpihappoa. Neste kaadetaan punnittuun tuikepulloon ja huuhdellaan vielä dekantterilasia kahdesti 0,5 ml:llä 3 M  $\text{HNO}_3$ :a. Nestetuikepullo, johon lyijyfraktio siirrettiin, punnitaan.

Punnitusta lyijyfraktiosta otetaan 200  $\mu\text{l}$  saalismääritykseen atomiabsorptiospektrometriä varten myös ennalta punnittuun tyhjään nestetuikepulloon. Lyijyfraktion sisältämä pullo sekä AAS-mittaukseen menevä pullo punnitaan uudestaan.

Lyijyfraktion sisältämään pulloon lisätään 20 ml nestetuikeainetta. AAS-fraktiota laimennetaan 20 ml:lla 1 M typpihappoa. Punnitaan pullo jälleen. Kaikki punnitustulokset kirjataan ylös seurantalomakkeeseen tai laboratoripäiväkirjaan.

Haihdutettua ja jälleen liuotettua näytettä seisotetaan nestetuikeaineen kanssa 10–18 päivän ajan vismutin sisäänkasvattamiseksi. Seisotuksen jälkeen vismuttia hajoaa ja syntyy yhtä paljon. Tänä aikana  $^{210}\text{Pb}$  ei ole vielä hajonnut sen pitkän puoliintumisajan takia ( $T_{1/2} = 22$  vuotta).

Seisotus on tarpeen, jotta nestetuike-spektrometrillä mitattaessa saataisiin mahdollisimman paljon pulseja detektorille. Liuos voidaan mitata tarvittaessa aiemminkin, sillä näytteen aktiivisuutta laskettaessa (kaava 1) huomioidaan laskennallisesti efektiivisyys eli aika näytteen eluoinnista näytteen mittaamiseen.

#### 6.3.4 Nestetuikemittaus

Nestetuikepullot, joissa näytteitä on seisotettu, pyyhitään ulkopuolelta etanolilla kastellulla nukkaamattomalla paperilla. Tällä menettelyllä suojataan mittalaitetta kontaminaatioilta.

Nestetuikespektrometrilta valitaan oikea protokolla, johon on menetelmälle määritetty sopivat asetukset, kuten optimaalinen PSA-taso alfa- ja beetasäteilyn samanaikaiseen määrittämiseen sekä oikeat kanavaikkunat.

### 6.4 Validointi

Kehitetylle menetelmälle radioaktiivisen lyijyn määrittämiseksi valittiin seuraavat validointiparametrit:

- spesifisyys
- lineaarisuus ja mittausalue
- toteamis- ja määrittäysraja
- toistettavuus
- tarkkuus
- täsmällisyys
- uusittavuus
- mittausepävarmuus.

Validointia varten tehtiin 19 kpl rinnakkaismäärittystä vedestä, jonka aktiivisuus tiedettiin olevan  $0,79 \text{ Bq/kg}$  (LIITE 3). Nollanäytteitä tehtiin 18 kpl käänteisosmoosivedestä. Validoinnin tuloksia on käsitelty tarkemmin seuraavassa luvussa.

## 7 TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

Taulukossa 1 on esitetty vertailuvesien mittaustulokset. Saalis- eli saanto-prosenttia varten on stabiilin lyijyn pitoisuus ( $^{mB}/_{ml}$ ) mitattu Perkin-Elmerin atomiabsorptiospektrometrilla. Taulukon seuraavassa sarakkeessa on näytteen nettopulssit minuutissa (CPM). Nettopulssit on saatu vähentämällä näytteen kokonaispulssimäärästä taustan osuus. Pulssien määrä on saatu mittalaitteelta. Kaavan 7 avulla on laskettu taulukon viimeisen sarakkeen aktiivisuus, jonka yksikkönä on becquerelia kiloa kohden ( $^{Bq}/_{kg}$ ). Taulukkoon on laskettu myös tulosten keskiarvo ja keskihajonta.

**Taulukko 1. Vertailuvesien mittaustulokset**

<b>Vertailuvedet</b>			
<b>Näyte</b>	<b>Saalis%</b>	<b>CPM (netto)</b>	<b>A<sub>Pb</sub> (<math>^{Bq}/_{kg}</math>)</b>
M64	91,4	34,9	0,79
M65	77,0	22,9	0,78
M66	84,6	28,2	0,76
M67	78,5	25,8	0,78
M68	98,1	36,0	0,75
M69	93,5	30,7	0,77
M70	90,6	31,3	0,76
M71	95,0	37,0	0,80
M73	83,0	25,6	0,74
M74	86,5	22,5	0,78
M75	86,6	16,7	0,77
M76	84,8	10,7	0,76
M82	96,5	24,3	0,72
M83	92,1	17,2	0,73
M84	93,8	11,5	0,71
M85	99,5	25,6	0,72
M86	102,0	18,8	0,70
M87	98,1	18,3	0,70
M88	93,8	12,7	0,68
<b>Odotusarvo</b>	-	-	<b>0,79</b>
<b>Keskiarvo</b>	90,811	23,721	0,7474
<b>Keskihajonta</b>	7,065	8,090	0,0346

$$A_{Pb} = \frac{\left(\frac{cpm_{brutto} - cpm_{netto}}{m_{mit.näyte}}\right) \cdot (m_{mit.näyte} + m_{AAS})}{saalis \cdot V \cdot 60 \cdot \left(\varepsilon + \varepsilon_{Bi} \cdot \left(1 - e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}(Bi)} t_1}\right)\right)} \cdot 2^{\left(\frac{t_2}{T_{1/2}Pb}\right)} \quad (7)$$

- missä,  $A_{Pb}$  = lyijyn aktiivisuus  
 $m_{mit.näyte}$  = mitatun näytteen massa  
 $m_{AAS}$  = AAS-määritykseen menneen näytteen massa  
saalis = AAS-määrityksen saalis  
 $V$  = näytteen paino (kg)  
 $\varepsilon_{Pb}$  = lyijy-210 efektiivisyys  
 $\varepsilon_{Bi}$  = vismutti-210 efektiivisyys  
 $1 - e^{-\ln 2 / T_{1/2}(Bi)}$  = vismutin sisäänkasvukerroin eluoinnin ja mittauksen välillä  
 $t_1$  = aika lyijyn eluoinnin ja mittauksen välillä  
 $t_2$  = aika lyijyn näytteenoton ja mittauksen välillä

Kaavassa 7 esiintyvä lukuarvo 60 on muuntokerroin, jonka avulla voidaan muuttaa mitatut pulssit becquereleiksi. Kaavan yksikkönä voi käyttää joko  $Bq/kg$  tai  $Bq/l$ . Kaavassa 7 tarvittavat puoliintumisajat ovat  $^{210}Pb$ :lle 22 vuotta ja  $^{210}Bi$ :lle 5 vuorokautta, kuten liitteestä 1 nähdään.

Vertailuvesien mittaustulosten perusteella on laskettu toistettavuus, tarkkuus, täsmällisyys ja mittausepävarmuus. Kun puhutaan näin pienistä aktiivisuuksista (alle  $1 Bq/kg$ ), vaikuttavat pienetkin desimaalin muutokset lopputulokseen. Tämän takia laskut on laskettu useamman desimaalin tarkkuudella kuin taulukossa on esitetty.

Seuraavaan taulukkoon on listattu nollanäytteiden mittaustulokset. Sarakkeet ovat samat kuin yllä olevassa vertailunäytteiden mittaustuloksien taulukossa. Aktiivisuus on myös laskettu kaavan 7 avulla. Tuloksista on laskettu taulukkoon myös keskiarvo ja keskihajonta.

**Taulukko 2. Nollanäytteiden mittaustulokset**

<b>Nollanäytteet</b>			
<b>Näyte</b>	<b>Saalis%</b>	<b>CPM</b>	<b>A<sub>Pb</sub> (Bq/kg)</b>
M89	98,20	0,18	0,0047
M90	99,10	0,08	0,0020
M91	96,60	-0,06	-0,0015
M92	100,1	0,27	0,0066
M94	103,8	0,26	0,0062
M95	99,00	0,28	0,0070
M96	100,4	-0,01	-0,0002
M97	92,50	0,10	0,0028
M98	94,80	0,17	0,0046
M99	98,70	0,06	0,0015
M100	99,90	0,16	0,0041
M102	74,00	0,07	0,0026
M103	88,90	-0,09	-0,0027
M104	87,90	0,15	0,0044
M105	86,20	-0,08	-0,0024
M106	87,90	0,11	0,0036
M107	87,00	0,12	0,0037
M108	88,10	0,14	0,0045
<b>Keskiarvo</b>	93,51	0,106	0,0029
<b>Keskihajonta</b>	7,48	0,112	0,0029

Nollanäytteiden mittaustulosten avulla on laskettu menetelmän toteamis- ja määritysraja. Myös nollanäytteistä on laskettu tarkemmat tulokset kuin taulukossa on esitetty, samasta syystä kuin vertailunäytteidenkin kohdalla.

### 7.1 Spesifisyys

Laboratorion aiemman käytön ja testien perusteella tiedetään, että menetelmä on spesifinen lyijylle. Pieniä määriä radiumia (<sup>228</sup>Ra ja <sup>226</sup>Ra) pidättyy hartsiin, jotka poistetaan hartsin pesuvaiheessa BaCl<sub>2</sub> -liuoksella.

## 7.2 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamis- ja määrittäysrajan laskemiseksi mitattiin joukko toistokokeita käänteisosmoosivedestä. Toteamisraja laskettiin kaavan 2 ja määrittäysraja kaavan 3 avulla. Yksiköt ovat molemmissa  $\text{Bq}/\text{kg}$ .

$$\begin{aligned} \textit{Toteamisraja} &= \bar{x}_B + 3 \cdot s_B \\ &= 0,0028611 + 3 \cdot 0,0029322 = 0,011658 \approx \underline{0,012 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}} \end{aligned}$$

Menetelmän toteamisrajaksi saatiin  $0,012 \text{ Bq}/\text{kg}$  eli näytteessä pitää olla aktiivisuutta vähintään  $0,01$  becquerelia kiloa kohden, jotta voidaan luotettavasti todeta lyijyä olevan näytteessä.

$$\begin{aligned} \textit{Määrittäysraja} &= \bar{x}_B + 10 \cdot S_B \\ &= 0,0028611 + 10 \cdot 0,0029322 = 0,032183 \approx \underline{0,032 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}} \end{aligned}$$

Menetelmän määrittäysrajaksi saatiin  $0,032 \text{ Bq}/\text{kg}$ . Toisin sanoen, jotta voidaan ilmoittaa luotettavasti radioaktiivisesta lyijystä johtuvan aktiivisuuden määrä, näytteen aktiivisuus tulee olla vähintään  $0,03$  becquerelia kiloa kohden.

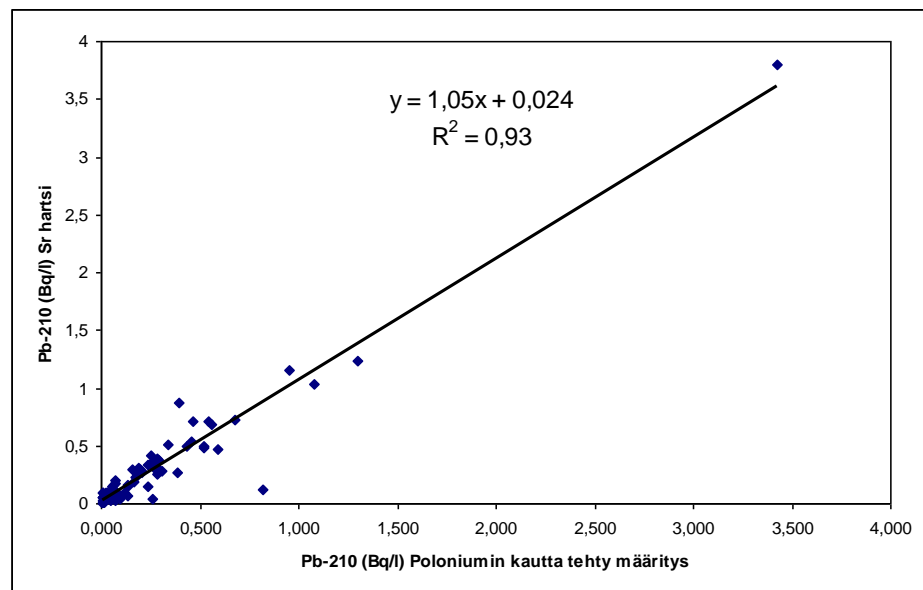
## 7.3 Lineaarisuus ja mittausalue

Menetelmän soveltuvuutta on aiemmin tutkittu analysoimalla 79 porakaivo-veden lyijypitoisuudet Sr-hartsimenetelmällä ja akkreditoidulla poloniumin spontaaniin saostamiseen pohjautuvalla menetelmällä. Määritykset tehtiin vuosina 1999 - 2003. Tuloksia voidaan käyttää tässä opinnäytetyössä lineaarisuuden ja mittausalueen tutkimiseen.

Kahden menetelmän vertailussa korrelaatiokertoimen  $R^2$  katsotaan olevan hyväksyttävällä tasolla, kun  $R^2 \geq 0,90$ . Jos menetelmän lineaarisuutta tutkittaisiin standardisuoran avulla, korrelaatiokertoimen tulee olla suurempi kuin  $0,999$ .

Tulosten mukaan korrelaatio menetelmien välillä on hyvä (kuva 10),  $R^2 = 0,93$ . Muutamit poikkeavat havainnot johtuvat todennäköisesti hiukkasiin ja muihin epäpuhtauksiin kiinnittyneestä lyijystä. Poloniumin spontaanin saostuksen kautta määritetyt tulokset on korjattu korjauskertoimella (0,735). [16.]

Mitattujen näytteiden lyijyaktiivisuudet ovat usein pieniä, alle  $0,5 \text{ Bq/kg}$ , kuten kuvasta 10 nähdään. Tarkimmillaan menetelmä on pienillä pitoisuuksilla, mutta se toimii riittävän tarkasti myös suuremmilla aktiivisuuspitoisuuksilla.



Kuva 10. Lyijypitoisuus porakaivovesissä kahdella eri menetelmällä määritettynä

#### 7.4 Tarkkuus

Menetelmän tarkkuutta arvioidaan suhteellisena poikkeamana oikeasta tai odotetusta arvosta. Kaavaa 4 käytetään tarkkuuden arviointiin:

$$t = \frac{|A_{ref} - A_{lab}|}{\sqrt{U_{ref}^2 + U_{lab}^2}}$$

missä,  $A$  = mitattu tai referenssi tulos

$U$  = mittausepävarmuus.



Mitä pienempi tulos saadaan, sitä tarkempi menetelmä on, mutta riittävä tarkkuus saavutetaan, kun  $t \leq 1$ . Vertailunäytteiden odotusarvo oli  $0,79 \text{ Bq/kg}$ . Taulukon 3 arvotkin ovat yksikössä  $\text{Bq/kg}$ .

**Taulukko 3. Menetelmän tarkkuus**

ref. arvo	0,79	±	0,12		
<b>Näyte</b>	<b>A</b>	±	<b>epävarmuus</b>	<b>t</b>	
M64	0,79	±	0,07	0,00	
M65	0,78	±	0,07	0,07	
M66	0,76	±	0,07	0,22	
M67	0,78	±	0,07	0,07	
M68	0,75	±	0,07	0,29	
M69	0,77	±	0,07	0,14	
M70	0,76	±	0,07	0,22	
M71	0,80	±	0,07	0,07	
M73	0,74	±	0,07	0,36	
M74	0,78	±	0,07	0,07	
M75	0,77	±	0,07	0,14	
M76	0,76	±	0,07	0,22	
M82	0,72	±	0,07	0,50	
M83	0,73	±	0,07	0,43	
M84	0,71	±	0,07	0,58	
M85	0,72	±	0,07	0,50	
M86	0,70	±	0,07	0,65	
M87	0,70	±	0,07	0,65	
M88	0,68	±	0,07	0,79	
				keskiarvo	0,31
				keskihajonta	0,24
				mediaani	0,22

Taulukkoon 3 on merkitty jokaiselle vertailuvesinäytteelle sen aktiivisuus ja laskettu sille tarkkuus. Referenssiarvon aktiivisuuden mittausepävarmuudeksi arvioitiin 15 %. Näytteiden arvioitu mittausepävarmuus on laskettu  $t_{0,05} \cdot s = 2,093 \cdot 0,035 = 0,073 \approx 0,07$ . Arvo  $t_{0,05} = 2,093$  on saatu Studentin  $t$ -testin taulukosta. Keskihajontana on käytetty varsinaisten mittaus-tulosten keskihajontaa,  $s = 0,035$ .

Menetelmä on riittävän tarkka, tarkastelipa tuloksia jokaisen näytteen kohdalta erikseen tai vain keskiarvoa. Kaikkien näytteiden tarkkuutta kuvaava lukuarvo on pienempi tai yhtä suuri kuin 1. Näiden tulosten pohjalta menetelmää voidaan pitää riittävän tarkkana radioaktiivisen lyijyn määrittämiseen.

### 7.5 Täsmällisyys

Täsmällisyyden määrittämiseksi suoritettiin joukko rinnakkaismäärittäksiä tunnetusta vertailuvedestä. Mittaustuloksista lasketaan keskihajonta,  $s$ , kaavan 5 mukaisesti. Muuttujan  $x$  arvot saadaan taulukosta 1.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{19} (x_i - 0,7474)^2}{20-1}} = 0,0346$$

Menetelmä on sitä täsmällisempi mitä pienempi keskihajonta saadaan menetelmälle laskettua. Kehitetyllä menetelmällä saatujen mittaustulosten keskihajonta on 0,04, joka on riittävä tulos. Tästä voidaan todeta, että menetelmä on täsmällinen.

### 7.6 Toistettavuus

Menetelmän sisäistä toistettavuutta arvioitiin rinnakkaismäärittysten avulla, mittaustulosten keskiarvon ja keskihajonnan kautta. Se ilmoitetaan prosentteina keskiarvosta, ns. suhteellisena keskihajontana (RSD %) kaavan 5 mukaisesti.

$$RSD\% = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{0,034616}{0,747368} \cdot 100\% = 4,63172 \approx \underline{\underline{4,63\%}}$$

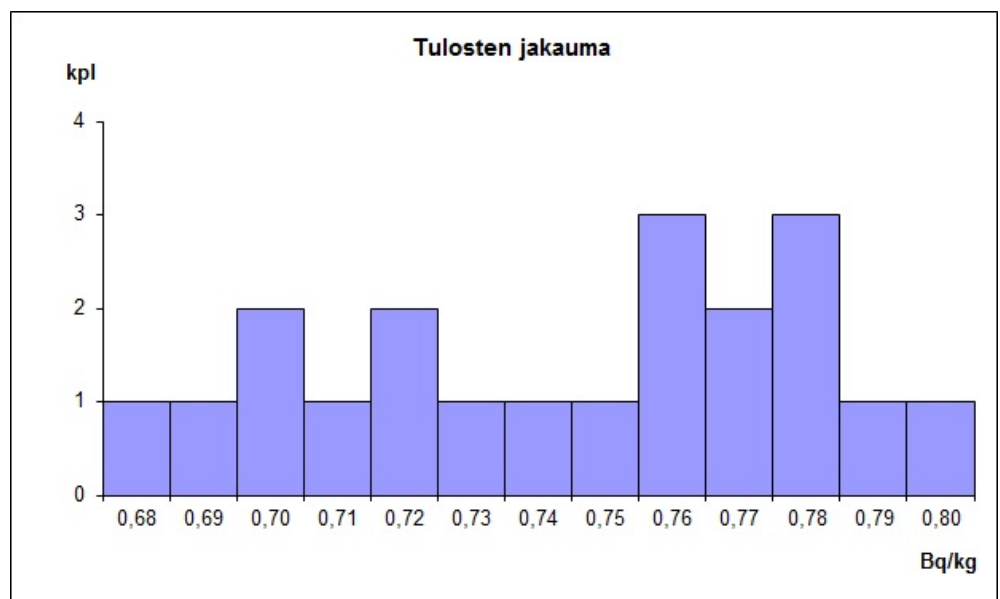
Mitä pienempi suhteellinen keskihajonta on, sitä toistettavampi menetelmä on. Menetelmän suhteelliseksi keskihajonnaksi saatiin likimain 5 %, joka on lyijyanalyysille hyvä tulos. Menetelmää voidaan pitää tuloksen perusteella toistettavana.

## 7.7 Uusittavuus

Uusittavuutta vertailtiin eri käyttäjien ja eri laitteiden välillä. Analyysiä suorittivat S. Blomberg (SBI) ja T. Heikkinen (The). Mittalaitteena on ollut pääasiassa Säteilyturvakeskuksen Quantulus 1220 A1 -nestetuikespektrometri, mutta osa näytteistä mitattiin vertailun vuoksi myös Quantulus 1220 A2 -nestetuikespektrometrilla.

Normaalijakautuneessa tulosjoukossa, keskiarvon ympärille olisi kerääntynyt suurin osa otoksen tuloksista. Mitä kauemmaksi normaalijakautuneessa tulosjakaumassa mennään keskiarvosta, sitä pienempi olisi kyseisten tulosten lukumäärä.

Jos tulokset ovat normaalijakautuneita, tutkitaan keskiarvojen välistä tilastollista eroa useimmiten Studentin  $t$ -testin avulla. Tässä tapauksessa mittaukset eivät jakaudu normaalijakauman mukaisesti kuten kuvasta 11 nähdään, joten Studentin  $t$ -testiä ei voida käyttää uusittavuuden määrittämiseksi.



Kuva 11. Mittaustulosten jakauma

Koska tässä validoinnissa tulokset eivät olleet normaalijakautuneita, käytettiin tulosten vertailuun Mann-Whitneyn U-testiä, joka tunnetaan myös nimillä Mann-Whitney-Wilcoxon, MWW ja Wilcoxonin rankkisummatesti. Testissä ei niinkään ole merkitystä tulosten arvoluville vaan testattavien otosten tulosten suuruusjärjestyksellä.

U-testin nollahypoteesi ( $H_0$ ) on, ettei eri tekijöiden tulosten keskiarvoissa ole merkittävää tilastollista eroa. Vastahypoteesiksi asetettiin, että tulosten keskiarvoissa on merkittävää tilastollista eroa. Testi on kaksisuuntainen. Seuraavassa on esitetty hypoteesit matemaattisesti:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Taulukossa 4 on esitetty eri käyttäjien mittaustulokset ja niiden keskihajonnat sekä keskiarvot sekä mittausten lukumäärä. Mittaustulokset ovat aktiivisuuksia ja yksikkönä on käytetty  $^{Bq}/_{kg}$ .

**Taulukko 4. Kahden eri käyttäjän analyysin mittaustulokset ( $^{Bq}/_{kg}$ )**

	<b>SBI</b>	<b>THE</b>
	<b>0,75</b>	0,68
	<b>0,76</b>	0,70
	<b>0,76</b>	0,70
	<b>0,77</b>	0,71
	<b>0,78</b>	0,72
	<b>0,78</b>	0,72
	<b>0,79</b>	0,73
	<b>0,80</b>	0,74
		0,76
		0,77
		0,78
<b>Keskiarvo</b>	0,77	0,73
<b>Keskihajonta</b>	0,01685	0,030096
<b>n</b>	8	11
<b>n-1</b>	7	10

U-testissä käyttäjien mittaustulokset järjestetään numerojärjestykseen pienimmästä suurimpaan kuten taulukossa 5. Mittaustulokset, jotka ovat lihavoitu ja kursivoitu, ovat analyysin tekijän SBI ja loput ovat analyysin tekijän THe.

**Taulukko 5. U-testin vertailtavat tekijöiden väliset tulokset numerojärjestyksessä pienimmästä suurimpaan**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bq/kg	0,68	0,70	0,70	0,71	0,72	0,72	0,73	0,74	<b>0,75</b>	<b>0,76</b>
#	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Bq/kg	<b>0,76</b>	0,76	<b>0,77</b>	0,77	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	0,78	<b>0,79</b>	<b>0,80</b>	

Koska Mann-Whitneyn U-testissä on enemmänkin kyse tulosten keskinäisestä suuruusjärjestyksestä, lasketaan mittaustulosten järjestysluvut yhteen,  $R$ . Sen jälkeen voidaan laskea menetelmälle U-testin arvo kummankin mittajan tuloksista kaavan 8 avulla. Lasketuista testisuureista pienempää verrataan U-testitaulukon kriittiseen lukuarvoon (LIITE 4).

$$U_i = R_i - \frac{n_i \cdot (n_i + 1)}{2} \quad (8)$$

missä,  $R_i$  = järjestyslukujen summa

$n_i$  = mittausten lukumäärä.

Tulosten mukaisesti R-arvoiksi saatiin 111 (SBI) ja 91 (The), joten U-testisuureiksi analyysin tekijöille saatiin:

$$U_{SBI} = R_{SBI} - \frac{n_{SBI} \cdot (n_{SBI} + 1)}{2} = 111 - \frac{8 \cdot (8 + 1)}{2} = 75$$

$$U_{THE} = R_{THE} - \frac{n_{THE} \cdot (n_{THE} + 1)}{2} = 91 - \frac{11 \cdot (11 + 1)}{2} = 25$$

Koska  $U_{THE} < U_{SBI}$  valitaan vertailuun kriittistä arvoa vastaan  $U_{THE}$ . Jos kriittinen arvo on ( $U_{crit}$ ) suurempi tai yhtä suuri kuin pienin testattavista U-testin arvoista, hylätään nollahypoteesi.

Liitteen 4 taulukosta nähdään, että U-testin kriittinen arvo on 23 pisteessä  $U(8,11)$ . Tällöin  $U_{crit} \leq U_{THE}$  eli nollahypoteesi on tosi. Eri käyttäjien välisissä tuloksissa ei ole tilastollisesti merkittävää eroa.

Koska kriittinen arvo on lähellä pienintä U:n arvoa, kannattaa mittaustuloksia seurata laboratoriossa pidemmällä aika välillä. Jos mittauksia tulee enemmän, saattaa tulosjakauma noudattaa paremmin normaalijakaumaa, jolloin voidaan suorittaa testaus esimerkiksi voimakkaammalla Studentin *t*-testillä.

Uusittavuutta testattiin myös eri laitteiden välillä. Pääasiallisesti mittalaitteena käytettiin Säteilyturvakeskuksen Quantulus 1220 A1 -mittalaitetta, mutta osa näytteistä mitattiin myös Quantulus 1220 A2 -laitteella.

Koska tulokset eivät tässäkään olleet normaalijakautuneita, testaus tehtiin Mann-Whitneyn U-testillä. Quantulus 1220 A1-mittalaitteella saadut tulokset on esitetty taulukossa 1 (s. 37) ja Quantulus 1220 A2 -laitteen mittaustulokset on esitetty taulukossa 6.

**Taulukko 6. Quantulus 1220 A2 -nestetuikespektrometrin mittaustulokset vertailuesinäytteistä**

<b>Quantulus A2</b>			
<b>Vertailuvedet</b>			
<b>Näyte</b>	<b>Saalis%</b>	<b>CPM (netto)</b>	<b>A<sub>Pb</sub> (Bq/kg)</b>
M64	91,4	35,8	0,77
M65	77,0	24,6	0,80
M66	84,6	30,4	0,77
M67	78,5	28,8	0,83
M68	98,1	39,8	0,79
M69	93,5	32,9	0,78
M70	90,6	33,4	0,77
M71	95,0	38,2	0,78
M73	83,0	27,6	0,75
M74	86,5	23,4	0,76
M75	86,6	17,9	0,77
M76	84,8	12,4	0,82
<b>Odotusarvo</b>	-	-	<b>0,79</b>
<b>Keskiarvo</b>	87,467	28,767	0,7825
<b>Mediaani</b>	86,550	29,600	0,7750
<b>Keskihajonta</b>	6,456	8,174	0,0238

Hypoteesiasettelu on samanlainen kuin käyttäjien välisessä vertailussa eli testataan onko laitteiden välisten tulosten keskiarvoissa tilastollisesti merkittävää eroa.

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2$$

Molempien laitteiden mittaustulokset järjestettiin suuruusjärjestykseen pienimmästä suurimpaan. Lukujen keskinäinen järjestys on esitetty taulukossa 7. Tummennetut ja kursivoidut luvut ovat A2-laitteen mittaustuloksia ja loput ovat A1-laitteen tuloksia.

**Taulukko 7. U-testin vertailtavat laitteiden väliset tulokset numerojärjestyksessä pienimmästä suurimpaan**

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>Bq/kg</b>	0,68	0,70	0,70	0,71	0,72	0,73	0,74	0,75	<b>0,75</b>	0,76
#	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<b>Bq/kg</b>	0,76	0,76	<b>0,76</b>	0,77	0,77	<b>0,77</b>	<b>0,77</b>	<b>0,77</b>	<b>0,77</b>	0,78
#	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
<b>Bq/kg</b>	0,78	0,78	<b>0,78</b>	<b>0,78</b>	<b>0,79</b>	0,79	0,80	<b>0,80</b>	<b>0,82</b>	<b>0,83</b>

Laskettiin kummankin laitteen tuloksille järjestyslukujen:  $R_{A1} = 214$  ja  $R_{A2} = 251$ . Näiden avulla saadaan laskettua kummallekin laitteelle U-testisuureet kaavalla 8.

$$U_{A1} = R_{A1} - \frac{n_{A1} \cdot (n_{A1} + 1)}{2} = 233 - \frac{19 \cdot (19 + 1)}{2} = 24$$

$$U_{A2} = R_{A2} - \frac{n_{A2} \cdot (n_{A2} + 1)}{2} = 263 - \frac{12 \cdot (12 + 1)}{2} = 173$$

Koska testisuureista  $U_{A1}$  on pienempi kuin  $U_{A2}$ , valitaan se tarkasteluun U-testin kriittistä arvoa vastaan. Testin kriittinen arvo pisteessä  $U(12,19) = 65$ , joka on suurempi kuin pienin testisuure  $U_{A1}$ . Nollahypoteesi on hylättävä paikkaansa pitämättömänä.

Testin mukaan eri laitteiden välillä on tilastollisesti merkittävä ero. Syitä tähän todennäköisesti ovat muun muassa laitteiden erilaiset kalibroinnit, jotka vaikuttavat tuloksiin. Tätäkin on syytä seurata jatkossa pidemmällä aikavälillä, kun menetelmän on laboratoriossa rutiinikäytössä. Molemmat laitteet ovat kuitenkin tarkkoja, täsmällisiä ja tulokset ovat toistettavia, kuten liitteestä 5 nähdään.

## 7.8 Mittausepävarmuus

Menetelmän mittausepävarmuus ilmoittaa testaustulokseen liittyvän arvion, joka ilmoittaa rajat, joiden välissä todellisen arvon voidaan tässä tapauksessa 95 %:n todennäköisyydellä katsoa olevan.

$$\bar{x} \pm t_{0,05} \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} = 0,747 \pm 2,093 \cdot \frac{0,034616}{\sqrt{19}} = \underline{0,747 \pm 0,017 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}}$$

Edellä mittausepävarmuuden mukaan siis voidaan katsoa tulosten olevan 95 %:n todennäköisyydellä  $0,73 \leq \bar{x} \leq 0,77 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}$ , kun keskiarvo on  $0,75 \frac{\text{Bq}}{\text{kg}}$ .

Yllä laskettu epävarmuus antaa ainoastaan tässä opinnäytetyössä esitetyille tuloksille epävarmuusarvion, eikä siinä huomioida muun muassa laitteiden, punnitusten ja kalibrointien aiheuttamaa epävarmuutta.

Lyijyanalyysin tuloksen koko epävarmuutta arvioidaan käyttämällä samaa epävarmuusarviota, jota käytetään Säteilyturvakeskuksessa TKO:lla tritiumin ja strontiumin epävarmuusarviointeihin, kun mittalaitteena käytetään neste-tuikespektrometria. Laskukaavat epävarmuusarvioihin on esitetty standardeissa ISO-DIS 9698.

Taulukkoon 8 on merkitty lyijyn määrittämiseen liittyviä lukuja ja niiden epävarmuuksia, joiden perusteella on voitu laskea mittaustulosten standardipoikkeama ja laajennettu epävarmuus. Taulukon luvut on saatu mittalaitteelta mittaustuloksina (pulssit) tai laitteen asetuksista (esimerkiksi mittaajat) tai luvut ovat olleet tiedossa (esimerkiksi kalibroinnissa käytetyn referenssin aktiivisuus).



**Taulukko 8. Menetelmän standardipoikkeaman ja laajennetun epävarmuuden määrittäminen**

Selite	Symboli	Yksikkö	Mitattu arvo
Analysoitavan näytteen tilavuus	V	l	0,5
Epävarmuus tilavuudelle	$U_{rel}(V)$	%	0,01
	$U^2_{rel}(V)$	%	0,001
AAS määrittäksen epävarmuus	$U_{rel}(AAS)$	%	0,05
	$U^2_{rel}(AAS)$	%	0,0025
Aktiivisuuspitoisuus	$c_A$	Bq/l	0,7474
Kalibroinnissa käytetyn referenssin aktiivisuus	A	Bq	1400
Kalibrointilähteen aktiivisuuden epävarmuus	$U^2_{rel}(A)$	%	0,058
Taustanäytteen mittausaika	$t_0$	s	7200
Näytteen mittausaika	$t_g$	s	7200
Kalibrointinäytteen mittausaika	$t_s$	s	1800
Taustanäytteen pulssit	$r_0$	cps	0,12
Näytteen pulssit	$r_g$	cps	1
Kalibrointinäytteen pulssit	$r_s$	cps	500,05
Mittaustehokkuus	$\epsilon$		1,8
Mittaustehokkuuden epävarmuus	$U^2_{rel}(\epsilon)$		0,0034
	w		1,1111
	$U^2_{rel}(w)$		0,0060
Mittaus tuloksen standardipoikkeama	$u(c_A)$	Bq/l	0,0590
<b>Laajennettu epävarmuus</b>	<b>U</b>		<b>0,12</b>

Taulukkoon 9 on merkitty menetelmän eri tekijöiden epävarmuuksia (tilavuus, mittaustehokkuus jne.). Näiden epävarmuustekijöiden laskukaavat on esitetty alla (kaavat 9 ja 10). Kaavojen sisäisten termien selitykset on esitetty taulukossa 8.

$$u^2_{rel}(w) = u^2_{rel}(\epsilon) + u^2_{rel}(V) \quad (9)$$

$$u^2_{rel}(\epsilon) = \frac{\left(\frac{r_s + r_0}{t_s + t_0}\right)}{(r_s - r_0)^2} + u^2_{rel}(A) \quad (10)$$

Mittaustuloksen ( $c_A = A_{pb}$ ) standardipoikkeama ( $u$ ) lasketaan kaavojen 7 sekä 11–12 mukaisesti:

$$u(c_A) = \sqrt{(w)^2 \cdot \left( \frac{r_g}{t_g} + \frac{r_0}{t_0} \right) + c_A^2 \cdot u_{rel}^2(w)} \quad (11)$$

missä, 
$$w = \frac{1}{V \cdot \varepsilon \cdot f_q} \quad (12)$$

Yllä olevassa kaavassa  $f_q$  on näytteen vaimennustekijä, joka tässä tapauksessa on 1.

Mittausten keskimääräisen tuloksen laajennettu epävarmuus merkitään kirjaimella  $U$  ja se lasketaan kaavan 11 mukaisesti:

$$U = k \cdot u(c_A) \quad (13)$$

missä  $k$ :lle käytetään arvoa 2. Tämä vastaa 95 %:n todennäköisyyttä että tulos on ko. epävarmuusrajojen puitteissa.

Näiden laskujen avulla saadaan mittaustulosten standardipoikkeamaksi  $0,75 \pm 0,06 \text{ Bq/kg}$ , joka on prosentteina noin 8 %. Menetelmän laajennetuksi epävarmuudeksi 95 %:n todennäköisyydellä saadaan  $0,75 \pm 0,12 \text{ Bq/kg}$ , joka vastaavasti on prosentteina 16 %. Laajennetun epävarmuuden mukaan mittaustulokset ovat 95 %:n todennäköisyydellä  $0,63$  ja  $0,87 \text{ Bq/kg}$  välissä. Tämä on normaalin suuruinen epävarmuus vastaavanlaisilla menetelmillä.

## 8 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää radioaktiivisen lyijyn isotooppi 210 määrittämiseksi menetelmä, jossa lyijy erotetaan matriisista lyijyselektiivisellä ioninvaihtohartsilla ja aktiivisuus mitataan nestetuikespektrometrilla. Analyysin matriisina voivat olla erilaiset biologiset ja ympäristönäytteet, mutta menetelmää kehittäessä matriisina oli ainoastaan vesi. Opinnäytetyönä kehitetty ja validoitu menetelmä on tarkoitus saada rutiinikäyttöön Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratorioon.

Menetelmän kehitystyön tulosten perusteella voitiin todeta, ettei lyijyselektiivinen hartsi toiminut kuten odotettiin. Lyijyselektiiviselle hartsille ei pysytty toistaiseksi kehittämään uutta menetelmää. Hartsin valmistajakin suosittelee lyijyn erottamiseen käytettäväksi strontiumselektiivistä hartsia. Jos valmistajan oma kehitystyö etenee, voidaan laboratoriossa myöhemmin testata hartsia uudelleen.

Lyijyn erotus- ja määritysmenetelmän kehitystyön tulosten perusteella lyijyselektiivinen hartsi vaihdettiin takaisin laboratoriossa aiemmin käytössä olleeseen strontiumselektiiviseen hartsiin. Strontiumselektiivisen hartsin menetelmäohjetta muokattiin siten, että lyijyn eluointiliuoksena toimii nyt 8 M suolahappo 6-molaarisen sijasta. Myös lyijyfraktion haihdutusvaihetta muokattiin lämpökaappien ruostumisen ehkäisemiseksi.

Menetelmän validointi tehtiin strontiumselektiivisellä hartsilla. Määritetyt validointiparametrit olivat spesifisyys, lineaarisuus ja mittausalue, toteamis- ja määrittämiss raja, toistettavuus, tarkkuus, täsmällisyys, uusittavuus sekä mitausepävarmuus.

Validointitulosten perusteella voidaan pitää menetelmää riittävän hyvänä ja toimivana. Menetelmä on tarkka, toistettava ja riittävän täsmällinen, jotta se voidaan ottaa rutiinikäyttöön laboratoriossa. Menetelmän uusittavuutta kannattaa laboratoriossa jatkossa tarkkailla. Rinnakkaismääritysten melko pieni määrä saattoi vaikuttaa tuloksiin, joten niiden perusteella menetelmää ei voitu pitää niin uusittavana kuin oli odotettu.

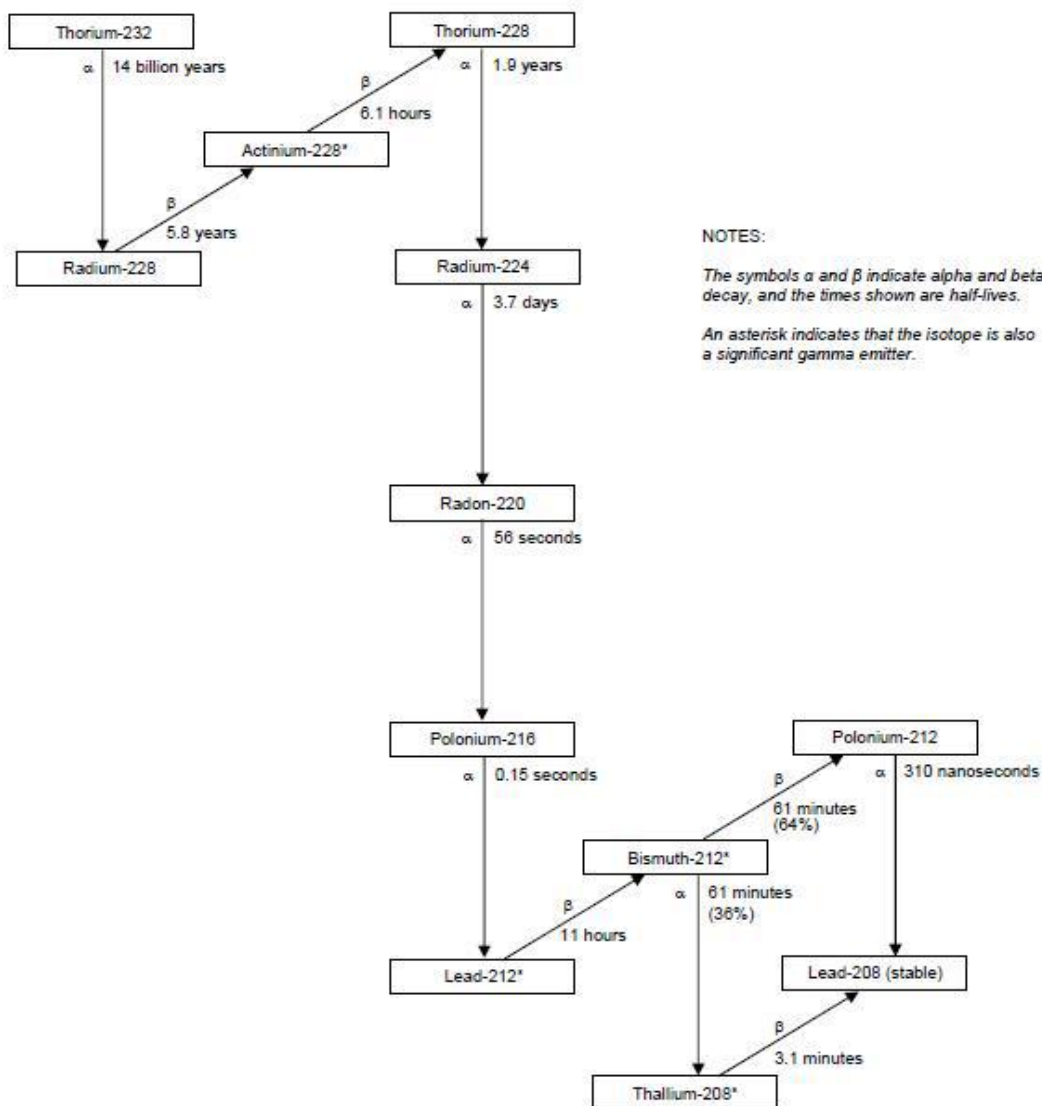
Uusittavuuden heikkoihin tuloksiin vaikuttaa myös se, että mittaukset suoritettiin melko lyhyellä aikavälillä. Uusittavuudesta saadaan sitä tarkempi ja parempi arvio, mitä pidemmällä aikavälillä sitä on tutkittu.

Nuklidianalytiikan laboratorion, jossa tämä opinnäytetyö tehtiin, oli intressejä saada kehitettyä nopeampi lyijymenetelmä edellisen akkreditoitun lyijyn määrittämiseen käytetyn menetelmän tilalle. Tämä opinnäytetyö lähetettiin selvityksenä kehitetystä menetelmästä ja sen toimivuudesta FINASille, joka Suomessa vastaa laboratorion akkreditoimista. FINAS hyväksyi menetelmän sellaisenaan. Menetelmä on nyt Säteilyturvakeskuksen Nuklidianalytiikan laboratorion akkreditoitujen menetelmien listalla.

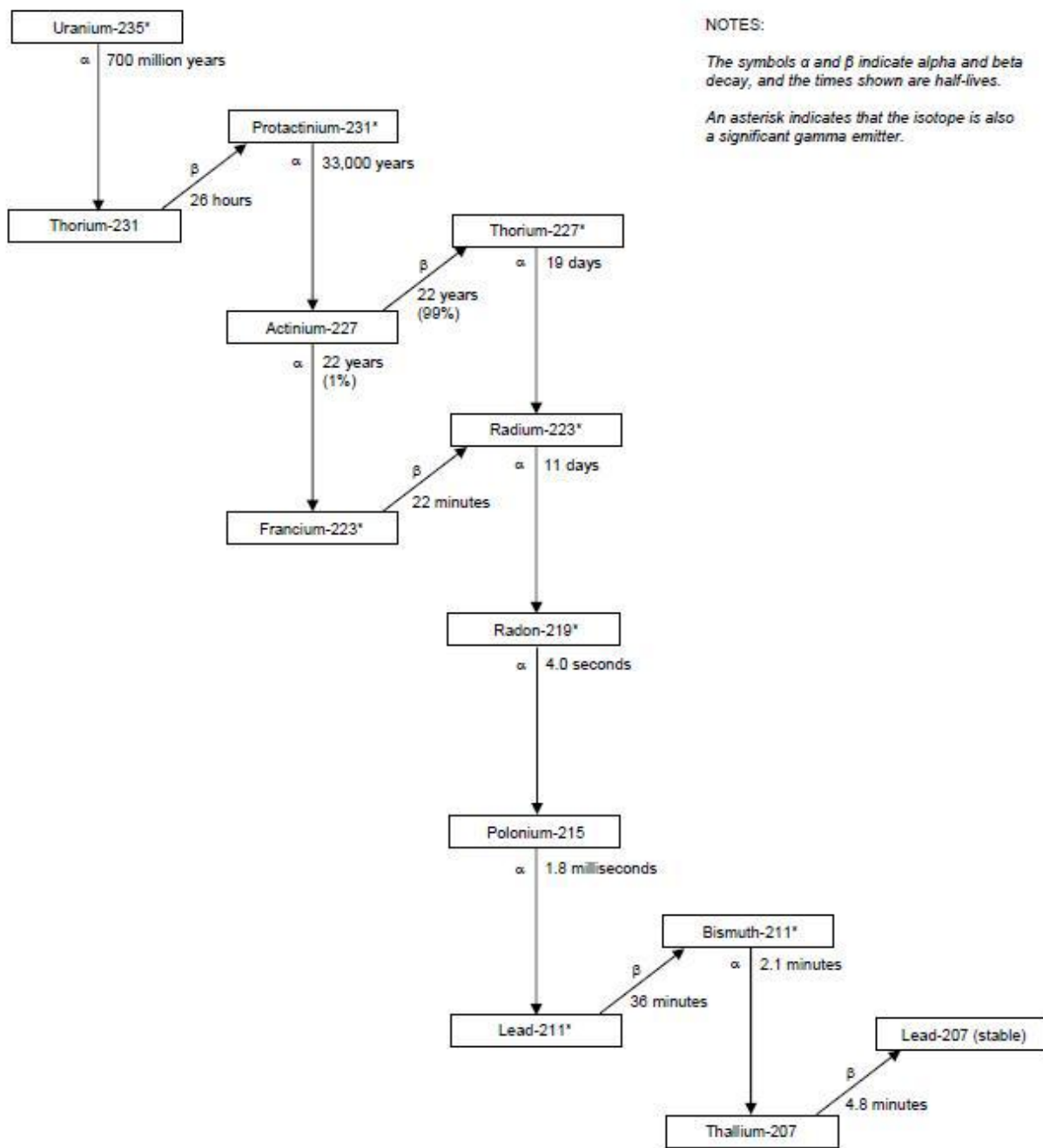
## VIITELUETTELO

- [1] *Kemian Metrologian opas*. Toim. Tapio Ehder. Helsinki: MIKES. 2005.
- [2] *Säteily ja sen havaitseminen*. Toim. Tarja K. Ikäheimonen. Hämeenlinna: Säteilyturvakeskus. 2002.
- [3] *Säteily ympäristössä*. Toim. Roy Pöllänen. Hämeenlinna: Säteilyturvakeskus. 2003.
- [4] Mäkinen, Pekka O., *Handbook of Liquid Scintillation Counting*. Turku: Turku Institute of Technology, Department of Telecommunications. 1995.
- [5] Lehto, Jukka, *Radiokemian peruskurssi I*. Luentomoniste. Helsingin yliopisto: 2001.
- [6] *Mitä säteily on?* Säteilyturvakeskus [verkkodokumentti] 2010. [viitattu 5.5.2010] Saatavissa: [http://www.stuk.fi/sateilytietoa/mitaonsateily/fi\\_FI/mitaonsateily/](http://www.stuk.fi/sateilytietoa/mitaonsateily/fi_FI/mitaonsateily/)
- [7] *Kemiallisten analyysimenetelmien validointiohje*. Helsinki: EVIRA. 1997.
- [8] *Pb Resin*. Eichrom Technologies [verkkodokumentti]. 2010 [Viitattu 25.5.2010] Saatavissa: [http://www.eichrom.com/products/info/pb\\_resin.cfm](http://www.eichrom.com/products/info/pb_resin.cfm)
- [9] *2,5-diphenyloxazole - Compound Summary*. PubChem [verkkodokumentti]. 2010 [viitattu 1.6.2010]. Saatavissa: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=7105>
- [10] *Säteilyn terveysvaikutukset*. Toim. Wendla Paile. Hämeenlinna: Säteilyturvakeskus. 2002.
- [11] *Kodin turvaopas*. [verkkodokumentti]. 2008. Saatavissa: <http://turvaopas.pelastustoimi.fi/ympariston-uhkat.html#sateilyvaara>
- [12] *Natural Decay Series: Uranium, Radium, and Thorium*. Argonne National Laboratory, EVS [verkkodokumentti]. 2005 [viitattu 7.7.2010]. Saatavissa: <http://www.ead.anl.gov/pub/doc/natural-decay-series.pdf>
- [13] *Critical Values for the Wilcoxon/Mann-Whitney Test (U)*. [verkkodokumentti]. 2010 [viitattu 16.8.2010]. Saatavissa: <http://math.usask.ca/~laverty/S245/Tables/wmw.pdf>

- [14] *Resin*. Eichrom Technologies [verkkodokumentti]. 2010 [viitattu 18.8.2010]  
Saatavissa: [http://www.eichrom.com/products/info/sr\\_resin.cfm](http://www.eichrom.com/products/info/sr_resin.cfm)
- [15] L'Annunziata, Michael F., *Handbook of Radioactivity Analysis*. San Diego, London: Academic Press. 1998.
- [16] Vesterbacka, Ikäheimonen. *Optimization of  $^{210}\text{Pb}$  determination via spontaneous deposition of  $^{210}\text{Pb}$  on a silver disk*. 2005

Luonnon emonuklidien  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{235}\text{U}$  ja  $^{238}\text{U}$  hajoamissarjat

[12]

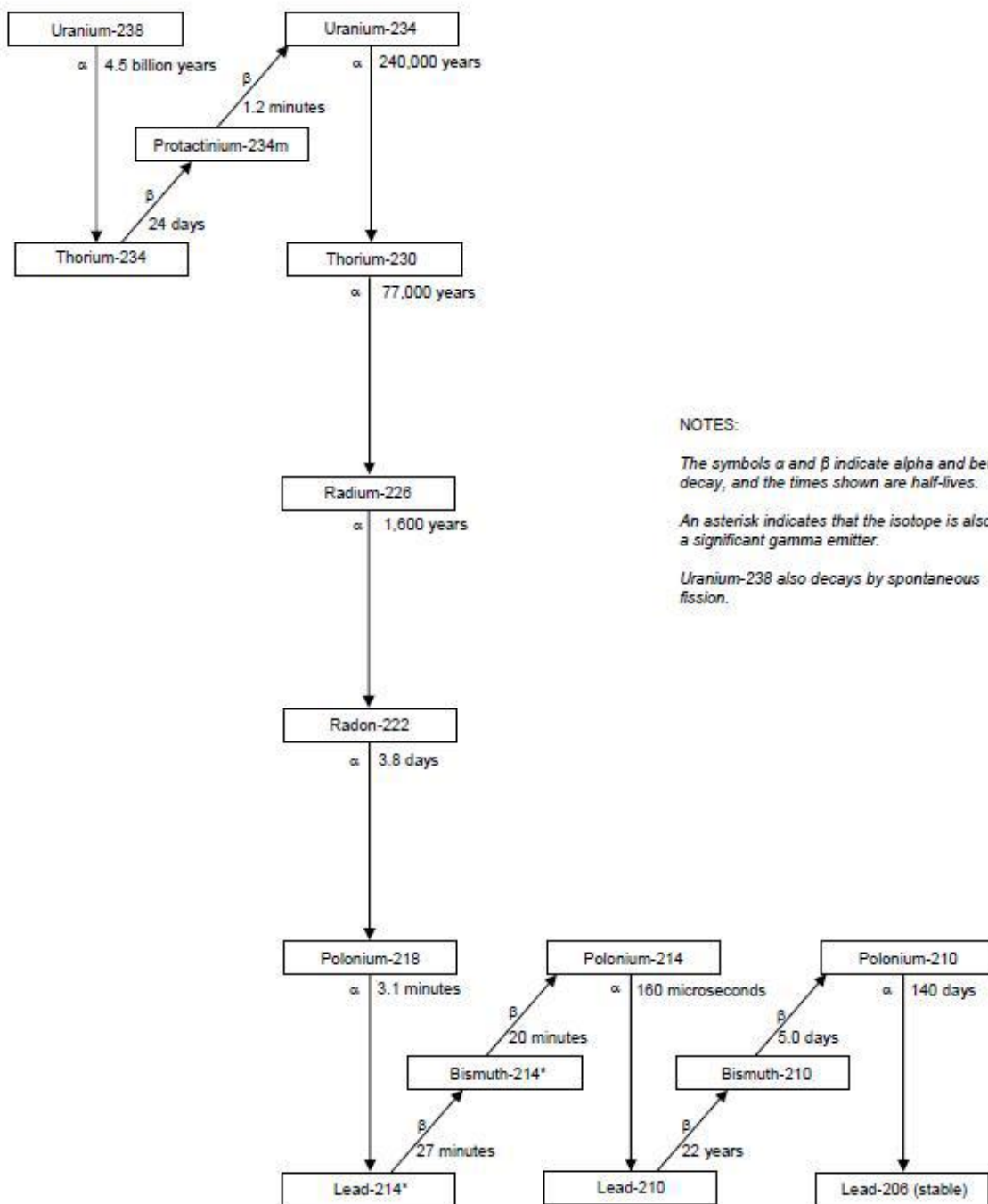


NOTES:

The symbols  $\alpha$  and  $\beta$  indicate alpha and beta decay, and the times shown are half-lives.

An asterisk indicates that the isotope is also a significant gamma emitter.





NOTES:

The symbols  $\alpha$  and  $\beta$  indicate alpha and beta decay, and the times shown are half-lives.

An asterisk indicates that the isotope is also a significant gamma emitter.

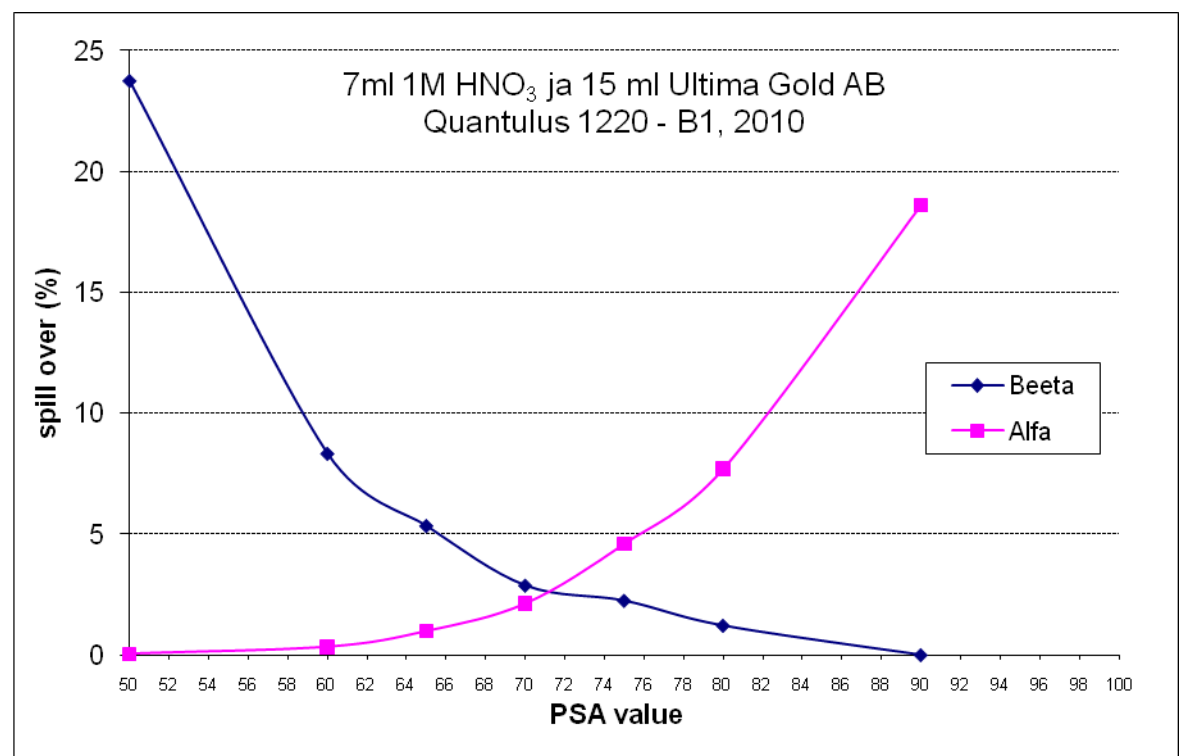
Uranium-238 also decays by spontaneous fission.

## PSA-tason määrittäminen Quantulus 1220-nestetuikespektrometrillä

7 ml 1 M HNO<sub>3</sub> + 15 ml Ultima Gold AB -tuokeainetta Quantulus 1220 B1-laitteella

PSA-taso	beeta cpm	beetavuoto (cpm)	beetavuoto %	alfavuoto (cpm)	alfa cpm	alfavuoto %
50	10445,05	3249,07	<b>23,73</b>	1,18	3399,59	<b>0,03</b>
60	12564,34	1141,27	<b>8,33</b>	10,97	3380,75	<b>0,32</b>
65	12920,69	729,32	<b>5,34</b>	32,92	3346,4	<b>0,97</b>
70	13299,2	394,06	<b>2,88</b>	71,63	3312,6	<b>2,12</b>
75	13335,92	307,29	<b>2,25</b>	155,78	3240,1	<b>4,59</b>
80	13472,84	166,66	<b>1,22</b>	258,24	3099,55	<b>7,69</b>
90	1353977,87	100,38	<b>0,01</b>	632,36	2766,48	<b>18,61</b>

PSA-taso	Beetavuoto	Alfavuoto
50	23,73	0,03
60	8,33	0,32
65	5,34	0,97
70	2,88	2,12
75	2,25	4,59
80	1,22	7,69
90	0,01	18,61



## Vertailuvesiliuoksen aktiivisuuden varmistus

### Vertailuvesiliuoksen valmistus

Vesinäytteen leimaamisessa käytetään Pb-210 standardiliuosta, jonka aktiivisuus on: 45,2608 Bq/g 28.4.2010  
THe

Standardi lisätään kanisteriin ruiskulla.

Ruisku täynnä: 4,07186

Ruisku tyhjä: 3,8146

**0,25726 g**

**11,64 Bq**

Vesikanisterissa on vettä: 14,73 kg -----> **0,79 Bq/kg**

Kun näytettä otetaan analyysiin 500 ml ----- **0,40 Bq/näyte**

Mann-Whitney U-testin taulukko

Table A5.07: Critical Values for the Wilcoxon/Mann-Whitney Test (U)

Nondirectional  $\alpha=.05$  (Directional  $\alpha=.025$ )

n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	0	1	1	1	1	1	2	2	2	2
3	-	-	-	-	0	1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6	7	7	8
4	-	-	-	0	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	11	12	13	13
5	-	-	0	1	2	3	5	6	7	8	9	11	12	13	14	15	17	18	19	20
6	-	-	1	2	3	5	6	8	10	11	13	14	16	17	19	21	22	24	25	27
7	-	-	1	3	5	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34
8	-	0	2	4	6	8	10	13	15	17	19	22	24	26	29	31	34	36	38	41
9	-	0	2	4	7	10	12	15	17	21	23	26	28	31	34	37	39	42	45	48
10	-	0	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	33	36	39	42	45	48	52	55
11	-	0	3	6	9	13	16	19	23	26	30	33	37	40	44	47	51	55	58	62
12	-	1	4	7	11	14	18	22	26	29	33	37	41	45	49	53	57	61	65	69
13	-	1	4	8	12	16	20	24	28	33	37	41	45	50	54	59	63	67	72	76
14	-	1	5	9	13	17	22	26	31	36	40	45	50	55	59	64	67	74	78	83
15	-	1	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	70	75	80	85	90
16	-	1	6	11	15	21	26	31	37	42	47	53	59	64	70	75	81	86	92	98
17	-	2	6	11	17	22	28	34	39	45	51	57	63	67	75	81	87	93	99	105
18	-	2	7	12	18	24	30	36	42	48	55	61	67	74	80	86	93	99	106	112
19	-	2	7	13	19	25	32	38	45	52	58	65	72	78	85	92	99	106	113	119
20	-	2	8	14	20	27	34	41	48	55	62	69	76	83	90	98	105	112	119	127

Nondirectional  $\alpha=.01$  (Directional  $\alpha=.005$ )

n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
3	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3
4	-	-	-	-	-	0	0	1	1	2	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8
5	-	-	-	-	0	1	1	2	3	4	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13
6	-	-	-	0	1	2	3	4	5	6	7	9	10	11	12	13	15	16	17	18
7	-	-	-	0	1	3	4	6	7	9	10	12	13	15	16	18	19	21	22	24
8	-	-	-	1	2	4	6	7	9	11	13	15	17	18	20	22	24	26	28	30
9	-	-	0	1	3	5	7	9	11	13	16	18	20	22	24	27	29	31	33	36
10	-	-	0	2	4	6	9	11	13	16	18	21	24	26	29	31	34	37	39	42
11	-	-	0	2	5	7	10	13	16	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	46
12	-	-	1	3	6	9	12	15	18	21	24	27	31	34	37	41	44	47	51	54
13	-	-	1	3	7	10	13	17	20	24	27	31	34	38	42	45	49	53	56	60
14	-	-	1	4	7	11	15	18	22	26	30	34	38	42	46	50	54	58	63	67
15	-	-	2	5	8	12	16	20	24	29	33	37	42	46	51	55	60	64	69	73
16	-	-	2	5	9	13	18	22	27	31	36	41	45	50	55	60	65	70	74	79
17	-	-	2	6	10	15	19	24	29	34	39	44	49	54	60	65	70	75	81	86
18	-	-	2	6	11	16	21	26	31	37	42	47	53	58	64	70	75	81	87	92
19	-	0	3	7	12	17	22	28	33	39	45	51	56	63	69	74	81	87	93	99
20	-	0	3	8	13	18	24	30	36	42	46	54	60	67	73	79	86	92	99	105

$U_{obt}$  is the lesser of the two calculated test statistics ( $U_1$  &  $U_2$ ). If  $U_{obt} \leq U_{crit}$ , reject  $H_0$ .  
 Dashes (-) indicate that the sample size is too small to reject the Null Hypothesis at the chosen  $\alpha$  level.

If  $n > 20$  this table cannot be used. A  $p$  can be computed for  $U_{obt}$ , using the normal distribution approximation:

$$z_u = \frac{U_{obt} - \left(\frac{n_1 n_2}{2}\right)}{\sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}}$$

## Eri analyysien tekijöiden ja mittalaitteiden tulosten validointitulokset

Vertailuvedet - SBI			
Näyte	Saalis%	CPM (netto)	B <sup>q</sup> /kg
M64	91,4	34,9	0,79
M65	77,0	22,9	0,78
M66	84,6	28,2	0,76
M67	78,5	25,8	0,78
M68	98,1	36,0	0,75
M69	93,5	30,7	0,77
M70	90,6	31,3	0,76
M71	95,0	37,0	0,80
<b>Odotusarvo</b>	-	-	0,79
<b>Keskiarvo</b>	88,6	30,85	0,77
<b>Mediaani</b>	91	31	0,78
<b>Keskihajonta</b>	7,74	5,02	0,017
<b>n</b>	8	8	8
<b>n-1</b>	7	7	7

<b>Mittausepävarmuus</b>	$t_{0,05} = 2,365$	<b>0,0141</b>
--------------------------	--------------------	---------------

<b>Toistettavuus</b>		<b>2,1777</b>
----------------------	--	---------------

<b>Täsmällisyys</b>		<b>0,0169</b>
---------------------	--	---------------

Tarkkuus			
ref. arvo	0,79	±	0,12
Näyte	mitattu	±	epävarmuus
M64	0,79	±	0,04
M65	0,78	±	0,04
M66	0,76	±	0,04
M67	0,78	±	0,04
M68	0,75	±	0,04
M69	0,77	±	0,04
M70	0,76	±	0,04
M71	0,80	±	0,04
	keskiarvo		0,2222
	keskihajonta		0,2392
	variassi		0,0572

<b>Vertailuvedet - The</b>			
<b>Näyte</b>	<b>Saalis%</b>	<b>CPM (netto)</b>	<b>Bq/ka</b>
M73	83,0	25,6	0,74
M74	86,5	22,5	0,78
M75	86,6	16,7	0,77
M76	84,8	10,7	0,76
M82	96,5	24,3	0,72
M83	92,1	17,2	0,73
M84	93,8	11,5	0,71
M85	99,5	25,6	0,72
M86	102,0	18,8	0,70
M87	98,1	18,3	0,70
M88	93,8	12,7	0,68
<b>Odotusarvo</b>	-	-	0,79
<b>Keskiarvo</b>	92,4	18,5	0,73
<b>Mediaani</b>	93,8	18,3	0,72
<b>Keskihajonta</b>	6,41	5,47	0,032
<b>n</b>	11	11	11
<b>n-1</b>	10	10	10

<b>Mittausepävarmuus</b>	$t_{0,05} = 2,228$	<b>0,0212</b>
--------------------------	--------------------	---------------

<b>Toistettavuus</b>		<b>4,3348</b>
----------------------	--	---------------

<b>Täsmällisyys</b>		<b>0,0316</b>
---------------------	--	---------------

<b>Tarkkuus</b>			
ref. arvo	0,79	±	0,12
<b>Näyte</b>	<b>mitattu</b>	<b>±</b>	<b>epävarmuus</b>
M73	0,74	±	0,07
M74	0,78	±	0,07
M75	0,77	±	0,07
M76	0,76	±	0,07
M82	0,72	±	0,07
M83	0,73	±	0,07
M84	0,71	±	0,07
M85	0,72	±	0,07
M86	0,70	±	0,07
M87	0,70	±	0,07
M88	0,68	±	0,07
	keskiarvo		0,4803
	keskihajonta		0,24

Quantulus A1				
Vertailuvedet				
	Näyte	Saalis%	CPM (netto)	Bq/kg
	M64	91,4	34,9	0,79
	M65	77,0	22,9	0,78
	M66	84,6	28,2	0,76
	M67	78,5	25,8	0,78
	M68	98,1	36,0	0,75
	M69	93,5	30,7	0,77
	M70	90,6	31,3	0,76
	M71	95,0	37,0	0,80
	M73	83,0	25,6	0,74
	M74	86,5	22,5	0,78
	M75	86,6	16,7	0,77
	M76	84,8	10,7	0,76
	M82	96,5	24,3	0,72
	M83	92,1	17,2	0,73
	M84	93,8	11,5	0,71
	M85	99,5	25,6	0,72
	M86	102,0	18,8	0,70
	M87	98,1	18,3	0,70
	M88	93,8	12,7	0,68
	<b>Odotusarvo</b>	-	-	<b>0,79</b>
	<b>Keskiarvo</b>	90,811	23,721	0,7474
	<b>Mediaani</b>	92,100	24,300	0,7600
	<b>Keskihajonta</b>	7,065	8,090	0,0346
	<b>n</b>	19	19	19
	<b>n-1</b>	18	18	18
<b>Mittausepävarmuus</b>	$t_{0,05=}$	2,093	<b>0,75</b>	$\pm$ <b>0,02</b>
<b>Toistettavuus</b>	RSD%			<b>4,6317</b>
<b>Täsmällisyys</b>	keskihajonta			<b>0,0346</b>
	ref. arvo	0,79	$\pm$ 0,12	
<b>Tarkkuus</b>	<b>Näyte</b>	<b>mitattu</b>	<b>epävarmuus</b>	<b>t</b>
	M64	0,79	$\pm$ 0,07	0,00
	M65	0,78	$\pm$ 0,07	0,07
	M66	0,76	$\pm$ 0,07	0,22
	M67	0,78	$\pm$ 0,07	0,07
	M68	0,75	$\pm$ 0,07	0,29
	M69	0,77	$\pm$ 0,07	0,14
	M70	0,76	$\pm$ 0,07	0,22
	M71	0,80	$\pm$ 0,07	0,07
	M73	0,74	$\pm$ 0,07	0,36
	M74	0,78	$\pm$ 0,07	0,07
	M75	0,77	$\pm$ 0,07	0,14
	M76	0,76	$\pm$ 0,07	0,22
	M82	0,72	$\pm$ 0,07	0,50
	M83	0,73	$\pm$ 0,07	0,43
	M84	0,71	$\pm$ 0,07	0,58
	M85	0,72	$\pm$ 0,07	0,50
	M86	0,70	$\pm$ 0,07	0,65
	M87	0,70	$\pm$ 0,07	0,65
	M88	0,68	$\pm$ 0,07	0,79
			keskiarvo	0,31
			keskihajonta	0,24
			mediaani	0,22

Quantulus A2				
Vertailuvedet				
Näyte	Saalis%	CPM (netto)	Bq/kg	
M64	91,4	35,8	0,77	
M65	77,0	24,6	0,80	
M66	84,6	30,4	0,77	
M67	78,5	28,8	0,83	
M68	98,1	39,8	0,79	
M69	93,5	32,9	0,78	
M70	90,6	33,4	0,77	
M71	95,0	38,2	0,78	
M73	83,0	27,6	0,75	
M74	86,5	23,4	0,76	
M75	86,6	17,9	0,77	
M76	84,8	12,4	0,82	
<b>Odotusarvo</b>	-	-	<b>0,79</b>	
<b>Keskiarvo</b>	87,467	28,767	0,7825	
<b>Mediaani</b>	86,550	29,600	0,7750	
<b>Keskihajonta</b>	6,456	8,174	0,0238	
<b>n</b>	12	12	12	
<b>n-1</b>	11	11	11	
$t_{0,05=}$	2,201	0,7825	±	<b>0,02</b>
RSD%				<b>3,0401</b>
<b>Mittausepävarmuus</b>	keskihajonta			<b>0,0238</b>
<b>Toistettavuus</b>	ref. arvo	0,79	±	0,12
<b>Täsmällisyys</b>	<b>Näyte</b>	<b>mitattu</b>	<b>epävarmuus</b>	<b>t</b>
	M64	0,77	±	0,05
	M65	0,8	±	0,05
<b>Tarkkuus</b>	M66	0,77	±	0,15
	M67	0,83	±	0,05
	M68	0,79	±	0,05
	M69	0,78	±	0,05
	M70	0,77	±	0,15
	M71	0,78	±	0,05
	M73	0,75	±	0,05
	M74	0,76	±	0,05
	M75	0,77	±	0,15
	M76	0,82	±	0,05
			keskiarvo	0,16
			keskihajonta	0,10
			mediaani	0,15



## Lyijy-210-määritys vesinäytteestä Triskemin Sr-hartsilla

### NAL-OHJE 14.3.4

#### 1. Vesinäytteen valmistus

- 1.1 Punnitse vesinäyte lasidekantteriin. Aktiivisuudesta riippuen 100 – 1000 g vesinäyte. Suuntaa antava aktiivisuuspitoisuus saadaan veden radonpitoisuudesta.
- 1.2 Lisää 5 ml Pb-kantajaa (standardiliuos  $1 \text{ mg/ml}$ , pipetoidaan testatulla pipetillä)
- 1.3 Lisää 2 ml Fe-kantajaa ( $10 \text{ mg/ml}$ ). **HUOM! Kantaja tehty 1 M HNO<sub>3</sub>-liuokseen.**
- 1.4 Anna tasapainottua muutaman tunnin ajan (2-3 tuntia) samalla sekoittaen magneettisekoittajalla. Koska lisätyt kantajat ovat samassa kemiallisessa muodossa, on oletettavaa että tasapainottuminen tapahtuu jo muutamassa tunnissa. Parasta olisi jos näytteet olisi laitettu tasapainottumaan jo edellisenä iltana.
- 1.5 Tasapainotuksen jälkeen tarkista pH että se on  $< 2$ . Lisää 1 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, jotta raudan (Fe(III)) oikea hapetustila varmistuu. Poista magneettisauvat
- 1.6 Kuumenna näyte kellolasin alla hellalla kiehuvaan ja keitä hiljalleen noin 20 min (kiehautetaan vetyperoksidi pois) jonka aikana liuoksen väri alkaa muuttua kellertäväksi. Tämän jälkeen lisää väk NH<sub>3</sub> niin kauan kunnes alkaa muodostua hienoinen rautahydroksidi sakka (Fe(OH)<sub>3</sub>). Tällöin myös liuoksen pH on yli 8. Lisää hieman ylimäärin ammoniakkia, jolla varmistetaan kunnan saostuma. Sammuta levy ja anna näytteen seistä lämpimällä levyllä 30 minuuttia.
- 1.7 Anna sakan laskeutua vähintään 2 tuntia. Ime jäähtyneestä näytteestä ylite imupulloon ja siirrä sakka RO-vettä apuna käyttäen lasiseen sentrifugiputkeen ja sentrifugoi sakka pohjalle (10 min 3000 rpm).
- 1.8 Liuota Fe(OH)<sub>3</sub> - sakka 10 ml 1M HNO<sub>3</sub>. Liuos tulee kellertäväksi. Jätä liuos pelkistymään yön yli, jotta liuoksesta tulee taas kirkas.

#### 2. Pb erotus Sr-hartsin avulla

*Näytteen valutuksessa ja eluinnissa suositusnopeus on  $1 \text{ ml/min}$ , pesuissa  $3 \text{ ml/min}$ .*

- 2.1 Olosuhteista 3 ml Sr-hartsipylväs 15 ml:lla 1M HNO<sub>3</sub>.
- 2.2 Kaada näyte Sr-pylvääseen ja anna tippua hana lähes kokonaan auki. Hylkää liuos.
- 2.3 Huuho sentrifugiputkea 15 ml 1M HNO<sub>3</sub> ja valuta liuos hartsin läpi. Tällöin poistuvat hartsiin pidäytyneet rauta (Fe) ja vismutti (Bi). Hylkää liuos.  
*Merkitse muistiin ajankohta. Tätä aikaa käytetään Bi-210 sisäänkasvulaskuissa.*
- 2.4 Huuho hartsi 30 ml 0,1M BaCl<sub>2</sub>, jolloin päästään eroon radiumin isotoopeista (Ra-226 ja Ra-228). Hylkää liuos
- 2.5 Valuta hartsin läpi 15 ml 0,1 M HNO<sub>3</sub>, jolloin poistuu polonium. Hylkää liuos.

- 2.6 Laita hartsin alle puhdas dekantterilasi.
- 2.7 Eluoi lyijy 15 ml 8M HCl.

### 3. Pb näytteen valmistus

- 3.1 Haihdutetaan näyte kuiviin.
- 3.2 Liuota näyte 1 ml 3M HNO<sub>3</sub> ja siirrä punnittuun tuikepulloon.  
*Dekantterilasiin jää liukenematonta sakkaa, mutta siihen ei jää lyijyä.*
- 3.3 Huuhtelee haihdutusastia 2\* 0,5 ml 3M HNO<sub>3</sub> ja siirrä liuos tuikepulloon.
- 3.4 Punnitse tuikepullo ja ota 0,15 ml näyte toiseen punnittuun tuikepulloon (AAS-näyte).
- 3.5 Punnitse kummatkin tuikepullot.
- 3.6 Lisää AAS-tuikepulloon 20 ml 1M HNO<sub>3</sub>, punnitse pullo ja tee saalismääritys AAS-laitteella.
- 3.7 Lisää varsinaiseen näyte-tuikepulloon 20 ml Ultima Gold AB tuikeainetta ja seisota 18 vrk (vähintään 10 vrk) ennen mittausta nestetuikelaskurilla.

#### Sr-pylvään regenerointi

- 15 - 20 ml H<sub>2</sub>O
- 15 - 20 ml 0,1 M Titriplex III
- 15 - 20 ml H<sub>2</sub>O
- 15 - 20 ml 8M HCl
- 15 - 20 ml H<sub>2</sub>O

#### Sr-pylvään olosuhteistus

- 15 ml 1M HNO<sub>3</sub>

### Analyysissä syntyvä jäte

Analyysin eri vaiheissa syntyy jätettä, mikä pitää hävittää asianmukaisesti.

- AAS mittauksiin tehdyt Pb-standardiliuokset (10 - 30 ppm) kerätään omaan jäteastiaan.
- Käytetty ioninvaihtohartsi kerätään talteen ko. hartsille tarkoitettuun jäteastiaan.

**Analyysissä tarvittavat liuokset**

**Pb kantaja ( $1 \text{ mg/ml}$ ):**  
valmis standardiliuos

**Fe kantaja ( $10 \text{ mg/ml}$ ):**  
4,8 g  $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$   
100 ml 1M  $\text{HNO}_3$

**0,1 M  $\text{HNO}_3$**   
7 ml väk.  $\text{HNO}_3$  (65%)/1l

**1 M  $\text{HNO}_3$**   
69 ml väk.  $\text{HNO}_3$  (65%)/1l

**3 M  $\text{HNO}_3$**   
208 ml väk.  $\text{HNO}_3$  (65%)/1l

**0,1 M Titriplex III**  
18,6 g Titriplex III/0,5 l

**8 M HCl**  
663 ml väk HCl (37%)/1l