

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

UKUPNA ALFA I BETA AKTIVNOST U GLINI I UTICAJ GLINE NA DINAMIKU OSCILATORNE BRIGGS-RAUSCHER REAKCIJE

Bojan Ž. JANKOVIĆ¹, Marija M. JANKOVIĆ², Maja C. PAGNACO¹, Nataša B. SARAP² i Tihana MUDRINIĆ³

- 1) *Fakultet za fizičku hemiju, Katedra za opštu fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija, bojanjan@ffh.bg.ac.rs*
- 2) *Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Institut za nuklearne nauke „Vinča”, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija*
- 3) *Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija*

SADRŽAJ

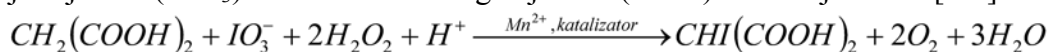
U radu je prikazana skrining metoda određivanja ukupne alfa i beta aktivnosti u uzorcima glina. Merenja su obavljena na niskofonskom gasnom proporcionalnom brojaču. Takođe je prikazan i uticaj datih glina na oscilatornu Briggs-Rauscher reakciju. Briggs-Rauscher (BR) reakcija je oscilatorna reakcija, u kojoj je oksidacija malonske kiseline ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) u prisustvu vodonik peroksida (H_2O_2) i kalijum jodata (KIO_3), katalizovana jonom mangana (Mn^{2+}) u kiseloj (HClO_4) sredini. Ova reakcija se uspešno koristi kao matriks za određivanje koncentracije analita, kao i njihove potencijalne antioksidativne/antiradikalske aktivnosti. U ovom radu, po prvi put je upotrebljen BR reakcioni sistem kao medijum za ispitivanje različitih vrsta glina.

1. UVOD

Gline su po hemijskom sastavu hidratirani alumosilikati (filosilikati) sa raznim prime-sama kao što su kvarc, feldspat, kalcit, oksidi gvožđa, rastvorljive soli i organske supstance. Osnovna izgrađivačka jedinica filosilikata je $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedar i $[\text{AlO}_3(\text{OH})_3]^{6-}$ oktaedar. Različiti tipovi filosilikata nastaju kondenzacijom tetraedarskih i oktaedarskih slojeva preko kiseonika iz tetraedara i OH^- grupe iz oktaedara. Ukoliko se tetraedarski i oktaedarski slojevi naizmenično slažu dobijaju se 1:1 filosilikati (TO struktura) od kojih je najpoznatiji kaolinit. Ukoliko se oktaedarski sloj nalazi između dva tetraedarska sloja dobijaju se 2:1 filosilikati (TOT struktura) kao što su talk, smektit, vermikulit, hlorit i liskun. U tetraedarskom sloju Si^{4+} katjoni i u oktaedarskom Al^{3+} mogu biti izomorfno supstituisani katjonima niže valence. U tetraedarskom sloju katjoni Si^{4+} se najčešće zamenjuje katjonima Al^{3+} , a u oktaedarskim slojevima izomorfna supstitucija katjona Al^{3+} vrši se katjonima Mg^{2+} i Fe^{2+} . Na taj način se u slojevitoj strukturi stvara permanentno negativno naelektrisanje, koje se kompenzuje alkalnim i/ili zemnoalkalnim katjonima lokalizovanim u prostoru između dva TOT sloja [1,2].

Zbog povećane globalne potražnje za glinom i zbog njenog industrijskog značaja, glina se smatra jednim od vodećih minerala u svetu. Gline kao prirodni materijali sadrže alfa i beta emitere u različitim koncentracijama. Radioaktivnost prisutna u glini prvenstveno potiče od prirodnih radionuklida koji se nalaze u Zemljinoj kori, a to su ^{226}Ra , ^{232}Th , ^{40}K , ^{238}U i ^{235}U . S obzirom na to da glina može da se koristi i kao građevinski materijal, poznavanje prirodnog nivoa radioaktivnosti je od izuzetnog značaja, zbog usvajanja mera predostrožnosti i smanjenja eventualnih štetnih efekata jonizujućeg zračenja. U tu svrhu u ovom radu je primenjena skrining metoda određivanja ukupne alfa i beta aktivnosti u odabranim glinama.

Briggs-Rauscher (BR) reakcija je verovatno najinteresantnija oscilatorna reakcija, u kojoj je oksidacija malonske kiseline ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) u prisustvu vodonik peroksida (H_2O_2) i kalijum jodata (KIO_3) katalizovana mangan jonom (Mn^{2+}) u kiseloj sredini [3-5]:



Kada se koristi skrob kao indikator, zanimljivost ove reakcije je u naizmeničnom menjanju boje rastvora od tamno plave, bezbojne, svetlo žute do žute. Zbog toga privlači veliku pažnju, pa je gotovo neizostavna u hemijskim „magičnim“ predstavama. BR oscilatorna reakcija se uspešno koristiti kao matrica za određivanje koncentracije reaktivnih analita, kao i merenje potencijalne antioksidativne/antiradikalne aktivnosti analita [5-7]. Ovo je veoma važan praktični aspekt BR reakcije, gde se promene u dinamici oscilatornog sistema koriste za hemijsku analizu. Mogućnost potencijalne primene BR reakcije za ispitivanje različitih vrsta glina je osnovna ideja ovog rada. Gline kao poznati adsorbensi mogu uticati na oscilatorno ponašanje kroz različite adsorpciono/desorpcione procese sa katjonima prirodno prisutnim u BR reakcionom rastvoru (poput H^+ , Mn^{2+} i K^+) i menjati osnovnu dinamiku BR sistema. Ovo je prvi put da se oscilatorna reakcija koristi kao matrica za ispitivanje različitih tipova glina.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U radu su analizirani uzorci glina: bentonitne gline poreklom iz Vajominga (Wyoming) i Teksasa (Texas) poznatih svetskih nalazišta bentonita bogatih smektitom. Pored toga analizirane su i gline bogate smektitom iz nalazišta u Srbiji koja su manje eksploatisana, kao što su rudnik mrkog uglja i bentonita (Bogovina) i lokalitet Mečji Do. Od glina kaolinskog tipa, ispitani su kaolini različitog porekla: iz Nemačke (Kaolin 1), Grčke (Kaolin 2) i Srbije (Kaolin 3), kao i komercijalno dostupna glina Clay-desiccant.

Ukupna alfa i beta aktivnost

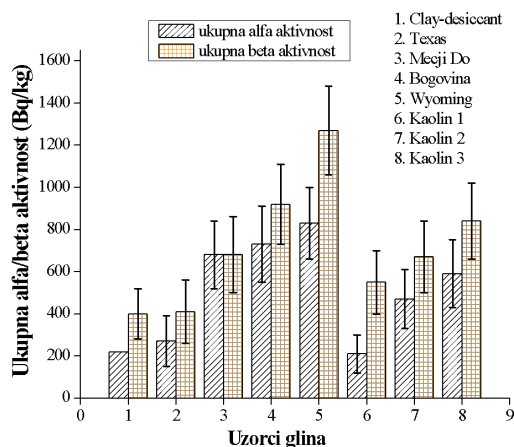
Uzorci su sprášeni i homogenizovani. Za merenje ukupne alfa i beta aktivnosti, odmereno je oko 130 mg uzorka u aluminijumsku planšetu. Merenja su obavljena odmah nakon pripreme uzoraka, na niskofonskom gasnom proporcionalnom brojaču Thermo Eberline FHT 770T (ESM Eberline Instruments GmbH, Erlangen, Nemačka). Efikasnosti merenja ukupne alfa i beta aktivnosti su određene upotrebom sertifikovanih radioaktivnih standarda ^{241}Am i ^{90}Sr , i iznose 28% i 33%, redom.

Eksperimentalni uslovi Briggs-Rauscher oscilatorne reakcije

Uticaj gline na BR oscilatornu reakciju ispitivani su u uslovima zatvorenog reaktora. Za svaki pojedinačni eksperiment dodato je 0,25 g gline u zatvoreni reaktor pre dodatka ostalih reaktanata. Reakciona zapremina je bila 25 ml. Početne koncentracije reaktanata su: $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4]_0 = 0,0789 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,0075 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,03 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{KIO}_3]_0 = 0,0752 \text{ mol/dm}^3$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,269 \text{ mol/dm}^3$. Osnovni oscilogram, snimljen bez dodatka gline se koristio za poređenje dobijenih rezultata u prisustvu gline. Sve korišćene supstance za BR reakciju su visoke čistoće, a rastvori su pripremljeni sa dejonizovanom vodom. U sistem je prvobitno dodata glina, nakon dodatka gline BR reaktanti i suspenzija je dobro mešana, najmanje 15 minuta pri brzini mešanja od 900 rpm. BR reakcija je inicirana dodatkom vodonik peroksida, pri čemu se trenutak dodavanja H_2O_2 u reakcioni sud uzima za početak reakcije. Briggs-Rauscher reakcija je praćena potenciometrijski, pri čemu je kao radna elektroda korišćena Pt elektroda, dok je referentna elektroda bila Ag/AgCl. Temperatura BR sistema je održavana konstantnom, $T = 37 \text{ }^\circ\text{C}$ sa tačnošću od $\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

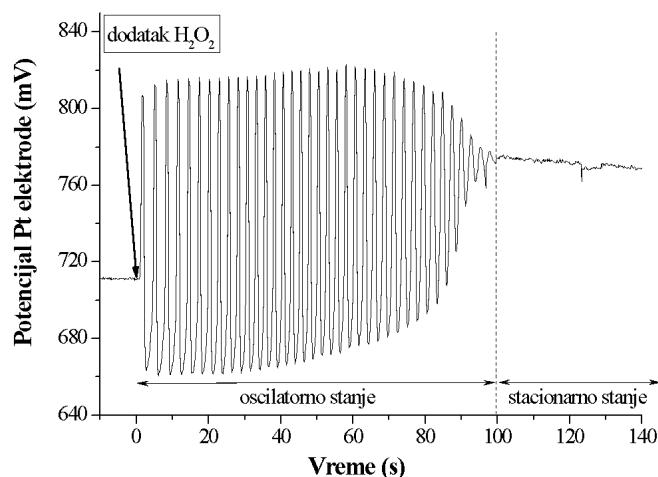
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 su prikazani rezultati određivanja ukupne alfa i beta aktivnosti u ispitivanim uzorcima. Najniže alfa i beta aktivnosti su detektovane u uzorku gline Clay-desiccant, pri čemu je alfa aktivnost bila manja od minimalne detektovane aktivnosti (<220 Bq/kg), dok je beta aktivnost iznosila 400 Bq/kg. Najviša aktivnost je detektovana u uzorku Wyoming, i to alfa aktivnost od 830 Bq/kg, a beta aktivnost od 1270 Bq/kg. Ukupna alfa aktivnost potiče prvenstveno od prirodnih alfa emitera (^{238}U , ^{226}Ra , ^{232}Th), dok ukupna beta aktivnost potiče najvećim delom od ^{40}K , ^{210}Pb i ^{228}Ra .



Slika 1. Ukupna alfa i beta aktivnost u uzorcima glina

Osnovni oscilogram BR oscilatorne reakcije kao hemijskog sistema za ispitivanje glina je prikazan na slici 2. Oscilatorna reakcija započinje dodatkom vodonik peroksida bez indukcionog perioda. Vreme trajanja oscilatornog režima je (100 ± 5) s, nakon čega sistem ulazi u svoje stacionarno stanje. Za ovo vreme BR sistem napravi (38 ± 2) oscilacija.



Slika 2. Izgled osnovnog Briggs-Rauscher oscilograma dobijen Pt elektrodom za eksperimentalne uslove: $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4]_0 = 0,0789$ M, $[\text{MnSO}_4]_0 = 0,0075$ M, $[\text{HClO}_4]_0 = 0,03$ M, $[\text{KIO}_3]_0 = 0,0752$ M i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,269$ M, $T = 37$ °C i brzina mešanja 900 rpm

Uticaj različitih tipova glina na Briggs-Rauscher reakciju, sumiran je u tabeli 1. Različiti tipovi glina različito su uticali na dužinu trajanja oscilatornog stanja (τ_{osc}), kao i na broj oscilacija (n).

Tabela 1. Uticaj različitih tipova glina na dužinu oscilatornog perioda (τ_{osc}) i broj oscilacija (n) BR reakcije

Glina	τ_{osc}	n
/	100	38
Texas	122	48
Wyoming	98	37
Bogovina	gasi oscilatornost	/
Mečji Do	125	49
Clay-desiccant	138	55
Kaolin 1	gasi oscilatornost	/
Kaolin 2	111	41
Kaolin 3	28	5

Efekte različitih tipova sirovih glina na oscilatornu BR reakciju mogu se podeliti u tri grupe. Podela je izvršena u zavisnosti od njihovog uticaja na dužinu oscilatornog stanja i broja oscilacija. Prvu grupu čine gline koje ne utiču značajno na trajanje BR oscilograma, kao što je Wyoming. Gline kod kojih je izražena inhibicija ili potpuno gašenje oscilatornog ponašanja su članovi druge grupe (Kaolin 1, Kaolin 3 i Bogovina). Treća grupa se sastoji od glina koje pokazuju katalitički efekat na BR reakciju. Ovaj efekat se ogleda u produženom oscilatornom periodu, a ovoj grupi pripadaju gline: Texas, Mečji Do, Kaolin 2 i komercijalno dostupna glina Clay-desiccant. Gline Mečji Do i Texas pokazuju istovetan katalitički uticaj na BR oscilogram, ukazujući na sličan mehanizam delovanja, dok komercijalna glina Clay-desiccant značajno produžava oscilatorni period (tabela 1).

Dobijeni rezultati pokazuju da se BR reakcija može koristiti kao korisna, efikasna i osetljiva matrica za ispitivanje glina, koja je veoma brzo (reda veličine trajanja oscilograma, 2 min) ukazala na razlike u sastavu kaolina (Kaolin 1-3) od različitih proizvođača. Iako pripadaju istom tipu gline, kaolini različitih proizvođača su pokazali razlike u uticaju na BR reakciju. Razlike u početnom sastavu ispitivanih glina, direktno utiču na BR reakciju. Jedno od mogućih objašnjenja uočenog katalitičkog efekta, može se pripisati izluživanju gvožđa [8], koji je prirodno prisutan element u glinama i može dodatno da katalizuje BR reakciju [9]. Kod inhibicije i gašenja oscilatornosti dolaze do izražaja adsorpcione sposobnosti gline. Naime, pretpostavlja se da tokom ovih procesa dolazi do adsorpcije Mn^{2+} jona iz rastvora. Pošto metalni Mn^{2+} jon katalizuje BR reakciju [9], usled smanjene koncentracije Mn^{2+} katalizatora reakcija se ne odigrava - dolazi do gašenja oscilatornog ponašanja (Bogovina i Kaolin 1), ili pak biva inhibirana kao u slučaju uzorka Kaolin 3. Glina Wyoming sa najvećom vrednošću ukupne alfa i beta aktivnosti ne utiče na dužinu trajanja BR reakcije. Pod pretpostavkom da ukupna beta aktivnost u najvećoj meri potiče od ^{40}K , ova glina ne utiče na BR reakciju zbog potencijalnog otpuštanja K. Zbog postojanja kalijumovog jona (prisutnog iz KIO_3) u BR reakciji, ova glina nema katalitičko dejstvo. Glina sa najmanjom vrednošću alfa i beta aktivnosti Clay-desiccant znatno produžava oscilatorni period BR reakcije, što možda

ukazuje na prisustvo veće koncentracije metalnih neradioaktivnih jona (npr. jona Ce i F), koji dodatno katališu oscilatorni proces.

4. ZAKLJUČAK

U radu su primenjene dve metode za ispitivanje uzoraka glina: određivanje radioaktivnosti merenjem ukupne alfa i beta aktivnosti i primena oscilatorne reakcije Briggs-Rauscher, koja je prvi put upotrebljena kao matrica za ispitivanje ove vrste materijala. Rezultati dobijeni određivanjem ukupne alfa i beta aktivnosti u glinama su upoređeni sa odzivom BR reakcije na ovu vrstu analita. Navedena istraživanja su dala preliminarne rezultate, koji bi se mogli upotpuniti ispitivanjem strukturnih i teksturnih osobina ovih uzoraka gline, čime bi se moglo detaljnije govoriti o mehanizmu dejstva glina na BR matricu.

5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, u okviru projekata broj III 43009, 172015 i III 45001.

6. LITERATURA

- [1] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*. Elsevier Amsterdam, 2013.
- [2] G. Brown, P. Nadeau. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, Part A 311, 198, 221-240.
- [3] T. S. Briggs, W. C. Rauscher. An Oscillating Iodine Clock. *J. Chem. Educ.* 50, 1973 496-496.
- [4] I. R. Epstein, J. A. Pojman. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1998.
- [5] R. Cervellati, K. Höner, S. D. Furrow, C. Neddens, S. Costa. The Briggs-Rauscher Reaction as a Test to Measure the Activity of Antioxidants. *Helv. Chim. Acta*, 84, 2001, 3533-3547.
- [6] R. Cervellati, S. D. Furrow. Perturbations of the Briggs–Rauscher oscillating system by iron–phenanthroline complexes. *Inorg. Chim. Acta*, 360, 2007, 842-848.
- [7] S. D. Furrow, K. Höner, R. Cervellati. Inhibitory Effects by Ascorbic Acid on the Oscillations of the Briggs-Rauscher Reaction. *Helv. Chim. Acta*, 87, 2004, 735–741.
- [8] B. Dousova, L. F. Uitova, D. Kolousek, M. Lhotka, T. M. Grygar, P. Spurna. Stability of iron in clays under different leaching conditions. *Clay. Clay Miner.*, 62, 2014, 145–152.
- [9] S. V. Rosokha, L. P. Tikhonova, A. Bakai. Criteria For Catalyst Selection In Briggsrauscher Oscillatory Chemical Reactions. *Theor. Exp. Chem.*, 32, 1996, 160-163.

**GROSS ALPHA AND BETA ACTIVITY IN CLAY AND THE
INFLUENCE OF CLAY ON DINAMIC OF BRIGGS-RAUSCHER
REACTION**

Bojan Ž. JANKOVIĆ¹, Marija M. JANKOVIĆ², Maja C. PAGNACO¹, Nataša B. SARAP² and Tihana MUDRINIĆ³

- 1) Faculty of Physical Chemistry, Department of General Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia, bojanjan@ffh.bg.ac.rs
- 2) Radiation and Environmental Protection Department, Institute of Nuclear Sciences „Vinča”, University of Belgrade, Belgrade, Serbia
- 3) Center for Catalysis and Chemical Engineering, Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

ABSTRACT

This paper presents the screening method for determination of the gross alpha and beta activity in clay samples. The measurements were performed using a low-level gas proportional counter. The influence of clays on the Briggs-Rauscher oscillatory reaction is also shown. Briggs-Rauscher (BR) reaction is an oscillatory reaction in which the oxidation of malonic acid ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) and potassium iodate (KIO_3) is catalyzed with manganese ions (Mn^{2+}) in acid medium (HClO_4). This reaction is successfully used as a matrix to determine the concentration of analytes, as well as their potential antioxidant/antiradical activity. In this paper, for the first time, BR reaction system was used as a medium for investigation different types of clay.