

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
Füüsika Instituut

Tarvo Metspalu

**SÜSINIKNANOTORUDE FUNKTSIONALISEERIMINE NING
RADIOMARKEERIMINE RA-226 AATOMITEGA**

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad: PhD Madis Kiisk

MSc Siiri Suursoo

Kaitmisele lubatud

Juhendaja

allkiri, kuupäev

Tartu 2013

Sisukord

LÜHENDID	3
1. Sissejuhatus	4
1.1 Teemaatika olulisus	4
1.2 Töö eesmärk	4
1.3 Autori osa töös ja töö tutvustus	5
2. Valdkonna ülevaade	6
2.1 Süsiniknanotorud (CNT).....	6
2.1.1 CNT süntees CVD meetodil	7
2.1.2 CNT funktsionaliseerimine	7
2.2 Nanomeditsiin	9
2.2.1 Radiomarkeerimine	9
2.3 Nanotoksikoloogia ja nanoohutus	10
3. Mõõtmismetodid.....	12
3.1 Vedeliktsintsillatsioon	12
3.1.1 Sekulaarne tasakaal	13
3.2 Gammaspktrometria	13
3.3 Skaneeriv elektronmikroskoop.....	15
3.3.1 Fokuseeritud ionkiire meetod	15
3.3.2 Energia hajuvusspektroskoopia	15
4. Materjal ja meetodika.....	17
4.1 Funktsionaliseeritud CNT (fn. CNT)	17
4.2 Baariumiooniga poogitud fn. CNT	20
4.3 Ra-226 isotoobiga poogitud fn. CNT	21
5. Eksperimendid ja tulemused.....	25
5.1 Funktsionaliseeritud CNT (fn. CNT)	25
5.2 Baariumiooniga poogitud fn. CNT	26
5.3 Ra-226 isotoobiga poogitud fn. CNT	27
5.3.1 Lahuse pH mõju saagisele	28
6. Järeldused	30
7. Kokkuvõte	31
8. Summary in English	33
9. Tänuavaldused	35
10. Viited	36
LISA 1 RA-226 STANDARDLAHUS	39
LISA 2 LSC MÕÕTMISED.....	43
LISA 3 GAMMASPEKTROSKOOPILISED MÕÕTMISED	46
LISA 4 SEM+FIB PILDID	48

LÜHENDID

CNT – süsiniknanotorud (*carbon nanotubes*)

fn. CNT – funktsionaliseeritud süsiniknanotorud

SWNT – ühekordse seinaga süsiniknanotorud (*single-walled carbon nanotubes*)

MWNT – mitmekordsete seintega süsiniknanotorud (*multi-walled carbon nanotubes*)

CVD – keemiline sadestamine aurufaasist (*chemical vapor deposition*)

PEG – polüetüleenglükool (*polyethylene glycol*)

SPECT – üksikfooton-emissioon kompuutertomograafia (*single-photon emission computed tomography*)

PET – positron-emissioontomograafia (*positron emission tomography*)

MRT – magnetresonantstomograafia (*magnetic resonance imaging – MRI*)

EPR – suurendatud läbitavuse ning peetuse efekt (*enhanced permeability and retention effect*)

MSDS – materjali/kemikaali ohutuskaart (*material safety data sheet*)

LSC – vedelikstsintillatsioonloendamine/-loendur (*liquid scintillation counting/counter*)

PLI – impulsi pikkuse indeks (*pulse length index*)

SEM – skanneeriv elektronmikroskoop (*scanning electron microscope*)

FIB – fokuseeriv ioonkiir (*focused ion beam*)

HPGe – kõrge puhtusega germaanium (*high purity Germanium*)

GSM – gammaspektromeeter/gammaspektromeetria (*gamma spectrometry*)

EDS/EDX – energia hajuvusspektroskoopia (*energy-dispersive (X-ray) spectroscopy*)

1. Sissejuhatus

1.1 Teemaatika olulisus

Nanotehnoloogia on kaasaegne teadusvaldkond, kus uuritakse osakesi, mille vähemalt üks pikkusdimensioonidest on suurusjärgus 1 kuni 100 nanomeetrit. Nanoosakesed on defineeritud kui nano- või mikromõõtmeter väikesed objektid, mis käituvad nii füüsikalise-keemilistelt omadustelt kui ka keskkonnas liikumise käigus tervikuna.[1]

Kuigi peamiselt tegeletakse osakeste võimalike kasulike kasutusvaldkondade uurimisega (näiteks meditsiinis), on tõusnud ka probleemküsimus nende kahjulikkuse kohta keskkonnale, peamiselt imetajate (sh. inimeste) tervisele. Nanoosakesi ei toodeta ainult nanotehnoloogilistes tööstustes, vaid neid tekib ka looduslikult ning inimtegevuse tagajärjel, kuid erinevate nanoosakeste toksilisuses pole endiselt üksmeelele jõutud.

1.2 Töö eesmärk

Antud uurimisvaldkond on väga aktuaalne, kuna nanotehnoloogiad ning -tööstused kasvavad suure kiirusega, kuid puudub ülevaade nende toodete ohtlikkusest keskkonnale.

Nanoosakeste väiksuse tõttu on neid raske visuaalselt jälgida: optiliste mikroskoopide tööpiirkond lõpeb umbes 350 nm läbimõõduga osakeste juures ning teised mikroskoopia meetodid, millest tuleb täpsemalt juttu mõõtmismeetodite peatükis, katavad vaid väga väikese ruumilise ulatuse ning on võimelised tuvastama vaid suuri kontsentratsioone. Olukorras, kus on vaja jälgida nanoosakesi keskkonnas või materjalides lisandainete kontsentratsioonide tasemel, on vaja kasutada ülitundlikke meetodeid. Konkurentsituks tundlikuimaks meetodiks on nanoosakeste radiomarkeerimine, mis juhul pannakse nanoosakestele külge radionukliidid. Nende poolt tekitatud ioniseerivat kiirgust on võimalik jälgida suuremas ruumi piirkonnas, täpsema resolutsiooniga ning väiksema ajalise lahutusega.[2] Meetodi abil on võimalik uurida ka nanoosakeste dünaamikat elusorganismides ning nende mõju elusrakkudele.

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks on leida, kas süsiniknanotorude funktsionaliseeritud derivaate on võimalik efektiivselt radiomarkeerida, kasutades radiomarkeri mudelina raadiumi isotoopi Ra-226. Uurimistöö käigus leitakse markeerimist peamiselt mõjutavad

keemilised ja füüsikalised parameetrid ning määratakse markeerimise saagis. Radionukliid Ra-226 valiti mudelaineiks kahel põhjusel: antud materjalide detekteerimiseks sobiva ioniseeriva kiirgustüübi (gammakiirgus tahketest materjalidest tuvastamiseks ning alfakiirgus vedelikest tuvastamiseks) emiteerimine ning kerge kättesaadavuse tõttu.

1.3 Autori osa töös ja töö tutvustus

Bakalaureusetöö autori ülesanne on koostöös keskkonnanafüüsika ning nanostruktuuride füüsika laboriga panna alus süsiniknanotorude funktsionaliseerimisele ning nende radioaktiivse markeerimise meetodika väljatöötamisele.

Autori osa töös oli:

- 1) planeerida ja selekteerida nanotorude radiomarkeerimismeetod arvestades märgistatavat materjali, olemasolevaid laboratoorseid võimalusi ning olemasolevaid radionukliide;
- 2) valmistada ette laboratoorsed tingimused katsete läbiviimiseks;
- 3) viia läbi katsetused erinevate füüsikaliste ja keemiliste tingimuste juures;
- 4) teostada katseproovide gammaspektrometrilised ja vedeliktsintillatsioonmõõtmised;
- 5) analüüsida saadud mõõtetulemused ning teha järeldused meetodi rakendatavuse kohta.

Bakalaureusetöö algab ülevaatega nanoosakestest (täpsemalt süsiniknanotorudest: nende sünteesist ning funktsionaliseerimisest) ning nanomeditsiinist ja -tehnoloogiast. Pärast sissejuhatavaid valdkonna ülevaate peatükke on kirjas katseinformatsiooni protokollid: mõõtevahendid ja –meetodid, millesse kuulub katsevahendite ja –aparatuuri kirjeldus, katsekorraldus ja kasutatud meetod ning tulemused ja järeldused. Kokkuvõttes peatükis tuleb juttu ka radiomarkeerimisega seotud eksperimentide ideedest tulevikuks.

2. Valdkonna ülevaade

2.1 Süsiniknanotorud (CNT)

Süsiniknanotorud (CNT) on silinderja nanostruktuuriga süsiniku allotroobid, mille pikkus jääb keskmiselt mikromeetrite ning läbimõõt kuni 100 nm suurusjärku. Nanomõõtmetes süsinikuahelatest moodustunud torujat kiulist ehitust täheldati esmakordselt 1952. aastal vene teadlaste L.V.Raduškevitši ja V.M. Lukjanovitši poolt läbiviidud katsetes [3]. Siiski ei liigitatud avastatud fiibreid veel nanotorudeks ning nende uurimine kogus uuesti hoogu alles 1984. aastal, kui avastati fullereeni (C_{60}) nanostruktuur [4]. Konkreetsem huvi sünteetiliste süsiniknanotorude vastu tekkis 1991. aastal, kui Jaapani teadlane Sumio Iijima avaldas esimesena CNT teemalise artikli [5]. Paari järgneva aasta jooksul kinnitati esimesed meetodid ühekordse seinaga (SW(C)NT) ning mitmekordsete seintega (MW(C)NT) CNT tootmiseks [6]. Viimased moodustuvad mitmest kontsentrisest erineva läbimõõduga ühekordse seinaga torust, mis koosnevad süsinikuaatomitest (kokkurullitud grafeenilehtedest ehk benseeni molekulidest moodustunud süsiniklehtedest), kusjuures individuaalsed tuubulid mõjutavad teineteist tõmbejõuga 0,5 eV/nm [7].

Nanomaterjalil on van der Waalsi jõudude tõttu tendents moodustada puntraid ehk aglomeraate, mistõttu omab ta reageerimiseks selle võrra vähem vaba pinda. CNT (eelkõige puhta toodanguna – inglise keeles *pristine CNT*) on halvasti lahustuv kõiksugustes orgaanilistes ja vesilahustes ning on raskesti manipuleeritav [8]. Siiski on võimalik CNT omadusi muuta läbi spetsiifiliste keemiliste protsesside, millest tuleb edaspidi juttu.

Veel paarkümmend aastat tagasi vaid teadlaste poolt uuritav eksklusiivne materjal on jõudnud tänapäevaks tööstuslike tootmismahitudeni. Seda eelkõige tänu CNT erakordsele soojus- ja elektrijuhtivusele ning mehaanilistele omadustele. Süsiniknanotorude omadused sõltuvad suuresti nende läbimõõdust, pikkusest ning kiraalsusest ehk heksagonaalsete ahelate moodustumise nurgast toru telje suhtes.[9] Mis puudutab tõmbetugevust ning elastsuskoefitsienti, siis CNT on tugevaim ning jäigim materjal, mis on seni avastatud. Samuti on see seni kõige suurema pikkuse ja läbimõõdu suhtega ($132 \cdot 10^6:1$) sünteesitud materjal maailmas [10].

CNT leiab lisaks nanotehnoloogiale, elektroonikale ja optikale kasutust ka struktuurmaterjalide lisandina (nt. osana süsinikfiibrist valmistatud pesapallikurikates või

autojuppides) ning tema tähtsus ja rakendusvõimalused on üha kiiremini suurenemas ka nanomeditsiini ja nanoohutuse valdkondades. Süsiniknanostruktuuridest valmistatakse kõige enam MWNT-d (2015. aastal prognoositavalt 12 300 tonni kõikide kvartalite peale kokku). SWNT tootmine on hulga väiksem, kuna protsessiga kvaliteetse toodangu saamine on oluliselt keerukam, kuid nad on elektroonika kasutuses efektiivsemad.[11]

2.1.1 CNT süntees CVD meetodil

Süsiniknanotorude sünteesiks on erinevaid meetodeid, üheks esimeseks neist S.Iijima poolt 1991. aastal välja pakutud elektrilise kaarlahendusega tahma aurustamine, mis sarnanes fullereenide tootmisprotsessiga. Kaarlahenduse negatiivsel elektroodil hakkasid kasvama nõelataolised mitmekihilised CNT-d, mis koosnesid kahest kuni viiekümnest kotsentrilisest grafeenilehest. Veel kasutatakse laserablatsiooni ning kontrollitud põletamise meetodeid, kuid viimane neist ei paku oma lihtsusest hoolimata veel piisavalt ühtlaste omadustega süsiniknanotorusid.[12]

Tänapäeval kõige levinum ja massilisem CNT tootismeetod on keemiline sadestamine aurufaasist (CVD) [13]. See on keemiline protsess, mida kasutatakse suure puhtusega materjalide tootmiseks. Selle käigus viiakse aurudesse lähteained ehk prekursorid, mis moodustavad reaktsioonide käigus spetsiaalsele katalüütilisele alusele sünteesitavat ainet. Protseduuri toimimise põhimõtted on veel detailides selgusetud, kuid teooria pakub välja, et nanotorud kasvavad vertikaalselt katalüsaatoriks olevale metallile.[14]

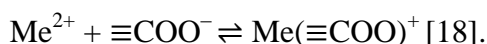
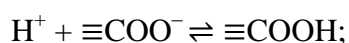
2.1.2 CNT funktsionaliseerimine

Süsiniknanotorude funktsionaliseerimise käigus viiakse CNT läbi keemilistest protsessidest, mille käigus muutub nende struktuur, keemilised omadused ning reageerimisaktiivsus- ja võimekus teiste ainetega. Protseduuri motivatsiooniks on tihti suurendada CNT lahustuvust, et viia teatud lahustes läbi edaspidiseid soovitud reaktsioone.

Peamised lähenemismetoodikad kvaasi-ühedimensionaalse CNT struktuuri modifitseerimiseks saab jaotada kolme kategooriasse: keemiliste gruppide kovalentne sidumine π -sidemetega konjugeeritud CNT skeletile, mittekovalentne funktsionaalmolekulide või -gruppide adsorbeerimine CNT seintele ning CNT õõnsuse täitmine soovitud molekulidega [8].

Kuigi süsiniknanotorud koosnevad grafeenilehtedest, pole need kunagi ideaalsed ning sisaldavad alati vähemalt 1-3% ulatuses defekte, mis on suurema reageerimisvõimega kui ülejäänud toru osa. Siia alla käivad fullereeni-laadsed toru otsad, külgeinades asuvad tüüpilistest kuusnurksetest struktuuridest erinevad viisnurk-seitsenurk paarid (Stone-Wales'i defektid), sp^3 -hübridiseerunud defektid ja vakantsid.[9]

Selleks, et muuta CNT üldist keemilist potentsiaali, on võimalik läbi viia CNT külgeinte kovalentne oksüdatiivne funktsionaliseerimine happesegudega, mis juhul tekitatakse defektseid gruppe juurde. See protsess toimib seda efektiivsemalt, mida väiksem on toru välisseina raadius ehk mida suurem selle kõverus. Happed „lõikavad“ torusid lühemaks (st. lõhuvad süsinikuahelaid), reageerivad CNT aktiivsemate piirkondadega ning tekitavad pindmisele kihile karboksüülrühmad ($\equiv\text{COOH}$, kus \equiv tähistab CNT pinda).[15][16] Dissotsiatsiooni käigus võib karboksüülrühm loovutada vesiniku jättes alles negatiivse laenguga $\equiv\text{COO}^-$ grupi. Nende rühmade abil on võimalik siduda positiivseid (divalentseid) ioone segades funktsionaliseeritud süsiniknanotorusid vastava metalli soolaga [17]. Klassikalise kompleksi moodustamise teooria alusel (Me^{2+} – kahevalentne metalliioon):



CNT pinnalaeng, mis määrab ära nende ionvahetuse võimekuse, sõltub lahuse pH väärtusest. Mida rohkem vesinikioone lahus sisaldab (mida madalam on pH), seda tõenäolisemalt jäävad alles karboksüülrühmad ning metalliioonid ei kinnitu funktsionaliseeritud süsiniknanotorudele. Lahuse pH väärtust, mille juures CNT pinnalaeng on võrdne nulliga, tähistatakse vastavalt pH_0 ning see on seda madalama väärtusega, mida enam karboksüülrühmasid süsiniknanotorud omavad (mida funktsionaliseeritumad on süsiniknanotorud). Kui lahus, mis sisaldab poogitavaid ioone, väheneb neutraalselt pH väärtuselt pH_0 väärtusele, siis väheneb vastavate ionide suunitletum liikumine ning lõpuks ei toimu keemilist sidumist. Tõstes pH väärtust (lähenedes aluselisele keskkonnale, vähendades vesinikioonide kontsentratsiooni) suureneb ionide suunitletum liikumine ning suureneb ka kationide sidumise efektiivsus. [19]

Funktsionaliseerimise detailne protsess ning antud protseduuri mõju nanoosakestele on endiselt väga empiiriline valdkond ning seetõttu pole veel teadlaste seas üksmeelset selgust.

2.2 Nanomediitsiin

Nanomediitsiin on kiiresti arenev nanotehnoloogia valdkond, milles kasutatakse nanoosakesi erinevatel meditsiinilistel eesmärkidel: diagnoosimisel, füüsiliste ja patoloogiliste protsesside jälgimisel, (kemo)teraapias ning bioloogiliste süsteemide kontrollimisel. Nanoosakeste püsimist organismis iseloomustatakse tsirkulatsiooni poolestusajaga, millele vastab ajavahemik alates nanoosakeste organismi viimise hetkest kuni momendini, mille jooksul nende kontsentratsioon vereringes on vähenenud kaks korda. Loomulikku nanoosakeste vähenemist vereringes põhjustavad imetajate puhul immuunsussüsteem, seda eriti suuremate osakeste puhul kui 200 nm, ning neerufiltratsioon, mis eemaldab vereringest alla 10 nm suurusjärgus nanoosakesed. Seetõttu kasutatakse nanomediitsiinis peamiselt nanoosakesi suurusjärgus 10 kuni 200 nm.[20]

Osakeste organismis püsimise aja pikendamiseks on võimalik modifitseerida osakeste pinnamorfoloogiat ja -koostist ehk osakesi funktsionaliseerida, mis omakorda muudab osakeste pinnakeemiat ning vastavalt ka mõju organismile. Ühe nanomediitsiinis laialdaselt kasutusel oleva protsessina on välja arendatud pegüleerimine, mille käigus lisatakse nanoosakeste pinnale orgaanilised polüetüleenglükooli (PEG) ahelad, mis võimaldab ära petta organismi immuunsussüsteemi ning pikendada osakeste tsirkulatsiooni poolestusaega.[21]

Nii SWNT, MWNT kui ka fullereenid on nanomediitsiinis kasutusel oma eripärase õõnsa geomeetria tõttu, mis võimaldab nende struktuuri sisse viia ravimaineid ning kasutada neid viimaste transportööridena vajalikesse sihtkohtadesse. Nanomediitsiinis on kasutusel veel suurel hulgal teisigi nanoosakesi, kuna rakendusvaldkondasid on palju ning osakeste omadused on erinevad. Nii rakendatakse näiteks raudoksiidi nanoosakesi MRT kontrastainena ning erinevat tüüpi liposoomi ehk lipiididest moodustatud kerajaid osakesi ning mitselle ravimite transportööridena. Kulla nanoosakesi rakendatakse nende biosobilikkuse ja pinnaplasmoni resonantsi abil indutseeritud optiliste omaduste tõttu väga laialdastes valdkondades (kuna neid saab toota erinevate struktuuridena), pooljuhtidest valmistatud kvantpunkte kuvamismeetodites jne. [22]

2.2.1 Radiomarkeerimine

Radiomarkeerimine on protsess, mille käigus poogitakse uuringutes kasutatavatele osakestele keemiliste sidemete abil külge radioaktiivseid aatomeid või sünteesitakse nanoosakesi, mis

sisaldavad juba tootmisest alates radioaktiivseid isotoope. Samuti võimaldab nanoosakeste kiiritamine kõrge energiaga laetud osakeste või neutronitega toota radioaktiivseid nanoosakesi. Kõikidel juhtudel nimetatakse radioaktiivseid komponente neis radiomarkeriteks. [22]

Patoloogiliste protsesside ja kogumite kuvamiseks ning diagnoosimiseks kasutataksegi radiomarkeeritud nanoosakesi, mis kogunevad kasvajatele omase suurendatud läbitavuse ning peetuse efekti (EPR) tõttu suurematesse hulkadesse. Sellisel juhul nimetatakse protsessi nanoosakeste passiivseks suunamiseks. Aktiivse suunamise puhul kasutatakse kaheastmelist injekteerimist erinevate nanoosakeste rühmadega, millest ühed suurendavad sihtmärgi juures teiste nanoosakeste vastuvõtlikkuse ja aglomeerumise tõenäosust. Radioaktiivsete aatomite olemasolu tõttu on võimalik vastavate osakeste koguseid hinnata üksikfooton- või positronemissiooni kompuutertomograafia (SPECT ja PET) kuvamismeetodite abil.[23]

Üks tüüpilisemaid kasutusel olevaid radiomarkereid on Cu radioaktiivne isotoop Cu-64, kuid on läbi viidud eksperimente ka antikehadega funktsionaliseeritud ning indium-111 radionukliidiga markeeritud SWNT-ga, mille puhul uuriti nende mõju kasvajatele [24].

2.3 Nanotoksikoloogia ja nanoohutus

Nanotoksikoloogia on teadusvaldkond, mis uurib nanoosakeste mõju organismidele ning ökoloogilisele keskkonnale üldiselt. Kuna nanoosakesed omavad suuremat eripindala (osakeste väline pindala ruumalaühiku kohta) kui sama keemilise koostisega suuremad osakesed, on nende reageerimisvõime kordades suurem, milles seisnebki nende peamine ohtlikkus.

Uusimate teooriate alusel häirivad nanoosakesed mikrotasandil bakterite ja rakkude oksüdatiivsete stressorite ning antioksidantide, mis kontrollivad ja reguleerivad eelmiste tööd, omavahelist tasakaalu ehk tekitavad organismis sügavat oksüdatiivset stressi. Mõõdukas oksüdatiivne stress on seevastu vajalik organismi kaitsemehhanismide käivitamiseks. Oksüdatiivsed stressorid toimivad üldjuhul vabade radikaalide (molekulid, mille välisel elektronihil on paardumata elektron) tekitamise kaudu, mis tekitavad omakorda uusi vabasid radikaale, suurendades molekulide reaktsioonivõimelisust. Nanoosakeste kõrval on tuntumad oksüdatiivsed stressorid raskemetallid (nt. suitsu ja vingu koostises), UV- ja mikrolainekiirgus, mõned ravimid (nt. parasetamool), ioniseeriv kiirgus jt.[25][26]

Tüüpiline meetod nanoosakeste (ja üldiselt kõikvõimalike kemikaalide) tsütotoksilisuse määramiseks on LIVE/DEAD[®] test, mille puhul eksponeeritakse erinevaid rakukolooniaid uuritavale ainele. Fikseeritud aja möödumisel mõõdetakse testis kasutatava mittemürgise abikemikaali valgusintensiivsust pärast selle ergastamist teatud lainepikkustel. Kuna elusatesse rakkudesse imendunud abiaine ergastub erineval lainepikkusel kui katkise rakumembraaniga ehk surnud rakkude vahel olles, siis on võimalik selle protsessi abil tuvastada elusate ja surnud rakkude suhet, mis ongi tsütotoksilisuse määraks.[27]

Paljudele nii looduslikult esinevatele kui ka tööstuslikult toodetavatele ainetele on koostatud standardiseeritud materjali ohutuskardid (MSDS). Need sisaldavad endas infot vastava aine füüsikaliste omaduste kohta (k.a. sulamis-, keemistemperatuur jne.), keemiliste omaduste kohta, hoiustamise ja kasutuselt kõrvaldamise kohta, kui ka toksilisuse (k.a. iganenud LD-50), tervise mõjude, vajaliku esmaabi ning vajaliku kaitsevarustuse kohta [28].

Kuna nanomõõtmetes osakeste tootmise puhul on hulganisti parameetreid, mida tuleb jälgida ja kõrge täpsusega kontrollida ning mis mõjutavad seeläbi ka toodangu ühtlust, on saadav tulem siiski iga kord unikaalne ning vähemal või suuremal määral heterogeenne. Kuna aga nanoosakeste omadused sõltuvad just suuresti nende mõõtmetest, siis käituvad ka individuaalsed partiid organismis erinevalt. Seetõttu pole veel sama koostisega kuid erinevate omadustega nanoosakeste jaoks saadud üheselt vastuvõetavaid MSDS andmeid.

Kuna ka süsiniknanotorude sünteesi protsessis esineb mõningate parameetrite fluktuatsioone, siis nendegi puhul saadakse erinevate omadustega partiisid. Artiklid CNT toksilisuse kohta on seetõttu suuresti vasturääkivad ning nendele määratud riskilauseid erinevad kahjulikust äärmiselt mürgiseni. Olenevalt CNT ahelate pikkusest võib organism nendest vabaneda eelpool mainitud protsesside abil: immuunsussüsteemi normaalse talituse või neerufiltratsiooni kaudu, kui osakeste pikkused jäävad alla 10 nm või üle 200 nm. Vahepealsetel pikkustel võivad süsiniknanotorud käituda aga kui asbestikiud, kusjuures ühekihilisi süsiniknanotorusid peetakse mürgisemaks kui mitmekihilisi süsiniknanotorusid.[29]

3. Mõõtmismetoodid

3.1 Vedelikstsintillatsioon

Vedelikstsintillatsioonil põhinev loendamine (LSC) on standardne laboratoorne meetod, mille abil on võimalik detekteerida alfa- ja beetakiirgust ning madalama energiaga gammakiirgust. Mõõdetavad proovid lahustatakse, emulgeeritakse või suspendeeritakse pindaktiivses orgaanilises stsintillatsioonikokteilis, mis sisaldab nii fosforestseerivaid* kui ka luminescentseerivaid lisandeid – fosfoore. Meetod põhineb radioaktiivsel lagunemisel vabanevast energiast tekkinud footonite loendamisel. Kuna alfa- ja beetaosakesed tekitavad erineva intensiivsusega ja kestvusega valgusimpulsse, on neid võimalik teineteisest eristada.[30]

Bakalaureusetöös on antud meetodi abil uurimise all Ra-226 isotoobiga rikastatud veeproovid, mis jäid jääkvedelikena alles radiomarkeerimise katsepartiide filtreerimisest. Tulemuste abil tehakse selgeks Ra-226 kadu antud protsessis ning kasutatavate lahuste aktiivsus järgnevateks katsepartiideks, kui pole kasutatud standardlahust (vt. LISA 1).

Uuritav aine emulgeeritakse kokteiliga läbipaistvate seintega 20 ml küvetis enam-vähem suhtega 1:1. Seejärel suletakse kork tugevasti ning loksutatakse proovi ~2 minuti jooksul. Ekstraheerivate kokteilide tööpõhimõtte seisneb uuritava organofiilse aine eraldamises vee faasist hüdrofoobsesse stsintillatsioonikokteili faasi. Seega saab proovis Ra-226 tütar nukliid Rn-222 kergemini kokteilifaasi üle minna, sest Rn-222 on gaasiline aine, mis lahustub orgaanilistes ühendites tunduvalt paremini kui vees. Tulemusena tekib viaalis kahefaasiline süsteem: veekiht ning stsintillatsioonikokteili kiht.

Kuna Ra-226 kokteilikihhi sisse ei ekstraheerita, saab tema aktiivsust proovis hinnata tütar nukliidide Rn-222, Po-218 ja Po-214 alfalagunemiste järgi, mida LSC igatühte 100% efektiivsusega mõõta ei suuda. Kuna osa nukliide laguneb paarikümne mikrosekundi jooksul, umbes sama aja jooksul, mis kulub mõteseadmle ühe impulssi töötlemiseks, jääb konkreetne impulss registreerimata ning seda akumul eeruvat aega nimetatakse surnud ajaks. Mittetäielik efektiivsus tuleneb peamiselt aparadi surnud aja ja Po-214 poolestusaja kombinatsioonist (Po-214 poolestusaeg on 164.3(2) μ s) kui ka katsespetsiifilistest parameetritest (nt. osa gaasilisest radoonist võib ikkagi jääda veefaasi). Seetõttu mõõdab LSC

* Tasub täheldada, et fosfor ei ole fosfoor. Fosforestsentsi asemel toimub selles kemoluminescents.

proovi teatud efektiivsusega, mis pannakse paika samades oludes valmistatud kalibratsiooniprooviga, mille Ra-226 aktiivsus on teada. Alfaosakeste registreerimise efektiivsus määrab selle, et iga reaalne raadiumi alfalagunemine esitub seadmes efektiivsuse kordse lugemite arvuna.

3.1.1 Sekulaarne tasakaal

Kui emanukliidi radioaktiivse lagunemise vaatlemise algusest on möödunud vähemalt seitse tütar nukliidi poolestusaega, tekib radioaktiivses reas sekulaarne tasakaal eeldusel, et tütar nukliidide poolestusajad on tunduvalt lühemad kui emanukliidi poolestusaeg. See tähendab, et kõigi radioaktiivse rea liikmete aktiivsused on võrdsed:

$$\lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \dots = \lambda_m \cdot N_m,$$

kus m on radioaktiivsete elementide arv radioaktiivses reas, N_m vastava radioaktiivse elemendi osakeste arv ning λ_m elemendile vastav lagunemiskonstant.[31]

Sekulaarset tasakaalu tuleb kindlasti tähele panna LSC proovide mõõtmisel (vt. LISA 2), kuna vahetult pärast viaali sulgemist ning selle aktiivsuse mõõtmist, kui katsevedelikus olevad radionukliidid pole jõudnud veel sekulaarse tasakaaluni, ei ole võimalik hinnata proovi emanukliidi aktiivsust. Seetõttu on radioaktiivse rea liikmete omadusi arvestades võimalik toimida kahte moodi. Esiteks võib proovi mõõta vähemalt kolmel järjestikusel ajal ja lähendada katsepunkte vastava asümptootilise eksponentfunktsiooniga, mille abil saab hinnata lõplikku aktiivsust, mille tütar nukliid ja seega ka emanukliid peaksid sekulaarse tasakaalu korral saavutama. Kusjuures tuleb täheldada, et mida suuremad on katsepunktide vahelised ajavahemikud, seda täpsem on ka lähendfunktsioon (samal võib ka võtta rohkelt mõõtepunkte). Teisalt võib ära oodata proovi sekulaarsesse tasakaalu jõudmise ning seejärel registreerida tütar nukliidi aktiivsuse (antud juhul võrdne emanukliidi aktiivsusega), mis võimaldab hinnata katsevedeliku Ra-226 aktiivsust.

3.2 Gammaspektromeetria

Gammaspektromeetria (ka γ -spektromeetria) uurib ergastatud aatomituumade poolt kiiratud γ -kvantide energetilist koostist. Kuna igat γ -kiirgavat nukliidi iseloomustab talle

ainuomane γ -spekter, on gammaspektromeetriliste mõõtmiste abil võimalik kindlaks teha, milliseid radionukliide ja millistes kogustes proovis esineb. [32]

Pooljuht-gammadetektorites leiab aset kolme tüüpi footoni neelamisega seotud nähtust (kvandi energia kasvamise järjekorras): fotoefekt, Comptoni hajumine ning elektron-positron paari teke (MeV suurusjärgus γ -kvantide olemasolul). Gammafooton võib läbida viimased kaks interaktsiooni (kusjuures Comptoni hajumist korduvalt) enne kui fotoefekti toimetel tema energia täielikult neelatakse. Tulemina saadakse diskreetne joonspekter, kus abtsissteljele kantakse gammakvandi karakteristiklik energia ning ordinaatteljele vastavate lugemite arv. Comptoni hajumise tõttu tekib spektrisse pidev energiajaotus, mis on tugevam spektri madalama energia osas ning väheneb kõrgetel energiatel. Elektron-positron paari teke tekitab spektrisse karakteristiklikest fotoefekti joontest 0,511 MeV või 1,022 MeV võrra väiksema energiaga jooned. Raadiumi Ra-226 isotoobile on omane 186,21 keV energiajoon.

Piigile vastava radioaktiivse isotoobi aktiivsuse saab leida vastavalt:

$$R = \frac{N}{\varepsilon \gamma t_s},$$

kus N – joonealune lugemite arv pärast fooni mahalahutamist (netopindala), γ – uuritava joone energiale vastava gammafootoni eraldumise tõenäosus, t_s – proovi spektri kogumise aeg (elus aeg – *live time*) ning ε – efektiivsus uuritavale koguenergiajoonele vastava energia juures, mis avaldub kui:

$$\varepsilon = \frac{N_{cal}}{t_{s_{cal}} R_{cal} \gamma_{cal}},$$

kus N_{cal} – kalibratsioonispektri gammajoone netopindala, $t_{s_{cal}}$ – kalibratsiooniproovi spektri kogumise aeg (elus aeg – *live time*), R_{cal} – uuritava energiaga gammapiigile vastava radionukliidi aktiivsus kalibratsiooniproovis (Bq) ning γ_{cal} – vastava energiaga gammakvanti emiteerimise tõenäosus.[32]

Bakalaureusetöös on antud meetodi abil uurimise all Ra-226 isotoobiga poogitud fn. CNT (vt LISA 3), mis paigutatakse filtermaterjalile ning see omakorda suletava kaaluklaasi, mis asetatakse mõõtmisteks detektori aktiivsele pinnale. Protseduuri käigus jälgitakse, et uuritav materjal jääks võimalikult detektori sümmeetriatelje lähedale.

3.3 Skaneeriv elektronmikroskoop

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on ülikõrge lahutusega mikroskoop, mis loob ruumilise kujutise uuritavat proovi suure energiaga (kõrgpingelise) elektronkiire abil skaneerides. Seadeldis registreerib ning analüüsib elastsete ja mitteelastsete interaktsioonide käigus proovilt hajunud sekundaarelektrone, Augeri elektrone, proovist kiiratud röntgenkvante, katoodluminesentsi ning muid karakteristikke parameetreid. SEM on üks mitmekesisemaid ja laialdasemalt kasutatavaid kuvamisinstrumente pinna mikrostruktuuri uurimiseks, kuna võimaldab saada informatsiooni vaadeldava pinna keemilisest koostisest, topograafiast, elektrijuhtivusest, kristallograafilisest ülesehitusest ning teistest omadustest.[33]

3.3.1 Fokuseeritud ionikiire meetod

Fokuseeritud ionikiire meetodil (FIB) põhinev mikroskoop meenutab oma tööpõhimõttelt SEM-i, kuid kasutab elektronide voo asemel kuni 5 nm läbimõõduga fokuseeritud (tüüpiliselt galliumi) ionidest koosnevat skaneerivat kiirt. Kaasaegsetes kõrglahutusega mikroskoopides on võimalik kasutada SEM ja FIB meetodeid eraldi või paralleelselt ühes süsteemis. Kuna FIB võimaldab proovidele täppisadestamist ning ka nende täppisfreesimist, siis mõlema meetodika üheaegne kasutamine võimaldab FIB sambaga suunatud kiire abil süvendada proovi soovitud sügavusele ning uurida seda piirkonda SEM samba elektronkiirega.[34]

Bakalaureusetöös on SEM+FIB meetodi abil saadud pildid erinevatest katsepartiidest (vt. LISA 4). Samuti kasutatakse nende abil mõõdetud röntgenkiirgust EDS analüüsi teostamiseks.

3.3.2 Energia hajuvusspektroskoopia

Energia hajuvusspektroskoopia (EDS) on keemilise analüüsi meetod, mis võimaldab määrata enamike keemiliste elementide kontsentratsiooni uuritavas proovis [35]. See põhineb uuritava proovi röntgenkiirguse kvantide energeetilise jaotuse analüüsil. Uurimiseks vajalikud kiirgusfootonid tekivad proovi suure energiaga elektronkiirega pommitades, kui elektronid löövad mitteelastsetel interaktsioonil aatomi sisekihist välja K-kihi elektroni. Seejärel täidab vakantsi välimise kihi (nt. L-kihi) elektron, emiteerides elemendile iseloomuliku energiakvandi. Kuna iga keemilise elemendi röntgenfooton omab kihtide erinevate

ionisatsioonienargiate vahe tõttu karakteristlikku energiat (lainepikkust/sagedust), on võimalik proovis vastava elemendi olemasolu detekteerida. Kõnsentratsiooni määramiseks uurimise all olevas proovis integreeritakse piigialune pindala, mis on määratud vastavale elemendile iseloomuliku kvandi energiatasemel registreeritud lugemite arvuga.

Bakalaureusetöös on antud meetodi abil uurimise all nii fn. CNT kui ka selle ionidega poogitud derivaadid. EDS võimaldab lisaks elementkoostisele hinnata ka süsiniknanotorude funktsionaliseerituse astet ning ionide pookimise efektiivsust (saagist).

4. Materjal ja meetodika

4.1 Funktsionaliseeritud CNT (fn. CNT)

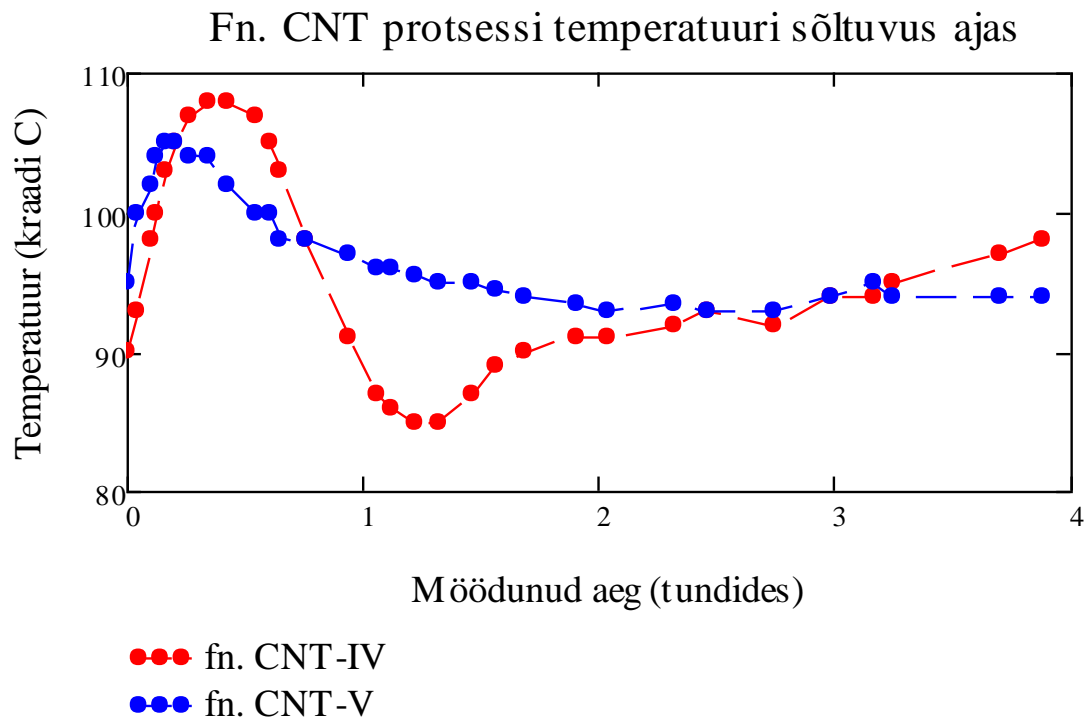
Antud bakalaureusetöös kasutati nanostruktuuride füüsika laboris CVD meetodil sünteesitud MWCNT-d. Materjal on 98% puhtusega ja sisaldab vähesemal määral alumiiniumoksiidi, naatriumit ja koobaltit (antud materjalid on kontrollitud Ra-226 puhtuse suhtes). Torud koosnevad keskmiselt 10 kuni 30 kihist, nende pikkused on 30 kuni 200 mikromeetri suurusjärgus ning läbimõõdud 7 kuni 25 nanomeetrit (vt. LISA 4, pilt 6).

Antud MWNT funktsionaliseeriti kuumutatud happesannides, kusjuures kasutati mitmes partiis nii 68% conts. lämmastikhapet (HNO_3), 93,6% kuni 95,6% conts. väävelhapet (H_2SO_4) kui ka nende kahe segu erinevate osakaalude juures.

MWNT funktsionaliseerimisprotsess koosneb järgmistest etappidest:

- 1) kaalutakse tühi klaasist ümarkolb;
- 2) aglomereerunud süsiniknanotorude tükk pannakse anumasse ning kaalutakse uuesti (nende kaal võetakse koos ümarkolviga, kuna raskem ese võimaldab saada stabiilsemat (kuigi vähemtäpsemat) näitu);
- 3) automaatpipetiga pipeteeritakse ümarkolbi vajalikud happed;
- 4) ümarkolb langetatakse statiivi abil eelnevalt stabiilse temperatuurini kuumutatud toiduõliga täidetud potti nii, et kolvis oleva lahuse tase oleks allpool õli taset;
- 5) ümarkolvi peale asetatakse pideva külma veevooluga jahutatav kondensaator, et vähendada happelahuse kadusid aurumisel;
- 6) kolbi kuumutatakse vastavalt ettenähtud katseajale ja temperatuurile (mida mõõdeti võimaluse korral vähemalt 5-minutiliste intervallide järelt) ning võetakse seejärel potist välja (vt. nt. Graafik 4.1.1);
- 7) MWNT filtreeritakse osade kaupa läbi 0,45 μm poorsusega telfonfiltri (vastupidav happelisele keskkonnale) kasutades 50 kuni 200 mbar suurust rõhuvahet ning pestakse veel korduvalt destilleeritud veega (u. 50 kuni 250 ml), mis järel kraabitakse MWNT filtrilt kaaluklaasi (protsessi korratakse olenevalt süsiniknanotorude hulgast).

Pärast funktsionaliseerimisprotseduuri asetatakse kaaluklaas kuivatuskappi umbes 60 kuni 70 kraadi juurde ning lastakse madalal ventilatsioonitasemel kuivada kuni tunni jagu. Seejärel on võimalik uuesti kaaluda MWNT massi (kaaludes eelnevalt anumad, kuhu funktsionaliseeritud nanotorud pandi), saades selle abil teada funktsionaliseerimisel tekkinud massikaod.

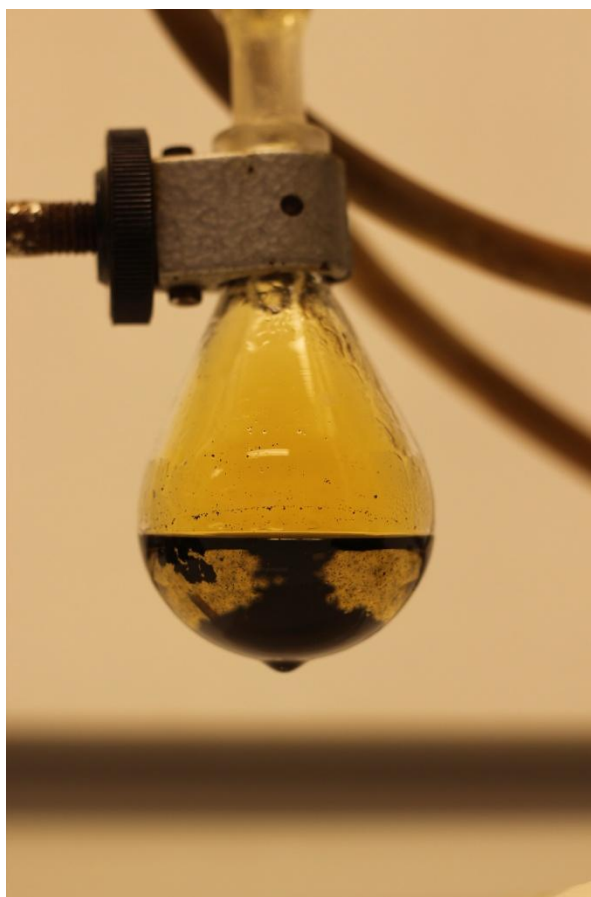


Graafik 4.1.1. Fn. CNT-IV ja fn. CNT-V funktsionaliseerimisprotsessi temperatuuri sõltuvus ajast.

Eelpool kirjeldatud protseduur viidi täielikult läbi tõmbekapis (vt. Pilt 4.1.1). Kaalumisi tehti võimaluse korral igal sammul, kus katsevahendi kaal võis võrdlemisi palju muutuda. Toiduõliga täidetud potti kuumutati Thermolyne'i Cimarec 3 magnetsegajal, mistõttu kasutati lisaks temperatuurikontrollile ka magnetsegundamise võimalust, pannes magnetpulga poti põhja ning kasutades aeglasemaid segundamise tasemeid. Kuigi süsiniknanotorud asetati ümarmkolbi aglomereerunud tükina, lagunes see protsessi käigus (esimese tunni jooksul) suspensiooniks (vt. Pilt 4.1.2).



Pilt 4.1.1. Funktsionaliseerimise protseduuri korraldus.



Pilt 4.1.2. CNT suspensioon happelahuses.

Kokku korraldati viis funktsionaliseerimise katsepartiid, mida märgistatakse rooma numbritega – vastavalt fn. CNT-I (vt. LISA 4, pilt 1 ja pilt 2), fn. CNT-II jne. Kuigi funktsionaliseeritud süsiniknanotorude katsepartiid polnud kõik edaspidisteks eksperimentideks kasutuskõlblikud, märgistan käsitletavat baariumi ja raadiumi pookimispartiid ikkagi vastavalt fn. CNT katse numbrile. Katsetingimuste valimisel sai jälgitud artiklites välja pakutud parameetreid: hapete segu koostist ja osakaalusid ning kuumutamistemperatuuri ja -aega [16][36][37][38]. Süsiniknanotorude funktsionaliseerituse astet hinnati hapniku aatomsuhtega proovis, täpsemalt hapniku aatomsuhte ja süsiniku aatomsuhte jagatisega eeldades, et hapnik on kovalentselt seotud torude seintele. Suurem hapniku ja süsiniku omavaheline suhe viitab suuremale funktsionaliseerimismäärale. Aatomsuhted on leitud EDS meetodil mõõdetud juhuslikust kolmest kuni viiest katsepunktist saadud keemilise koostise informatsiooni aritmeetilise keskmistamise teel (vt. Tabel 5.1.1). Füüsika Instituudis on SEM+FIB uuringuteks kasutusel mõlema sambaga elektronmikroskoop Helios nanolab 600.

Bakalaureusetöö raames poogiti funktsionaliseeritud CNT külge nii baariumi (Ba-137) kui ka raadiumi (Ra-226 isotoop) ioone.

4.2 Baariumiiooniga poogitud fn. CNT

Baariumi pookimise efektiivsust uuritakse funktsionaliseeritud CNT segamisel baariumkloriidi (BaCl_2) lahuses, sest vastavat soola sisaldab ka raadiumi standardlahus (vt. LISA 1). Kuna kloriididel on paljudes lahustes (k.a. vees) suur lahustuvus, dissotsieeruvad need keskkonnas negatiivseteks kloori ionideks ning positiivseteks metalliioonideks, mis omakorda saavad ühineda karboksüülrühmadega. Kuna nii baarium kui ka raadium käituvad keemiliselt sarnaselt (ja on mõlemad kasutusel kloriididena) ning kuna on teada raadiumiioonide suhe baariumiioonidesse standardlahuses (u. 1:100 000 ehk $\eta_{\text{Ra/Ba}} = 10^{-5}$), saab teha teoreetilisi hinnanguid kui efektiivne võiks olla Ra-226 külgepookimine.

Baariumkloriidi lahus saadi 99,5% puhtusastmega $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hüdraatkristalli lahustamisel destilleeritud vees, mistõttu tuli soovitud molaarse kontsentratsiooniga lahuse valmistamisel arvestada sellega, et 85,25% kristallist moodustas baariumkloriid ning ülejäänud osa vesi.

Esimese katsepartii puhul segati osa (u. kolmandik) fn. CNT-I partiist 1,13(2) mol/l kontsentratsiooniga BaCl_2 lahusega. Kuigi seandumine peaks toimuma esimeste minutite jooksul, segati nanotorusid lahuses kindluse mõttes 30 minuti jooksul ning lõhuti selle käigus klaaspulga abil CNT aglomeraate väiksemateks tükkideks, et saavutada suuremat reaktsioonipinda. Pärast segamist filtreeriti fn. CNT-I-Ba vaakumfiltratsiooni abil läbi paberfiltrit ning pesti korduvalt läbi destilleeritud veega, et vähendada nanotorudega seondumata baariumkloriidi kristallide hulka proovis (vt. LISA 4, pilt 4).

EDS analüüs näitas, et lisaks baariumile jäi isegi hoolikal puhastamisel endiselt fn. CNT-I-Ba proovi kloori. Eeldades, et Cl kuulub BaCl_2 koostisesse ega ole proovi sattunud mõnest muust allikast, saab arvutusliku stõhhiomeetrilise analüüsi kaudu hinnata seotud baariumi hulka:

$$\eta_{\text{Ba}_0} = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_{\text{Ba}} - 0,5 \cdot \eta_{\text{Cl}})}{n},$$

kus η_{Ba_0} – reaalselt fn. CNT-ga seotud baariumi aatomite osakaal proovis, η_{Ba} – EDS põhjal fn. CNT-ga seotud baariumi osakaal, η_{Cl} – EDS-ga mõõdetud kloori osakaal proovis ning n – katsepunktide arv. Antud valem toimib ka teiste kahevalentsete kloriidide puhul ning annab vastuse ka siis, kui EDS ei tuvasta proovist kloriidi. Kindlasti tuleb kasutada suhteid aatomite järgi, kuna baariumi ja kloori molaarmassid erinevad suuresti ($M_{Ba} = 137,33 \frac{g}{mol}$ ning $M_{Cl} = 35,45 \frac{g}{mol}$). [39] Massisuhete kasutamiseks tuleb kumbki aatomisuhe läbi korrutada vastava elemendi molaarmassiga ning lõplikult saadud tulemus läbi jagada baariumi molaarmassiga. Kuna lisaks EDS määramatusele lisandub siinkohal stöhhiomeetriliseks analüüsiks tehtud eelduste määramatus, on arvatud tulemused selle võrra ebatäpsemad kui katsepunktidest saadud andmed.

4.3 Ra-226 isotoobiga poogitud fn. CNT

Enne fn. CNT markeerimist Ra-226 isotoobiga oli vaja luua vastavast sertifitseeritud Ra-226 standardlahusest (lahuse tüüp EB75, tootja Eurostandard) lahjendus (vt. LISA 1). [40]

Kasutades eelnevalt teadaolevaid andmeid, on võimalik hinnata Ra-226 massi, mis võiks fn. CNT külge jääda (eeldades neutraalset pH väärtust nagu baariumiga segamise puhul):

$$m_{Ra_{teor}} = \eta_{Ba_0, mass} \cdot m_{CNT} \cdot \eta_{Ra/Ba} \cdot \left(\frac{M_{Ra}}{M_{Ba}} \right),$$

kus $m_{Ra_{teor}}$ – teoreetiliselt fn. CNT külge seotav Ra-226 mass, $\eta_{Ba_0, mass}$ – baariumi pookimiskatsetest saadud Ba massisuhe, m_{CNT} – pookimiseks kasutatav süsiniknanotorude mass, M_{Ra} – Ra-226 molaarmass, $\eta_{Ra/Ba}$ – raadiumiioonide suhe baariumiioonidesse standardlahuses ning M_{Ba} – baariumi molaarmass.

Samuti on võimalik samade tingimuste juures hinnata Ra-226 võimalikku maksimaalset fn. CNT külge poogitavat aktiivsust:

$$R_{Ra_{teor}} = \frac{m_{Ra_{teor}}}{M_{Ra}} \cdot N_A \cdot \lambda_{Ra},$$

kus $R_{Ra_{teor}}$ – teoreetiliselt fn. CNT külge seotav Ra-226 aktiivsus, N_A – Avogadro arv ning λ_{Ra} – Ra-226 lagunemiskonstant.

Veel saab hinnata standardlahuse minimaalset kogust, mis vastaks eelnevalt arvutatud Ra-226 maksimaalselt võimalikule poogitavale kogusele:

$$m_{ST_{teor}} = \frac{R_{Ra_{teor}}}{A_{Ra}},$$

kus $m_{ST_{teor}}$ – standardlahuse minimaalne mass vajalikuks teoreetiliselt maksimaalseks Ra-226 koguse sidumiseks ning A_{Ra} – standardlahuse aktiivsuse kontsentratsioon.

Tuleb täheldada, et arvutatav maksimaalne seotav Ra-226 mass $m_{Ra_{teor}}$ ning aktiivsus $R_{Ra_{teor}}$ on ekstremaalsed ainult nendes tingimustes, mis vastavad eelnevalt baariumiga tehtud pookimisefektiivsuse katsetuste fn. CNT partiidele ning vastavad arvutused on võrreldavad vaid sama standardlahuse kasutamise puhul.

Kuna EDS ei suuda raadiumi väikse koguse tõttu ($m_{Ra_{teor}}/m_{CNT}$ massisuhe jääb suurusjärku $1:10^9$) Ra-226 sisaldust uuritavas proovis ei massi- ega aatomisuhte järgi leida, siis reaalselt saagiseprotsenti ehk külgejäämise efektiivsust tuleb hinnata aktiivsuse järgi ning see avaldub vastavalt:

$$\eta_{Ra} = \frac{\text{mõõdetud proovi aktiivsus}}{\text{kasutatud radioaktiivse lahuse aktiivsus}} = \frac{R_{CNT}}{R_{lahus}}.$$

Proovis sisalduv Ra-226 mass avaldub vastavalt: $m_{Ra} = (m_{Ra226}/R) \cdot R_{CNT}$, kus m_{Ra226} – Ra-226 mass standardlahuses ning R – standardlahuse aktiivsus (vt. LISA 1).

Eksperimendis on kasutusel kaks erinevat gammaspektromeetrit (GSM). Esimeseks neist on kõrge lahutusvõimega HPGe gammaspektromeeter GEM-35200 (EG&G Ortec), mille ülipuhtast germaaniumist pooljuhtkristall on koaksiaalse geomeetriaga. Teiseks kasutatakse HPGe gammaspektromeetrit BSI GPD-50400 (Baltic Scientific Instruments), mis erineb eelmisest detektori planaarse geomeetria poolest. Seetõttu on teine gammaspektromeeter küll esimesest kõrgemate energiatega puhul väiksema tundlikkusega, kuid võimaldab erinevalt koaksiaalse detektoriga GSM-st efektiivsemalt registreerida radioaktiivseid isotoope madalamas energiapiirkonnas.

Müra registreerimise vähendamiseks on gammadetektorid paigutatud 10 cm paksusega plütelistest varjestuskambriisse, mis on seestpoolt vooderdatud 0,2 cm paksuse vasekihiga, et vältida gammafootonite neeldumisel pliis tekkida võivat karakteristikku röntgenkiirgust. Lisaks sellele jahutatakse detektori kristalli vedela lämmastikuga, et vältida termilist müra. Spektrite esialgne analüüs toimub mõõtearvutis spektromeetri juhtimise tarkvarapaketi MAESTRO-WIN abil. Mõlema detektori puhul teostatakse täpsem spektrite töötlemine ning analüüs programmiga GammaVision (Ortec).

Katsepartiisid mõõdeti gammaspektromeetritel suletud klaasanumas, paigutades nii proovi kui ka anuma võimalikult detektori keskele. Kuna tegu oli mittestandardse geomeetriaga mõõtealusega, tuli valmistada kalibratsiooniproov, mille põhjal oleks võimalik erinevatesse mõõtekanalitesse kogutud lugemid viia vastavusse geomeetria iseloomuliku gammafootonite neeldumise efektiivsusega. Selleks kasutati 20 kuni 25 mm läbimõõduga paberfiltrit, millele kanti 24,74(13) Bq Ra-226 standardlahust, asetati mõõteklaasi keskele ning tehti vajalikud standardmõõtmised mõlema gammaspektromeetriga. Järgnevalt mõõdetud spektrid kalibreeriti kõik kalibratsiooniproovi Ra-226 186,21 keV joone järgi, mistõttu lihtsustuvad aktiivsuse leidmise valem ja määramatus kujule, kus gammakvantide emiteerimise tõenäosusi enam arvestama ei pea (lugedes loendusaja määramatuse tühiseks):

$$R = \frac{N \cdot t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal}},$$

$$U(R) = \sqrt{\left(\frac{t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal}} \cdot U_N\right)^2 + \left(\frac{-N \cdot t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal}^2} \cdot U_{N_{cal}}\right)^2 + \dots + \left(\frac{N \cdot t_{scal}}{t_s \cdot N_{cal}} \cdot U_{R_{cal}}\right)^2}$$

Aktiivsuse kontsentratsioon ning selle määramatus avalduvad sel juhul vastavalt:

$$A = \frac{N \cdot t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal} \cdot m_{CNT}},$$

$$U(A) = \sqrt{\left(\frac{t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal} \cdot m_{CNT}} \cdot U_N\right)^2 + \left(\frac{-N \cdot t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal}^2 \cdot m_{CNT}} \cdot U_{N_{cal}}\right)^2 + \dots + \left(\frac{-N \cdot t_{scal} \cdot R_{cal}}{t_s \cdot N_{cal} \cdot m_{CNT}^2} \cdot U_m\right)^2 + \left(\frac{N \cdot t_{scal}}{t_s \cdot N_{cal} \cdot m_{CNT}} \cdot U_{R_{cal}}\right)^2}$$

kus U_N ja $U_{N_{cal}}$ on vastavalt GammaVisioni poolt arvutatavad määramused joonealuse netopindala jaoks nii uuritavale kui ka kalibratsiooniproovile, $R_{cal} = 24,74 \text{ Bq}$ kalibratsiooni aktiivsus, tema määramatus $U_{R_{cal}} = 0,13 \text{ Bq}$ ning $U_m = 0,88 \text{ mg}$ kasutatud analüütilise kaalu liitmääramatus ($k = 1$). Ülejäänud tähistused on kirjeldatud peatükis 3.2. Esimese ja neljanda partii mõõtmiseks kasutati koaksiaalse detektoriga gammaspektrometrit, järgnevate puhul planaarse detektoriga gammaspektrometrit, kui pole teisiti mainitud (vt. LISA 3).

Ra-226 standardlahuse ja fn. CNT kokkusegamisel jäi pärast filtratsiooni alles jääkvedelik, millelt võis oodata vähenenud Ra-226 aktiivsust, kuna hüpoteesi järgi jääb osa raadiumi molekulidest süsiniknanotorude külge. Seetõttu sai pärast vastavaid pookimispartiid tehtud LSC proovid nii enne kui ka pärast Ra-226 sidumist, mille abil oleks võimalik hinnata nii aktiivsuse vähenemist võrreldes pookimise alguses võetud standardlahusega, aktiivsust, mis võis jääda CNT külge kui ka üldist Ra-226 kadu protsessi käigus.

Keskkonnafüüsika laboris kasutatakse vedelikstsintillatsioonmõõtmisteks Hidex'i Triathler LSC (*Multilabel Tester*) aparaati ning ekstraheerivaks stsintillatsioonikokteiliks Betaplate Scint'i (tootja PerkinElmer). Andmete arvutisse laadimiseks kasutatakse programme Commfil ja Microsoft Excel.

Mõõtmised koosnevad järgmistest etappidest:

- 1) vedelikuprooviga viaal asetatakse vedelikstsintillaatorisse;
- 2) Triathleri juhtmenüüst valitakse mõõterežiimiks ^{222}Rn ;
- 3) PLI (*Pulse Length Index*) väärtuseks sisestatakse 500, mis määrab ära kanali taseme 1024-st, mille järgi eristatakse alfa- ja beetakiirguse lugemid;
- 4) sisestatakse sobiv mõõteae (järgnevate mõõtmiste puhul 10 või 20 minutit);
- 5) alustatakse mõõtmist;
- 6) mõõtmise lõppedes laaditakse arvutisse alfa- ja beetaspektrid ning 2D-plot;
- 7) analüüsitakse tulemusi programmides Microsoft Excel ning Mathcad ja tehakse hinnanguid. Antud mõõtmistes oli alfaosakeste registreerimise efektiivsus $\varepsilon = 2,764(48)$ (vt. LISA 2) [41].

5. Eksperimendid ja tulemused

Bakalaureusetöö raames viidi läbi kolm suuremat katseseeriat: süsiniknanotorude funktsionaliseerimine, nende pookimine baariumiga ning Ra-226 isotoobiga. Kõik järgnevad arvutatud tulemused ning teoreetilised suurused, mille jaoks on leitud mõõtemääramused, on esitatud standardmääramatuse ($k = 1$) tasemel, kui pole märgitud teisiti.

5.1 Funktsionaliseeritud CNT (fn. CNT)

Tabel 5.1.1. Funktsionaliseeritud CNT katsepartiide tabel.

partii nimetus	fn. CNT-I	fn. CNT-II	fn. CNT-III	fn. CNT-IV	fn. CNT-V
CNT algmass	~27,7 mg	~11 mg	~9 mg	~10 mg	~10 mg
HNO ₃	~17,5 ml	~3 ml	~8 ml	~8 ml	~8 ml
H ₂ SO ₄	-	~12 ml	~4 ml	~4 ml	~4 ml
HNO ₃ : H ₂ SO ₄	-	1:3	2:1	2:1	2:1
Temp. vahemik	88 kuni 99 kraadi	85 kuni 108 kraadi	75 kuni 95 kraadi	94 kuni 105 kraadi	keskmiselt 105 kraadi
Kuumutusaeg	~4,5 h	~4 h	~4 h	~4 h	~4 h
Hapnik (O)	6,9(7) %	-	10,8(4) %	8,8(1,2) %	8,4(1,4) %
Süsinik (C)	91,2(7) %	-	86,4(9) %	90,9(1,2) %	76,6(2,9) %
O : C	7,6(7) %	-	12,5(5) %	9,7(1,3) %	11,3(1,9) %

Pärast kogu protseduuri fn. CNT-I partiiga, oli sellest alles 25,9(3,5) mg süsiniknanotorudest, seega polnud massikaod eriti suured. Esimese katsepartii (fn. CNT-I) puhul tuleb täheldada, et viimased MWNT osad said lahusest välja filtreeritud 6,5 tundi pärast kuumutamise algust. Järgnevates katsepartiides võttis samuti filtreerimisprotsess pärast kuumutamise lõppu vähemalt tunni jagu aega. Väävelhappe oksüdatiivne mõju süsiniknanotorudele fn. CNT-II partiiis osutus mitmeid kordi suuremaks kui lämmastikhappe mõju. Kuumutamisprotseduuri lõpuks oli algselt läbipaistev happesegu muutunud süsiniku lagundamisel tumedaks ning läbipaistmatuks dispersiooniks ning filtreerimisel 3 päeva pärast kuumutamise lõppu ei jäänud SEM+FIB uuringuteks piisavalt materjali. Seetõttu puudub ka informatsioon selle partii keemilise koostise kohta (vt. Tabel 5.1.1). Üks osa fn. CNT-III proovist kasutati ära baariumi

sidumise katseteks, teine osa läks nanolaboris filtreerimisel kaotsi, kuna kasutati liiga suure poorsusega paberfiltrit, kust polnud mehaaniliselt võimalik nanotorusid enam SEM+FIB uuringuteks kätte saada. Viies katsepartii sisaldas endas ka võõrlisanditest räni ning kaltsiumit, mis võisid sinna sattuda proovi korduval intensiivsel keemilisel (happelahusega puhastamisel) ja füüsilisel (tsentrifuugumisel) töötlemisel klaasanumas. Vastavad aatomid võivad pärit olla anuma seina materjalist.

5.2 Baariumiiooniga poogitud fn. CNT

Suurendamiseks baariumi sidumiseks vajalikku fn. CNT reaktsioonipinda ning proovi puhtust (vähendamaks kloori ehk lahtiste soolaosakeste osakaalu), võeti edaspidistes katsetes (pärast fn. CNT-I-Ba ja CNT-I-Ra partiid) kasutusele ultrahelisekundamine ning tseentrifugeerimine. Meetodite läbiviimiseks paigutati fn. CNT ning lahja BaCl₂ lahus (edaspidistes katsetes Ra-226 standardlahus) tseentrifuugivialli ning lasti suletud vialil ultrahelivannis seguneda 15 minuti jooksul ühtlasel ultraheli režiimil. Protsessi lõpuks tekkis vialli ühtlane suspensioon, mida tseentrifugeeriti 15 minutit 6000 G juures. Pärast tseentrifuugimist eemaldati vialist üleliigne lahus, kraabiti seinalt kogu proov (osa sellest jäi seina külge kinni) ning pandi kuivatuskappi 70 kuni 80 kraadi juurde pooleks tunniks kuivama. Lisameetodite kasutuselevõtt suurendas baariumi sidumiseefektiivsust, mida tõestavad ka EDS analüüsi andmed (vt. Tabel 5.2.1). Suhete määramatused on leitud katsepunktide statistilise määramatuse kaudu.

Tabel 5.2.1. Fn. CNT-ga seotud baarium.

partii nimetus	fn. CNT-I-Ba	fn. CNT-III-Ba	fn. CNT-V-Ba
O : C (vt. ptk. 5.1)	7,6(7) %	12,5(5) %	11,3(1,9) %
BaCl ₂ kontsentratsioon	1,13(2) mol/l	0,82(2) mol/l	0,76(2) mol/l
aatomsuhe	0,23% (stöh.)	0,80(13)%	2,1(5)%
massisuhe	4,42% (stöh.)	7,8(1,1)%	12,9(3,0)%

5.3 Ra-226 isotoobiga poogitud fn. CNT

Esimese radiomarkeerimise partii puhul kasutati kergelt lahjendatud standardlahust, viienda partii puhul hulgaliselt rohkem lahjendatud standardlahust. Neljanda katsepartii puhul kasutati esimesest katsetusest üle jäänud jääkvedelikku, millesse oli stabilisaatorina lisatud HNO₃.

Tabel 5.3.1. Happevannides funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega seotud Ra-226.

partii nimetus	fn. CNT-I-Ra	fn. CNT-III-Ra	fn. CNT-V-Ra
CNT proovi mass (pärast pookimist)	7 mg (5,50(88) mg)	17 mg (4,00(88) mg)	8 mg (8,00(88) mg)
O : C (vt. ptk. 5.1)	7,6(7) %	12,5(5) %	11,3(1,9) %
Ba aatomsuhe (vt. ptk. 5.2)	~0,23% (stöh.)	0,80(13)%	2,1(5)%
$m_{Ra_{teor}}$	~5,1 ng	~17 ng	~21,9 ng
$R_{Ra_{teor}}$	~186 Bq	~620 Bq	~800 Bq
Teoreetiline eriaktiivsus $R_{Ra_{teor}}/m_{CNT}$	~33,2 Bq/mg	~155 Bq/mg	~100 Bq/mg
Ra-226 lahuse aktiivsus enne	825(5) Bq	170,5(7) Bq	389(2) Bq
pH	ca. 2 kuni 3	ca. 0 kuni 1	ca. 6 kuni 7
fn. CNT-le seotud Ra-226 aktiivsus	2,97(44) Bq	0,24(26) Bq	278,0(5,2) Bq
η_{Ra}	0,36(6) %	~0	71,5(1,4) %
Seotud eriaktiivsus	0,53(12) Bq/mg	0,06(8) Bq/mg	34,7(2,9) Bq/mg
Ra-226 lahuse aktiivsus pärast	742(3) Bq	157,1(1,4) Bq	8,4(3) Bq
Ra-226 lahuse kaod (suhe esialgsesse Ra-226 lahusesse)	~74 Bq (~9 %)	~13,3 Bq (~7,8 %)	~102 Bq (~26 %)

Kuigi esimest fn. CNT Ra-226 isotoobiga seotud proovi sai läbi pestud ~200 ml destilleeritud veega, võib ikkagi fn. CNT-I-Ba analoogia põhjal teha oletusi, et katsepartiisse on jäänud

lahtisel kujul raadiumkloriidi, mida on paraku võimatu kasutatavate mõõtemetoditega eristada (vt. Tabel 5.3.1).

Gammaspektroskoopia abil said tehtud mõõtmised, mis aitavad hinnata, milline on Ra-226 suhteline kadu filtrisse (vt. LISA 3). Üldine Ra-226 kadu on leitud esialgse Ra-226 lahuse aktiivsusest funktsionaliseeritud süsiniknanotorudele seotud aktiivsuse ning vajaduse korral ka filtrile jäänud aktiivsuse mahalahutamisel. Katsepartiiide eriaktiivsused seati vastavusse pärast pookimist alles jäänud CNT massiga. Kuna $m_{Ra_{teor}}$ ja $R_{Ra_{teor}}$ puhul on tegu vaid hinnangutega, ei ole vastavatele suurustele määramatusi leitud (vt. Tabel 5.3.1).

Fn. CNT-V-Ra partii puhul võis gammaspektris täheldada ka tugevat Pb-210 joont, mis on üks raadiumi tütar nukliididest ja pärineb Ra-226 standardlahusest, sest Pb-210 poolestusaja (~22,26 aastat) järgi ei ole võimalik, et see funktsionaliseerimise protsessist sisse kasvanud oleks. Protseduuri käigus kasutatud filtri aktiivsuseks mõõdeti 0,66(9) Bq, mistõttu Ra-226 kadu sellesse on tühine. Kuna LISA 3 järgi võib fn. CNT-V-Ra partii kohta leida kolm erinevat mõõtetulemust, sai neist valitud väikseima määramatusega mõõtepartii.

5.3.1 Lahuse pH mõju saagisele

Kolmanda fn. CNT katsepartii puhul ei suudetud mõõta aktiivsust ei proovis ega ka filtril, mida kinnitab määramatuse suurusjärgus tulemus – põhjuseks kasutatud raadiumilahuse (ülejäák fn. CNT-I-Ra partiiist) liigne happelisus (pH väärtus, määratud indikaatorpaberiga, jäi nulli ja ühe ümbrusesse), mistõttu happe vabad prootonid takistasid raadiumil karboksüülrühmade külge jäämist. On ilmselge, et antud pH väärtus on alla pH_0 väärtuse ning sidumiseefektiivsuse tõstmiseks tuleks keskkonna pH väärtust tõsta. Samuti jäi Ra-226 aktiivsus alla määramispiiri piirituse proovis, millega pesti korduvalt anuma seinasid, milles lahus ja CNT kokku segati.

Uurimaks keskkonna pH mõju kationide sidumiseefektiivsusele, korraldati nanolabori poolt SO_3 rühmadega funktsionaliseeritud süsiniknanotorude partiiga (fn. CNT- SO_3) eksperiment (uute rühmadega katsepartii valiti, kuna eelnev materjal sai otsa). Selle käigus prooviti süsiniknanotorudega siduda Ra-226 isotoopi kasutades kahte võrdset hulka standardlahust ning sama seondamismeetodit, kuid lisades ühele neist booraksit (fn. CNT- SO_3 -Ra-B), mis tõstis lahuse keskkonna pH väärtust. Booraks (keemiline nimetus naatriumtetraboraat – $Na_2B_4O_7$) on laialt kasutatav booriühend, rakenduslikult tähtsaim boraat, mis tõstab lahuse pH

väärtust kuni umbes üheksani. Sulfiitühmadega funktsionaliseeritud süsiniknanotorudel oli hapniku aatomsuhe 32,4(7,3) protsenti ja süsiniku aatomsuhe 64,4(7,3) protsenti, seega hapniku suhe süsinikku oli 50,3(12,7) protsenti, mis teeb sellest kõrgelt funktsionaliseeritud katsematerjali partii. Gamm-spektroskoopilised analüüsid, mis juhul pandi mõõdetavad proovid puhastele filtritele näitasid, et booraksiga töödeldud fn. CNT sidus märgatavalt rohkem raadiumit (vt. Tabel 5.3.2).

Mõlemad katsepartiid filtreeriti läbi sama teflonfiltriga, mille aktiivsuseks mõõdeti 3,31(13) Bq, mis teeb selle aktiivsuse võrreldavaks ilma booraksita katsepartiiga. Tulemustest on näha, et sarnastes tingimustes sidus booraksiga tehtud partii ligi 30 korda rohkem Ra-226 kui kergelt happelises keskkonnas segatud proov.

Tabel 5.3.2. SO₃ rühmadega funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega seotud Ra-226.

partii nimetus	fn. CNT-SO ₃ -Ra	fn. CNT-SO ₃ -Ra-B
CNT proovi mass (pärast pookimist)	1,4(9) mg	3 mg [†]
Ra-226 lahuse aktiivsus enne	489,9(2,5) Bq	477,3(2,4) Bq
pH	ca. 2 kuni 3	ca. 7 kuni 9
fn. CNT-le seotud Ra-226 aktiivsus	3,32(34) Bq	99,5(3,8) Bq
η_{Ra}	~0,7%	~20,9 %
Seotud eriaktiivsus	2,32(6) Bq/mg	~33 Bq/mg
Ra-226 lahuse aktiivsus pärast	367,7(1) Bq	318,2(1) Bq
Ra-226 lahuse kaod (suhe esialgsesse Ra-226 lahusesse)	~120 Bq (~24,5%)	~60 Bq (~12,6%)

[†] Proov lukustus klaasanumasse, mille kättesaamiseks tuli anum purustada. Proovi peale jäid mikroskoopilised klaasikillud, mis ei mõjutanud küll gammamõõtmisi, kuid mass on antud hinnanguliselt. Seetõttu on katsepartii võrdlemisel lähtutud fn. CNT-le seotud Ra-226 aktiivsusest ning mitte eriaktiivsusest.

6. Järeldused

Raadiumi sidumiseks süsiniknanotorudega oli vaja eelnevalt CNT funktsionaliseerida. Kõige efektiivsemaks osutus HNO_3 ning H_2SO_4 hapete segu suhtega 2:1, kui kasutada neljatunnist funktsionaliseerimise protseduuri. Väävelhape üksi oli sellise ajalise konfiguratsiooni juures liialt tugev oksüdeerija ning seda tuleks kasutada lühemate funktsionaliseerimisaegadega. Väävelhappe abil on potentsiaalselt võimalik edaspidistes katsetes funktsionaliseerimiseks kuluvat aega vähendada. Kõrgem funktsionaliseerituse aste (hapniku ja süsiniku aatomite suhe) pidanuks võimaldama suuremat ionide saagist, kuid otsene korrelatsioon antud eksperimentidest välja ei tulnud, seose leidmine vajaks korduvkatsetusi.

Baariumiga seondamise katsetest võis näha, et baariumkloriidi kontsentratsioon otseselt sidumiseefektiivsust ei mõjuta.

Raadiumi isotoobi Ra-226 pookimiskatsetest selgus, et kasutades kationide pookimiseks liiga madala pH väärtusega lahust, on kinnitumiseefektiivsus nullilähedane. Samuti selgus booraksi lahusega töödeldud fn. CNT katsepartiiist, et aluseline keskkond suurendab tõepoolest raadiumi saagist. Kuna fn. CNT-SO₃ partii on valmistatud teistel tingimustel kui eelnevad funktsionaliseeritud süsiniknanotorud, pole aktiivsuse saagised eelnevate partiidega võrreldavad, ent ometigi on mõlema partii puhul võimalik näha seost pH ning sidumiseefektiivsuse vahel. Sellest tuleneb, et pookimise efektiivsus on pigem sõltuv pH väärtusest kui funktsionaliseerituse määrast (hapniku ja süsiniku aatomite suhtest).

Kuna nanotoksikoloogia ja nanoohutuse peatükis sai mainitud, et ka ioniseeriv kiirgus on oksüdatiivne stressor, saab selle põhjal teha järelduse, et nanoosakeste radiomarkeerimine võib suurendada nende ohtlikkust organismile. Siiski tuleb täheldada, et katsetes kasutatud aktiivsused ei kvalifitseeru tervisele ohtlike koguste alla ning selliste Ra-226 kogustega töötamine ei vaja isegi kiirgustegevusluba. Peale selle tuleb arvestada, et meditsiinis leidub praegu palju teisigi radioaktiivsete isotoopidega kokku puutuvaid valdkondi, millest on inimesele rohkem kasu kui kahju. Seetõttu võib tulevikus vastav meetod aidata uurida nanoosakeste dünaamikat organismis ning tekkiv kahju on ammutatava informatsiooniga võrreldes pigem tühine. Edaspidi oleks võimalik selles valdkonnas läbi viia bioloogilised katsetused samade (või ligilähedaste) füüsikalise-keemiliste omadustega süsiniknanotorudega (vähendamaks materjali heterogeensust), mis juhul saaks omavahel võrrelda puhta, funktsionaliseeritud ning Ra-226 isotoobiga poogitud CNT mõjusid organismidele.

7. Kokkuvõte

Nanotehnoloogia kiire arengu käigus jõuab tarbijaskonnani üha rohkem nanomõõtmetes osakesi sisaldavaid tooteid, kuid nende mõju inimestele ja keskkonnale laiemalt on veel vähe uuritud valdkond. Radiomarkeerimise protsess võimaldab jälgida nanoosakeste dünaamikat ning hinnata nende kontsentratsiooni erinevates piirkondades võrdlemisi efektiivselt, kui on teada nanoosakeste radiomarkeerimise protseduur ning selle saagis (täpsemalt osakeste eriaktiivsus – Bq/mg).

Antud bakalaureusetöö eesmärgiks oli leida viis süsiniknanotorude (CNT, täpsemalt mitmekihiliste süsiniknanotorude, MWNT) radiomarkeerimiseks. Selleks funktsionaliseeriti CNT 4 tunni jooksul u. 90° kuni 100°C kraadini kuumutatud happevannis, kasutades erinevates konfiguratsioonides nii lämmastikhapet (HNO₃) kui ka selle segu väävelhappega (H₂SO₄) erinevate osakaalude juures. Tänu CNT funktsionaliseerimisele tekkisid nanotorude väliskihile karboksüülrühmad (-COOH). Kuna algne CNT ei sisalda hapnikku (või sisaldab seda väga vähesel määral), hinnati süsiniknanotorude funktsionaliseerituse määra hapniku ja süsiniku aatomite suhtega, kusjuures kõrgem protsent pidi iseloomustama funktsionaliseeritud CNT suuremat reageerimisvõimekust. Eksperimentidest selgus, et kasutades ainult lämmastikhapet on funktsionaliseerituse määr 7,6(7)%, H₂SO₄:HNO₃ segu (1:2) puhul kuni 12,5(5)%. Väävelhape kui intensiivsem oksüdeerija suurendas funktsionaliseerituse määra, kuid vastupidise osakaalu puhul lämmastikhappega (täpsemalt 3:1) lõhkus segu CNT struktuuri sellises mahus, et katsepartii osutus edasisteks eksperimentideks kasutuskõlbmatuks.

Karboksüülrühmade abil said funktsionaliseeritud süsiniknanotorudele (fn. CNT) soolalahustes segades kinnituda uurimise all olevad katioonid Ba²⁺ ja Ra²⁺. Esimese pookimise efektiivsust sai uuritud fn. CNT segamisel baariumkloriidi lahuses, kuna vastavat soola sisaldas ka radiomarkeerimiseks kasutatud raadiumi isotoobi Ra-226 standardlahus. Baariumi sidumiseefektiivsus ei olenenud kusjuures kasutatud baariumkloriidi kontsentratsioonist. Maksimaalne baariumi aatomsuhe CNT proovis pärast sidumisprotseduuri oli 2,1(5)%. Antud eksperiment pidi võimaldama hinnata Ra-226 pookimise saagist, kuna mainitud katioonid pidid karboksüülrühmade abil kinnituma sarnaste mehhanismide abil. Katsetest selgus, et hinnanguline Ra-226 pookimise saagis ülehindas tegelikku sidumise efektiivsust. Üheks põhjuseks oli radiomarkeerimise puhul happelisema

lahuse kasutamine kui puhta baariumkloriidi puhul, mistõttu ionide liikumine oli vähem suunitletud. Isegi lahuse pH tõstmisel naatriumboraadiga kasutades väiksemat Ra-226 aktiivsust kui teoreetiliselt maksimaalselt seotav aktiivsus, polnud radiomarkeerimise protseduur üle 80% efektiivne. Sellegipoolest suurendas pH väärtuse suurendamine ka radiomarkeerimise efektiivsust sarnaste tingimuste korral hinnanguliselt kolmkümmend korda, mida tõestasid katsed SO₃-rühmadega funktsionaliseeritud süsiniknanotorudega. Uute rühmadega katsepartii valiti, kuna eelnev materjal sai otsa, mistõttu pole erinevate funktsionaalrühmadega partiide aktiivsuse saagised omavahel otseselt võrreldavad.

Liiga happelise keskkonna puhul oli radiomarkeerimise efektiivsus nullilähedane. Maksimaalne radiomarkeerimise saagis oli karboksüülrühmadega CNT puhul 71,5(1,4)%, mis juhul jäi 389(2) bekrellist süsiniknanotorudele 278,0(5,2) bekrelli. Kusjuures Ra-226 aktiivsuse kaod moodustasid antud katsepartii puhul ~26 % ning ülejäänud Ra-226 aktiivsus jäi protseduurist üle jäänud jääkvedelikku.

Kokkuvõttes selgus eksperimentidest, et CNT aktiivsuse saagis on pigem sõltuv keskkonna pH väärtusest kui vastavate süsiniknanotorude funktsionaliseerituse määrast (hapniku ja süsiniku aatomite suhtest), kuid täpsemate seoste leidmiseks on vaja korraldada korduvakatsetusi.

Antud uurimistöö puhul pole tegu radiomarkeerimise protseduuri valideerimise ega evitamise rakenduste tarbeks, vaid tegemist on tööga, mis uuris, kas valitud meetodika on põhimõtteliselt kasutatav. Esialgsed eksperimendid kinnitasid radiomarkeerimise protseduuri võimalikkust eelkirjeldatud viisil, kuna meetodi saagis on rakendusteks piisav, kuid antud radiomarkeerimise meetod vajab homogeense saagise kontrollimiseks veel korduvkatsetusi. Samuti tuleks edaspidi vähendada ka Ra-226 kadusid, mis ulatusid antud uurimistöös 8 kuni 26 protsendini.

Pikemas perspektiivis, mis jääb väljapoole seda uurimistööd, on esimeseks eesmärgiks leida optimaalseim markeerimise viis ning teiseks eesmärgiks leida, kuidas radioaktiivne aine mõjutab dopeeritud nanoosakeste proovi füüsikalisi-keemilisi omadusi. Seetõttu planeeritakse tulevikus katsetada radiomarkeerimise võimalusi eksklusiivselt CNT sünteesi protsessi käigus radiosüsinikuga või muude radiomarkeritega.

8. Summary in English

The rapid development of nanotechnology has increased the production of products containing nanoparticles, but their impact on people and the environment on a larger scale is still an under-researched area. Radiolabeling is a promising tool to monitor and evaluate the dynamics of nanoparticle concentration in different regions. The purpose of this thesis, „Functionalization and radiolabeling of carbon nanotubes using Ra-226 isotope“, is to find if it is possible to radiolabel carbon nanotubes (CNT, namely multi-layer carbon nanotubes, MWNT) with radium isotope Ra-226 using the method explained in the thesis.

At first, CNT had to be heated in acid baths (with different configurations of nitric acid (HNO_3), as well as the mixtures of nitric acid and sulfuric acid (H_2SO_4) at different ratios) for approximately 4 hours between the temperature of around 90°C to 100°C . This functionalization process introduced carboxyl groups ($-\text{COOH}$) on the outmost layer of MWNT. Since the pristine CNT does not contain oxygen (or its concentration is nearly zero), it was possible to evaluate the efficiency of CNT functionalization by finding the ratio of oxygen atoms to carbon atoms. The higher the percentage, the more CNT should be probable to react with chemical compounds (salts) used in the following experiments. Functionalization experiments revealed that using nitric acid as the only component in the acid bath gave MWNT the oxygen to carbon ratio of 7.6(7)%, while using $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ mixture (1:2) gave it up to 12.5(5)%. Sulfuric acid is a more intense oxidizer as it increased the functionalization rate, but the opposite proportion of nitric acid (3:1) mixture damaged the MWNT structure to an extent where the test batch turned out to be unusable for future experiments.

Using functionalized CNT (fn. CNT) it was possible to attach cations under investigation (Ba^{2+} and Ra^{2+}) to carboxylic groups by stirring fn. MWNT in saline solutions. First grafting efficiency was investigated by mixing fn. CNT with barium chloride solution because the radium isotope Ra-226 standard solution used in later experiments also contains this salt. It was found out that the grafting efficiency of barium does not depend on the concentration of barium chloride. The maximum ratio of barium to carbon in a CNT sample after stirring and filtering was 2.1(5)%. Experiments with barium chloride were carried out to assess the grafting efficiency of Ra-226, as both of the cations under investigation were supposed to attach to carboxyl groups via similar mechanisms. The experiments showed that the theoretical Ra-226 grafting efficiency overestimated the actual grafting efficiency by even up to hundreds of percents. One of the reasons why this might have happened is because radiolabeling was usually carried out in a bit acidic environment which made the attachment

of Ra^{2+} cations more chaotic while the stirring of fn. MWNT in BaCl_2 was done in a neutral solution (the theoretical variables were calculated for this kind of environment). Even raising the pH of the solution using borax, the radiolabeling procedure was not more than 80% effective. Nevertheless, increase in the pH value also increased the grafting efficiency of radiolabeling under similar conditions even up to thirty times, as tests with SO_3^- functionalized MWNT proved. The new batch with SO_3^- groups were chosen because the material used earlier had run out, so the grafting efficiencies of these two different batches are not directly comparable.

In experiments, where radiolabeling was carried out in an environment that was too acidic, the grafting efficiency was close to zero. The maximum grafting efficiency of radiolabeling was 71.5(1.4)%, which was the case where out of 389(2) Bq of Ra-226 used, 278.0(5.2) Bq attached to the MWNT. Around a quarter of the initial activity was lost during radiolabeling process and the rest of the activity stayed in the residual liquid.

All in all, experiments showed that the grafting efficiency of CNT is more dependent on environmental pH value rather than the corresponding functionalization rate (ratio of oxygen and carbon atoms), but to specify the correlations additional testing is required.

The purpose of this research project was not to introduce and validate the process of radiolabeling, rather to examine whether the chosen methodology is plausibly usable for future applications and experiments. Preliminary tests confirmed the feasibility of radiolabeling procedure described above, since the grafting efficiency of this method is sufficient for applications. Nevertheless, to confirm a homogenous result, further testing is required.

In the long term, the first goal of this research is to find the optimal radiolabeling method. The second goal is to find out how the radioactive substance affects the doped nanoparticle's physico-chemical properties. It is therefore planned in the future to test radiolabeling opportunities exclusively for CNT synthesis process using radiocarbon or other radiolabels.

9. Tänuavaldused

Täna oma juhendajaid Madis Kiiska vastava innovaatilise uurimisvaldkonna tutvustamise ja otsekoheste kiirete nõuannete ning Siiri Suursood põhjalike õpetsussõnade ning detailse tagasiside eest. Samuti soovin tänada Jevgeni Šulgat mitmekülgsete ideede, SEM-i piltide tegemise ning EDS analüüside eest. Lisaks täna nanostruktuuride füüsika laboranti Kadi Külasalut abistavate toimingute eest. Lõpetuseks täna 2010. aastal füüsika bakalaureuseõppe alustanud 3. aasta tudengeid, eriti Annika Pillet, kes on olnud suuresti motiveerivaks ning inspireerivaks jõuks õpingutel.



10. Viited

- [1] A. Kahru, "Uued materjalid - kas ka uued ohud? Nanoosakesed," *Keskkonnatehnika*, vol. 5, no. 5, pp. 8–14, 2009.
- [2] C. Levin, "Basic Physics of Radionuclide Imaging," in *Emission tomography*, vol. 5, Elsevier Science (USA), 2004, pp. 53–88.
- [3] L. V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich, "O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte," pp. 88–95, 1952.
- [4] H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, and R. Smalley, "C 60: buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, no. 318, p. 162, 1985.
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, no. 354, pp. 56–58, 1991.
- [6] D. Bethune, C. Klang, and M. De Vries, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls," *Nature*, vol. 363, pp. 605–607, 1993.
- [7] J. Šulga, "Self-assembly and interaction of nanostructures," University of Tartu, 2012.
- [8] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, and M. Prato, "Chemistry of carbon nanotubes," *Chemical reviews*, vol. 106, no. 3, pp. 1105–36, Mar. 2006.
- [9] J.-C. Charlier, "Defects in carbon nanotubes," *Accounts of chemical research*, vol. 35, no. 12, pp. 1063–9, Dec. 2002.
- [10] M. Yu, O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, and R. Ruoff, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 287, no. 5453, pp. 637–40, Jan. 2000.
- [11] V. Franco, "Nanocarbon Production Capacity to Exceed 12 , 300 Tons in 2015," 2011.
- [12] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tombnek, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Self-Assembly of Tubular Fullerenes," *American Chemical Society*, pp. 10694–10697, 1995.
- [13] V. Shanov, Y. Yun, and M. J. Schulz, "Synthesis and characterization of carbon nanotube materials," pp. 377–390, 2006.
- [14] M. Kumar and Y. Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 10, no. 6, pp. 3739–3758, Jun. 2010.
- [15] Z. Chen, W. Thiel, and A. Hirsch, "Reactivity of the Convex and Concave Surfaces of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) towards Addition Reactions: Dependence on the Carbon-Atom Pyramidalization," *ChemPhysChem*, vol. 4, no. 1, pp. 93–97, 2003.

- [16] P. Ma, J. Kim, and B. Tang, "Functionalization of carbon nanotubes using a silane coupling agent," *Carbon*, pp. 1–18, 2006.
- [17] S. Acquah, D. Ventura, and H. Kroto, "Strategies to Successfully Cross-Link Carbon Nanotubes," 2011.
- [18] P. Ulmgren, "Interaction between metal ions and acid-base groups on kraft pulp surfaces Interaction between metal ions and acid-base groups on kraft pulp surfaces Per Ulmgren , Rune Rådeström," 2011.
- [19] a Stafiej and K. Pyrzynska, "Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes," *Separation and Purification Technology*, vol. 58, no. 1, pp. 49–52, Dec. 2007.
- [20] S. M. Moghimi, a C. Hunter, and J. C. Murray, "Nanomedicine: current status and future prospects.," *FASEB journal : official publication of the Federation of American Societies for Experimental Biology*, vol. 19, no. 3, pp. 311–30, Mar. 2005.
- [21] J. V Jokerst, T. Lobovkina, R. N. Zare, and S. S. Gambhir, "Nanoparticle PEGylation for imaging and therapy.," *Nanomedicine (London, England)*, vol. 6, no. 4, pp. 715–28, Jun. 2011.
- [22] A. B. de Barros, A. Tsourkas, B. Saboury, V. N. Cardoso, and A. Alavi, "Emerging role of radiolabeled nanoparticles as an effective diagnostic technique.," *EJNMMI research*, vol. 2, no. 1, p. 39, Jan. 2012.
- [23] V. Torchilin, "Tumor delivery of macromolecular drugs based on the EPR effect.," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 63, no. 3, pp. 131–5, Mar. 2011.
- [24] M. R. McDevitt, D. Chattopadhyay, B. J. Kappel, J. S. Jaggi, S. R. Schiffman, C. Antczak, J. T. Njardarson, R. Brentjens, and D. a Scheinberg, "Tumor targeting with antibody-functionalized, radiolabeled carbon nanotubes.," *Journal of nuclear medicine : official publication, Society of Nuclear Medicine*, vol. 48, no. 7, pp. 1180–9, Jul. 2007.
- [25] T.-T. Win-Shwe and H. Fujimaki, "Nanoparticles and neurotoxicity.," *International journal of molecular sciences*, vol. 12, no. 9, pp. 6267–80, Jan. 2011.
- [26] M. Simko, A. Gazso, U. Fiedeler, and M. Nentwich, "Nanoparticles, free radicals and oxidative stress," *NanoTrust Dossiers*, pp. 2–4, 2011.
- [27] N. Lewinski, V. Colvin, and R. Drezek, "Cytotoxicity of nanoparticles.," *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)*, vol. 4, no. 1, pp. 26–49, Jan. 2008.
- [28] United Nations Economic Commission for Europe (UNECE), "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS)," 2011. [Online]. Available: http://www.unece.org/trans/danger/publi/ghs/ghs_rev04/04files_e.html.
- [29] S. Kang, M. Herzberg, D. Rodrigues, and M. Elimelech, "Antibacterial effects of carbon nanotubes: size does matter!," *Langmuir*, vol. 24, no. 13, pp. 6409–13, Jun. 2008.

- [30] Rahvusvaheline Diagnostika Laboratoorium, "Principles and Applications of Liquid Scintillation Counting." pp. 1–15, 2004.
- [31] K. U. Visk, "Radioaktiivsus," *Tartu Ülikooli Teaduskool*. 2007.
- [32] G. Knoll, *Radiation detection and measurement*, Third. 2010.
- [33] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*. 2007, pp. 1–40.
- [34] R. J. Young and M. V Moore, "DUAL-BEAM (FIB-SEM) SYSTEMS Techniques and Automated Applications," in *Introduction to Focused Ion Beams*, 2005, pp. 247–268.
- [35] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1990, p. 657.
- [36] C. Lynam, A. Minett, and S. Habas, "Functionalising carbon nanotubes," *International Journal of ...*, 2008.
- [37] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, and T. Akasaka, "Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid," *Carbon*, vol. 43, no. 15, pp. 3124–3131, Dec. 2005.
- [38] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, a. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, "Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 46, no. 6, pp. 833–840, May 2008.
- [39] M. E. Wieser and M. Berglund, "Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report)," Sep. 2009.
- [40] D. B. Radtke, "Sample preservation," in *Handbooks for Water-Resources Investigations*, 2002, pp. 89–94.
- [41] A. J. Al-Malahmeh, "Methodological development and validation of Sample treatment and Source preparation procedures and Liquid Scintillation counting measurements for Determination of Ra-226 in Drinking water," University of Tartu, 2013.

LISA 1 RA-226 STANDARDLAHUS

Standardlahuse puhul on oluline, et sellest ei hakkaks seismise käigus radioaktiivne komponent välja sadenema. Kindlasti ei tohi lahus sisaldada vees mittelahustuvaid raadiumi soolasid, sest vastasel juhul kaob kontroll Ra-226 kontsentratsiooni üle. Veelgi enam tuleb tähele panna, et lahusest ei hakkaks ka ükski teine komponent välja sadenema, sest sel juhul võib raadium tekkinud mittelahustuvate ühenditega kaasa sadeneda. HNO_3 tugeva happena suudab mõlemad tingimused täita, mistõttu kasutatakse seda standardlahuse hapestamisel stabiilsuse tagamiseks. Lämmastikhapet eelistatakse, sest selle sooladel on vees hea lahustumisvõime (praktiliselt kõik nitraadid on vees lahustuvad). Lämmastikhappega konserveerimine ei pruugi universaalselt sobida, mistõttu kasutatakse sel juhul alternatiividena näiteks soolhapet, väävelhapet või naatriumhüdrosiidi. Valiku tegemisel tuleb lähtuda analüüdist ja analüüsimeetodist – konserveerimiseks kasutatav aine/võte ei tohi põhjustada analüüdi sadenemist, lendumist ega lagunemist ning samuti ei tohi takistada vastava analüüsimeetodi kasutamist (põhjustada häireid signaali kogumises vms). Antud juhul on kasutatav analüüt vaid element ning mitte ühend, mistõttu on selle konserveerimine lihtsam. Samad põhimõtted kehtivad ka veeproovide konserveerimise kohta.

Enne mõõtma asumist kalibreerisime kaalu meile teada olevate (Metroserdi poolt sertifitseeritud) kaaluvihidega. Kõik kaalumised tehti analüütilise kaaluga Sartorius. Kuna mõõdetud kaalud jäid esialgu üsnagi 100 grammi lähedikkudele ning ülespoole, sai juhitud edaspidiste määramatuste arvutamiseks just 100 grammi kaaluvihiga määramatusest. Metroserdi poolt oli kasutatava kaaluvihiga massiks määratud 100,0021 grammi, laiendmääramatusega: $U(m) = 0,0017\text{g} = 1,7 \cdot 10^{-3}\text{g}$.

Kaaluvihiga teostati kaalumisi igapäevaselt enne proovide mõõtma asumist, mistõttu saadi ulatuslik korduvmõõtmiste statistika ja selle alusel leiti ka A-tüüpi mõõtemääramatus. Samuti sai arvestatud kaalu resolutsiooniga ($\Delta m = 0,0001\text{ g}$ üle 100 g juhtudel) ning leitud selle abil ka B-tüüpi määramatus. Kuigi alumises tabelis võib näha ka 0,00001 g resolutsiooniga näiteid, kasutati suurema usaldatavuse tagamiseks ebatäpsemat resolutsiooni.

Tabel 1. 100 g (100,0021 g) kaaluvihiga tehtud korduvmõõtmised erinevatel päevadel (grammides).

100,0021	100,00222	100,0023	100,00200	100,0022	100,00228	100,00219	100,0022
100,0021	100,0021	100,00227	100,00204	100,00221	100,0021	100,0021	100,0021
100,00203	100,00208	100,0021	100,00204	100,00203	100,0020	100,00204	100,0021

A-tüüpi määramatus ($k = 2$) avaldub vastavalt:

$$U_A = 2 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \approx 0,0000366g = 3,66 \cdot 10^{-5}g,$$

kus x_i -le vastab üks mõõtmistulemus, \bar{x} -le kõikide mõõtmiste aritmeetiline keskmine ning n -le mõõtmiste koguarv.

B-tüüpi määramatus avaldub vastavalt:

$$U_B = 2 \cdot \Delta m / \sqrt{3} \approx 0,000000116g = 1,16 \cdot 10^{-7}g.$$

Kolme erineva määramatuse põhjal leitud liitmääramatus:

$$U_C = \sqrt{U(m)^2 + U_A^2 + U_B^2} \approx 0,0017043g = 1,705 \cdot 10^{-3}g.$$

Metroserdi poolt antud ning viimase kahe mõõtemääramatuse komponendi kombineerimisel tuli välja, et A- ning B-tüüpi mõõtemääramatused on võrreldes vihi massi määramatusega niivõrd väikesed, et ei lisa liitmääramatusele märkimisväärselt panust.

Arvutusteks vajalikud andmed

Ra-226 poolestusaeg: $t_{\frac{1}{2}} = 1600 \text{ aastat} = (1600 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600) \text{ s} \approx 5,05 \cdot 10^{10} \text{ s}$

ning määramatus: $U\left(t_{\frac{1}{2}}\right) = 7 \text{ aastat} \approx 2,21 \cdot 10^8 \text{ s}$, mille kaudu avaldub Ra-226

lagunemiskonstant kui $\lambda = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}} \approx 1,373 \cdot 10^{-11} \frac{1}{\text{s}}$ ning vastav määramatus kui

$$U(\lambda) = \frac{\ln(2)}{t_{\frac{1}{2}}^2} \cdot U\left(t_{\frac{1}{2}}\right) \approx 6,006 \cdot 10^{-14} \frac{1}{\text{s}}.$$

Ra-226 aatommass: $M_{Ra226} = M_{Ra} = 226 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ning Avogadro arv: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$.

Standardlahuse EB75 andmed

- Sertifikaat: 9031-OL-764/12 (referentskuupäev: 28. detsember 2012)
- Keemiline koostis: 1 g BaCl₂/l + 10 g HCl/l
- Liitstandardmääramatus: 0,5% (katteteguri $k = 1$ täpsusega).
- Ra-226 mass ampullis: $m_{Ra226} = 482,2 \text{ ng}$ ning määramatus:
 $U(m_{Ra226}) = m_{Ra226} \cdot 0,5\% = 482,2 \text{ ng} \cdot 0,5\% \approx 2,411 \text{ ng} \approx 2,5 \text{ ng}$.
- Standardlahuse mass ampullis: $m_{st} = 4,9888 \text{ g}$ ning määramatus:
 $U(m_{st}) = m_{st} \cdot 0,5\% = 4,9888 \text{ g} \cdot 0,5\% \approx 0,0249 \text{ g} \approx 0,025 \text{ g}$.

- Ra-226 massi kontsentratsioon ampullis: $\omega_A = \frac{m_{Ra226}}{m_{st}} \approx 96,66 \frac{ng}{g}$ ning määramatus:

$$U(\omega_A) = \sqrt{\left(\frac{1}{m_{st}} \cdot U(m_{Ra226})\right)^2 + \left(\frac{-m_{Ra226}}{m_{st}^2} \cdot U(m_{st})\right)^2} \approx 0,69 \frac{ng}{g}.$$

- Lahuse aktiivsus: $R = \frac{m_{Ra226} \cdot \lambda \cdot N_A}{M_{Ra226}} \approx 17638,5 Bq$ ning liitstandardmääramatus

$$(k = 1): \quad U(R)_1 = \sqrt{\left(\frac{\lambda \cdot N_A}{M_{Ra226}} \cdot U(m_{Ra226})\right)^2 + \left(\frac{m_{Ra226} \cdot N_A}{M_{Ra226}} \cdot U(\lambda)\right)^2} \approx 117,2 Bq,$$

$$k = 2 \text{ puhul: } U(R)_2 = 2 \cdot U(R)_1 = 2 \cdot 117,2 Bq = 234,4 Bq.$$

Lahjenduse valmistamise protseduur

Lahjenduse tegid 28.jaanuaril 2013. aastal laborandid Tarvo Metspalu ja Siiri Suursoo.

- 1) Tühi Schott'i pudel kaaluti koos korgiga ($M_0 = 99,7907 g$).
- 2) Purki valati umbes 10 ml destilleeritud vett ja lisati automaatpipetiga 3,46 ml conts. (umbes 68%) HNO_3 . Pärast lahuse jahtumist kaaluti purk uuesti ($M_1 = 113,4184 g$).
- 3) Standardlahuse ampulli avamiseks viiliti ampulli kaela ja murti see katki. Ampulli sisu valati Schott'i pudelisse. Pindpinevuse tõttu ei tahtnud lahus hästi ampullist välja tulla, kuid järjekindla ampulli põhjale koputamise peale saadi lahus ampullist ikkagi kätte. Ampulli loputati korduvalt süstla abil 1M HNO_3 lahusega (HNO_3 lahus süstiti ampulli, loksutati kergelt, tõmmati süstlaga välja ja lisati Schott'i pudelisse). Loputamisprotseduuri korrati 5 korda nii ampulli kere kui korgi osaga, lisaks pesti happelahusega ka ampulli välispinda.
- 4) Pudel kaaluti uuesti ($M_2 = 153,5792 g$).

PS. Hoolimata korduvast loputamisest lahjendatud HNO_3 lahusega jäi siiski osa aktiivsusest ampulli jäänustele, mida tuvastas ka kiirgusmõõdik Contamat FHT 111 kui foonist kahekordselt suuremat näitu. Maksimaalselt võis mõõtmiste põhjal jääda sinna kuni 0,02% Ra-226 ehk umbes 3,5 bekrelli. Kadu on suhtelise määramatusega võrreldes marginaalne, mistõttu ei ole vajadust seda eraldiseisva määramatuse komponendina arvesse võtta.

Standardlahuse EB75 lahjenduse andmed

- Lahuse keemiline koostis: $\text{BaCl}_2 + \text{HCl} + \text{HNO}_3$
- Lahjendatud standardlahuse mass: $M_{st} = M_2 - M_0 = 53,4740 \text{ g}$ ning määramatus:

$$U(M_{st}) = \sqrt{2 \cdot U_c^2} = \sqrt{2 \cdot 0,001704 \text{ g}^2} \approx 0,00122 \text{ g}.$$

- Ra-226 massi kontsentratsioon lahuses: $\omega_l = \frac{m_{\text{Ra226}}}{M_{st}} \approx 9,017 \frac{\text{ng}}{\text{g}}$ ning määramatus

$$(k = 1): U(\omega_l)_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{M_{st}} \cdot U(m_{\text{Ra226}})\right)^2 + \left(\frac{-m_{\text{Ra226}}}{M_{st}^2} \cdot U(M_{st})\right)^2} \approx 0,045 \frac{\text{ng}}{\text{g}}, k = 2$$

$$\text{puhul: } U(\omega_l)_2 = 2 \cdot U(\omega_l)_1 = 2 \cdot 0,045 \frac{\text{ng}}{\text{g}} = 0,09 \frac{\text{ng}}{\text{g}}.$$

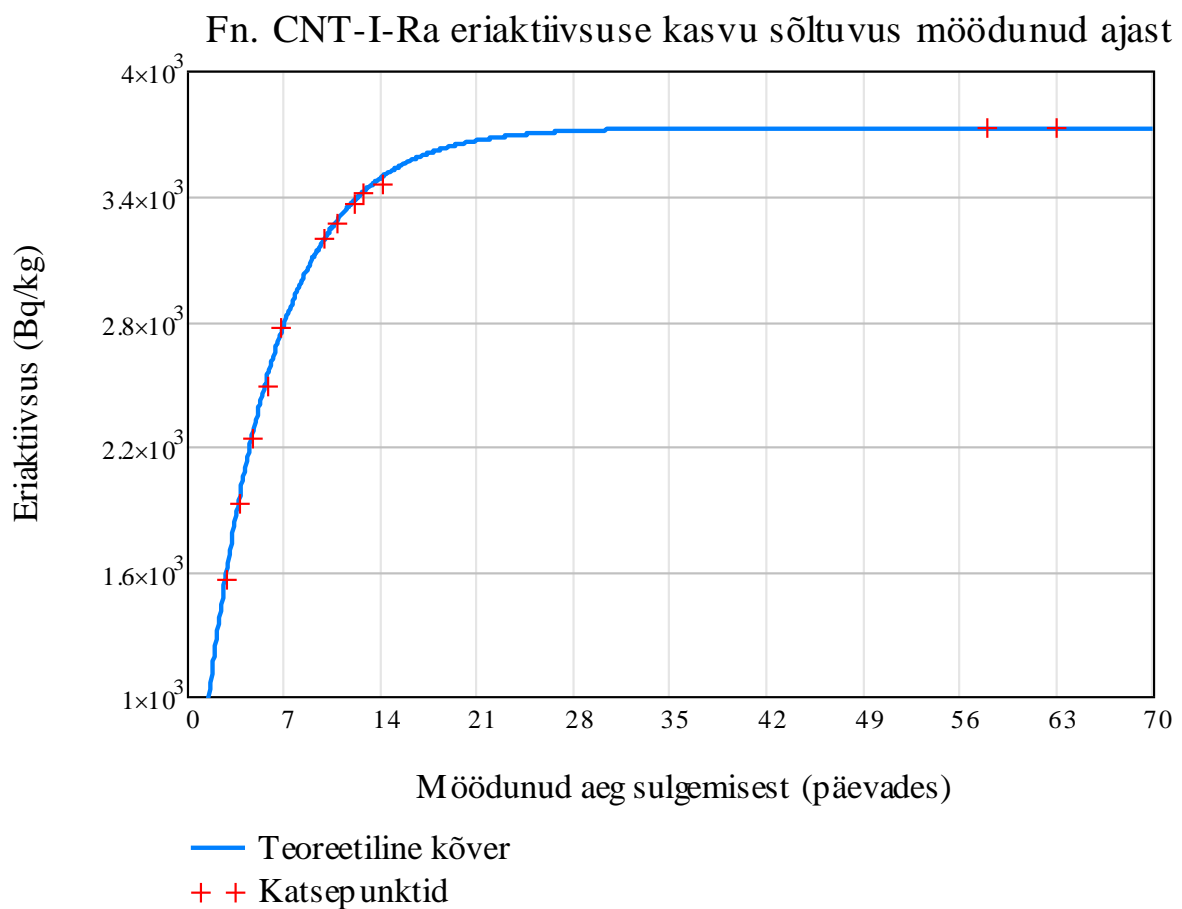
- Ra-226 aktiivsuse kontsentratsioon: $A = \frac{R}{M_{st}} = \frac{17638,5 \text{ Bq}}{53,4740 \text{ g}} \approx 329,85 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}$ ning

$$\text{määramatus } (k = 1): U(A)_1 = \sqrt{\left(\frac{1}{M_{st}} \cdot U(R)_1\right)^2 + \left(-\frac{R}{M_{st}^2} \cdot U(M_{st})\right)^2} \approx 2,192 \frac{\text{Bq}}{\text{g}},$$

$$k = 2 \text{ puhul: } U(A)_1 = 2 \cdot U(A)_1 = 2 \cdot 2,192 \frac{\text{Bq}}{\text{g}} = 4,383 \frac{\text{Bq}}{\text{g}}.$$

LISA 2 LSC MÕÕTMISED

Raadium-226 tütar nukliidi radooni isotoobi Rn-222 poolestusaeg on $\sim 3,8235$ päeva, seega tuleks vastavalt peatükile 3.1.1. oodata sekulaarse tasakaalu saabumiseni vähemalt seitse poolestusaega ehk $7 \cdot 3,8235 = 26,765$ päeva ehk umbes 27 päeva (kindluse mõttes ümmarguselt 4 nädalat) pärast proovi sulgemist. Kontrollimaks, kas varasemaste korduvate mõõtmiste abil on võimalik lähendfunktsiooniga hinnata proovi aktiivsust sekulaarsesse tasakaalu jõudmise puhul (nagu mainitud peatükis 3.1), korraldati fn. CNT-I-Ra katsepartii jääkvedelikuga kordumõõtmised umbes kahe kuu jooksul. Esimene mõõtmine tehti umbes üks Rn-222 poolestusaeg pärast proovi sulgemist (vt. Graafik 1).



Graafik 1. Fn. CNT-I-Ra jääkvedeliku Rn-222 (ja tema lühiealiste tütar nukliidide) eriaktiivsuse kasvu sõltuvus möödunud ajast.

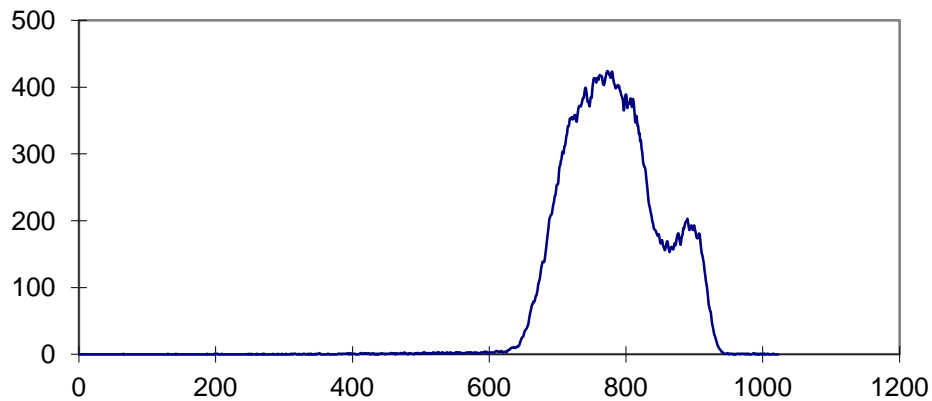
Fn. CNT-I-Ra LSC kokteili lisatud proovi mass oli $m_{LSC} = 11,585(2)$ g ning jääkvedeliku kogumass (k.a. m_{LSC}) oli $m_{jääk} = 200,585(2)$ g. Teoreetiline kõver avaldub kui:

$$A_{Ra}(t) = \frac{A_{Rn}(t) - A_{Rn0} \cdot e^{-\lambda_{Rn} \cdot t}}{1 - e^{-\lambda_{Ra} \cdot t}},$$

kus $A_{Ra}(t)$ – Ra-226 aktiivsuse kontsentratsioon ajahetkel t , $A_{Rn}(t)$ – Rn-222 aktiivsuse kontsentratsioon ajahetkel t , A_{Rn_0} – Rn-222 aktiivsuse kontsentratsioon alghetkel (proovi sulgemisel), λ_{Rn} – Rn-222 lagunemiskonstant ning λ_{Ra} – Ra-226 lagunemiskonstant.

Katsepunktide jaoks saadi info Hidex'i Triathler LSC vedeliktsintillatsioonmõõtmistest, mille andmed töödeldi Excelis. Iga mõõtettsükkel kestis 600 sekundit ning PLI väärtus oli 500. Järgnevalt on ära toodud näidiseana analüüsitud alfaspekter.

Fn. CNT-I-Ra viimase katsepunkti alfaspekter



Graafik 2. Fn. CNT-I-Ra jääkvedeliku viimase katsepunkti alfaspekter. Horisontaalteljel on kanali numbrid (vastavuses alfaosakese energiaga), vertikaalteljel vastava energiataseme lugemite arv.

Andmete töötlemiseks loeti kokku kõikide kanalite lugemid ning jagati mõõtettsükli kestusega ja efektiivsusega $\varepsilon = 2,764$, et hinnata m_{LSC} Rn-222 aktiivsust bekkrellides. Määramatuste leidmisel arvestati Poisson'i jaotusega, seega vastav aktiivsuse määramatus ($k = 2$) avaldub:

$$U(R_{LSC}) = 2 \cdot \frac{\sqrt{\text{kõikide lugemite arv}}}{\varepsilon \cdot \text{mõõtettsükli kestus sekundites}}.$$

Et hinnata $m_{jääk}$ Rn-222 aktiivsust, tuli leida m_{LSC} järgi proovi Rn-222 aktiivsuse kontsentratsioon. Kogu jääkvedeliku Rn-222 aktiivsus ja määramatus ($k = 2$) avalduvad kui:

$$R_{\Sigma} = R_{LSC} \cdot \frac{m_{jääk}}{m_{LSC}},$$

$$U(R_{\Sigma}) = \sqrt{\left(\frac{m_{jääk}}{m_{LSC}} \cdot U(R_{LSC})\right)^2 + U(m)^2 \cdot \left(\left(\frac{R_{LSC}}{m_{LSC}}\right)^2 + \left(-R_{LSC} \cdot \frac{m_{jääk}}{m_{LSC}^2}\right)^2\right)},$$

kus $U(m) = U_C$ (vt. LISA 1).

Tuletades meelde, et sekulaarse tasakaalu saavutamise järel on Rn-222 ning Ra-226 aktiivsused võrdsed, saab hinnata tütar nukliidi aktiivsuse abil emanukliidi aktiivsust.

Katsepunktide paremaks lähendamiseks kasutati Mathcadi *expfit*'i funktsiooni, mis pakkus mõõteandmete alusel koefitsiendid a, b ja c järgnevale lähendfunktsioonile:

$$R_{teor}(t) = a \cdot e^{-b \cdot t} + c,$$

kus vabaliikme c väärtus vastab sekulaarse tasakaalu saavutanud proovi teoreetilisele Ra-226 aktiivsusele. Sarnane teoreetiline kõver loodi arvutatud $U(R_{\Sigma})$ katsepunktide põhjal teoreetilise Ra-226 aktiivsuse määramatuse hindamiseks.

Umbes 63 päeva pärast proovi sulgemist oli fn. CNT-I-Ra jääkvedeliku aktiivsus 742(3) bekrelli, teoreetilise lähendi järgi sekulaarse tasakaalu saavutamisel 747(3) bekrelli. Seega kattuvad need tulemused määramatuste ulatuses ning jääkvedeliku aktiivsuse hindamiseks piisab paarist järjestikusel päeval tehtud mõõtmise lähendamisest vastava funktsiooniga.

LISA 3 GAMMASPEKTROSKOOPILISED MÕÖTMISED

Järgnevas gamma-spektromeetrite mõõtmiste tabelites on rohelisega märgitud kalibratsiooniproovi, oranžiga süsiniknanotorudega (filtriga/ilma filtrita) proovide, helesinisega ainult filtrite ning kollakaga fn. CNT-V-Ra proovide tähtsaimad andmed.

Tabel 1. Koaksiaaldetektoril GEM-35200 (EG&G Ortec) tehtud mõõtmised ja arvutatud tulemused.

	Kalibratsioon	fn. CNT-I-Ra (filtril)	fn. CNT-I-Ra FILTER	fn. CNT-IV-Ra (puhtal filtril)	fn. CNT-V-Ra (filtril)
Piigi lugemeid (ekstreemaalne):	840	86	270	17	1879
Pindala lugemeid (PAL):	2524	199	703	8	6436
PAL koondmääramatus (k=1):	61	29	50	9	102
Reaalaeg (sekundites):	20523,76	13479,96	24447,9	6908,5	5370,56
Lugemeid sekundis:	0,041	0,006	0,011	0,002	0,350
PAL sekundis (PAL/reaalaeg):	0,123	0,015	0,029	0,001	1,198
PAL määramatus sekundis:	0,003	0,002	0,002	0,001	0,019
Ra-226 aktiivsus (Bq):	24,74	2,970	5,785	0,233	241,081
Aktiivsuse määramatus (Bq)	0,13	0,439	0,436	0,262	7,082
CNT proovi mass - mitte filtril (mg)	-	5,5	-	4,0	8,0
Filtri mass (mg)	70	55,5	55,5	36,0	52,9
CNT eriaktiivsus (Bq/mg)	-	0,540	-	0,058	30,135
CNT eriaktiivsuse määramatus (Bq/mg)	-	0,118	-	0,067	3,431

Tabel 2. Planaardetektoril BSI GPD-50400 tehtud mõõtmised ja arvutatud tulemused.

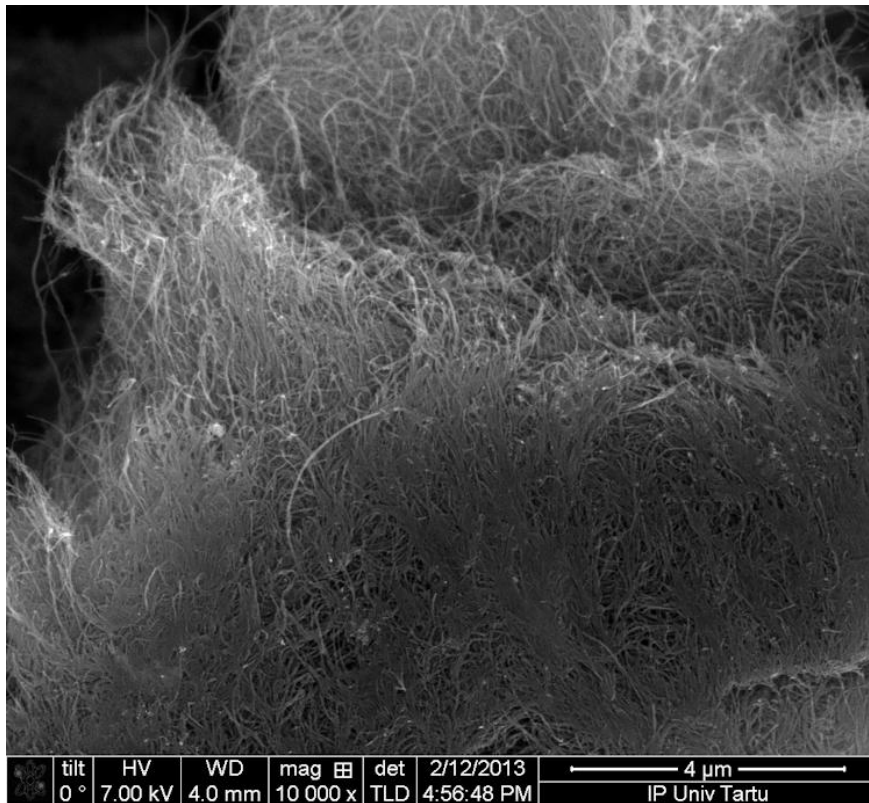
	Kalibratsioon	fn. CNT-V-Ra (filtril)	fn. CNT-V-Ra FILTER	fn. CNT-V-Ra (puhas)
Piigi lugemeid (ekstreemaalne):	1385	17319	127	1657
Pindala lugemeid (PAL):	4515	58181	216	5510
PAL koondmääramatus (k=1):	77	260	37	87
Reaalaeg (sekundites):	50034,06	57387,26	89176,38	5333,22
Lugemeid sekundis:	0,028	0,302	0,001	0,311
PAL sekundis (PAL/reaalaeg):	0,090	1,014	0,002	1,033
PAL määramatus sekundis:	0,002	0,005	0,000	0,016
Aktiivsus (Bq):	24,74	277,954	0,664	283,250
Aktiivsuse määramatus (Bq)	0,13	5,126	0,084	6,099
CNT proovi mass - mitte filtril (mg)	-	8,0	-	8,0
Filtri mass (mg)	70	52,9	52,9	-
CNT eriaktiivsus (Bq/mg)	-	34,744	-	35,406
CNT eriaktiivsuse määramatus (Bq/mg)	-	2,877	-	2,958

Tabel 3. Planaardetektoril BSI GPD-50400 tehtud mõõtmised ja arvutatud tulemused fn. CNT-SO3 partiidega.

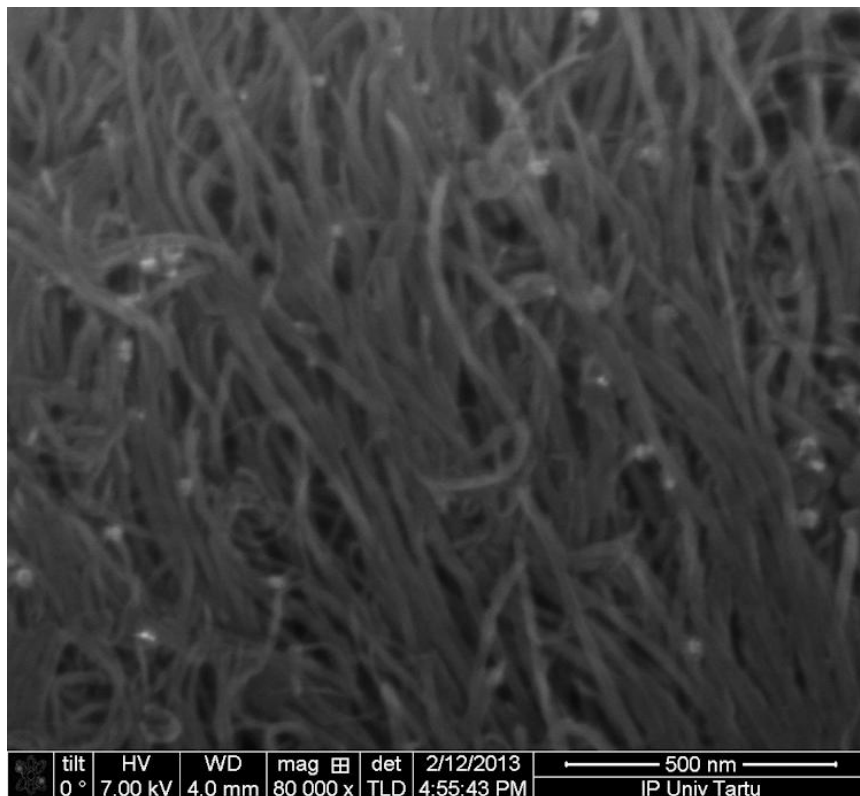
	Kalibratsioon	fn. CNT-SO3-Ra (filtril)	fn. CNT-SO3-Ra+BOORAKS (filtril)	fn. CNT-SO3-Ra FILTER
Piigi lugemeid (ekstremaalne):	1385	46	172	429
Pindala lugemeid (PAL):	4515	133	560	1185
PAL koondmääramatus (k=1):	77	18	25	54
Reaalaeg (sekundites):	50034,06	10997	1543,44	98303,36
Lugemeid sekundis:	0,028	0,004	0,111	0,004
PAL sekundis (PAL/reaalaeg):	0,090	0,012	0,363	0,012
PAL määramatus sekundis:	0,002	0,002	0,016	0,001
Aktiivsus (Bq):	24,74	3,316	99,473	3,305
Aktiivsuse määramatus (Bq)	0,13	0,335	3,725	0,126
Proovi mass - mitte filtril (mg)	-	1,43	~3 (vt. lk 28)	-
Filtri mass (mg)	70	39,6	75,5	43,0
CNT eriaktiivsus (Bq/mg)	-	2,319	~33 (vt. lk 28)	-
CNT eriaktiivsuse määramatus (Bq/mg)	-	0,054	-	-

CNT aktiivsused, eriaktiivsused ning kummagi määramatused ($k = 1$) on arvutatud peatüki 4.3 (lk 23) valemite abil.

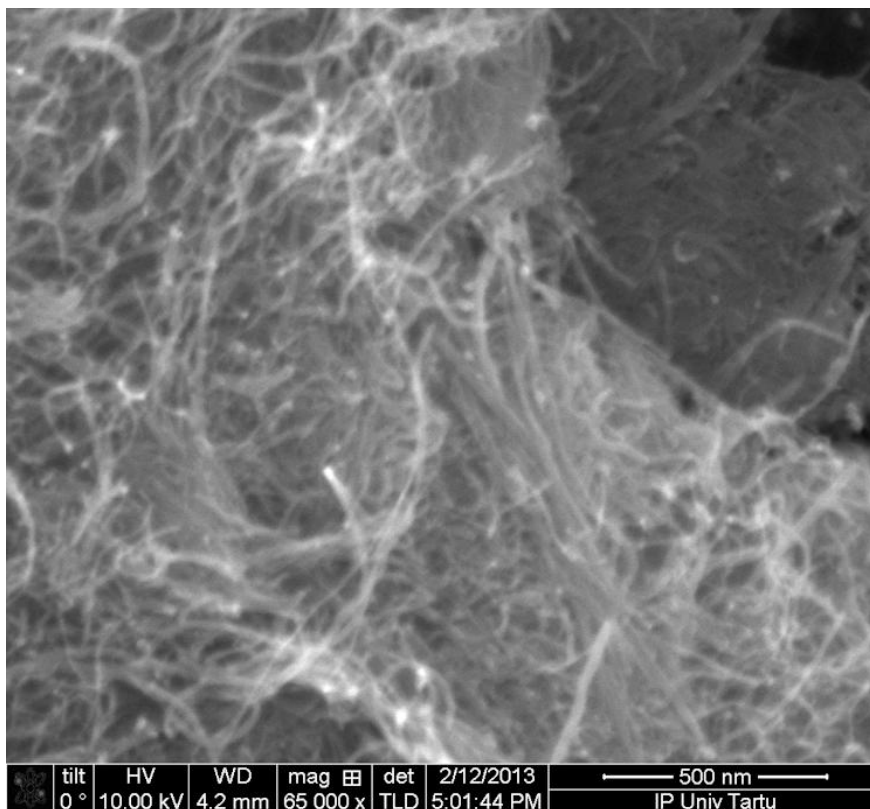
LISA 4 SEM+FIB PILDID



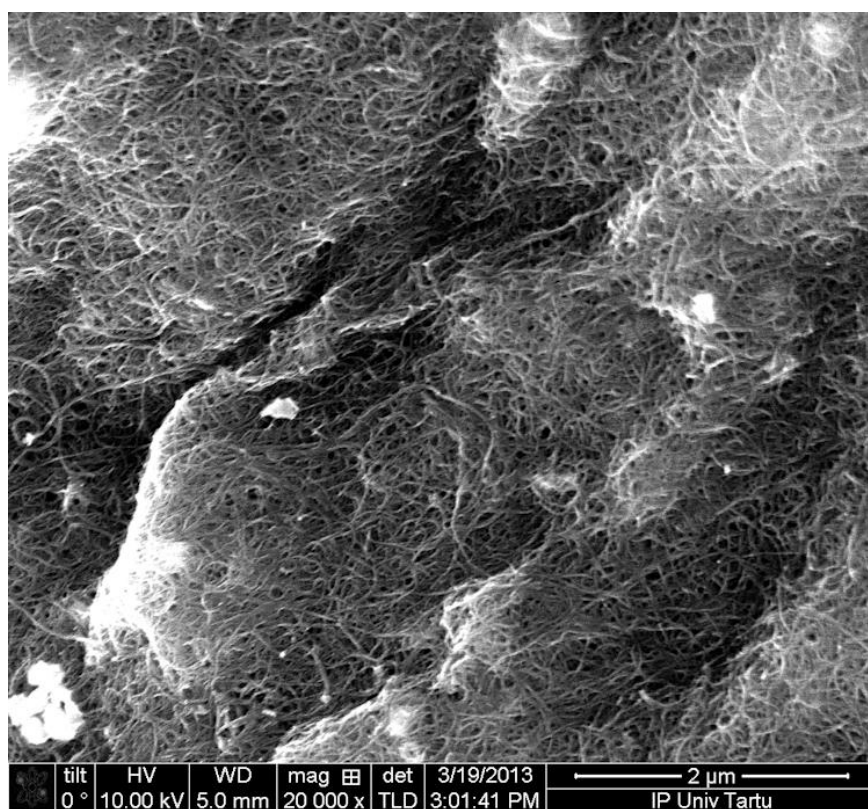
Pilt 1. Funktsionaliseeritud CNT-I (10 000x suurendus).



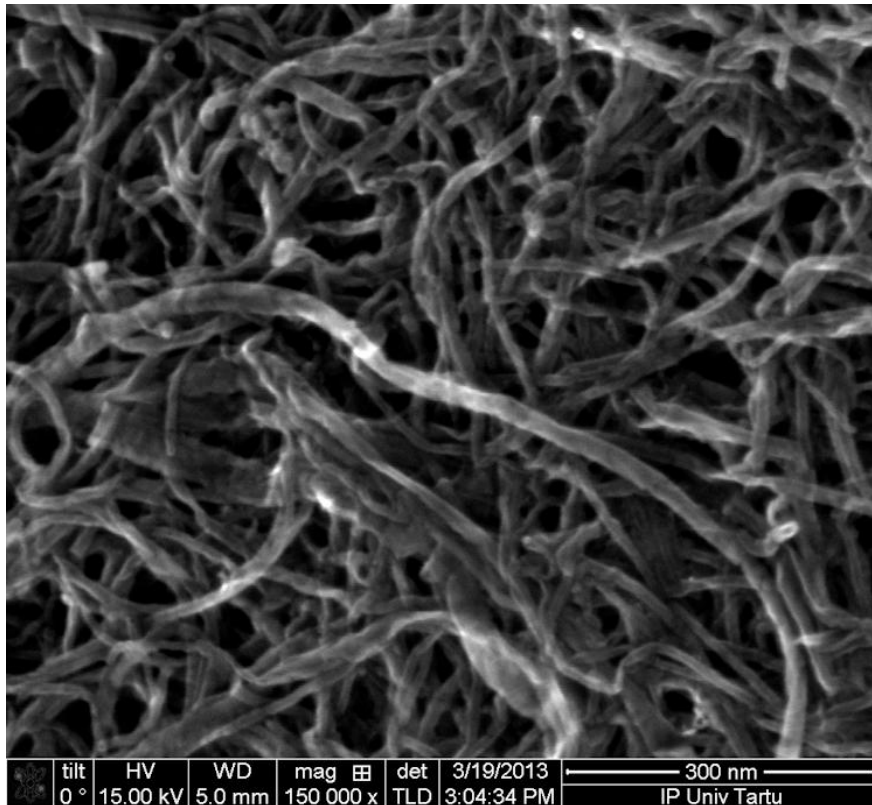
Pilt 2. Funktsionaliseeritud CNT-I (80 000x suurendus).



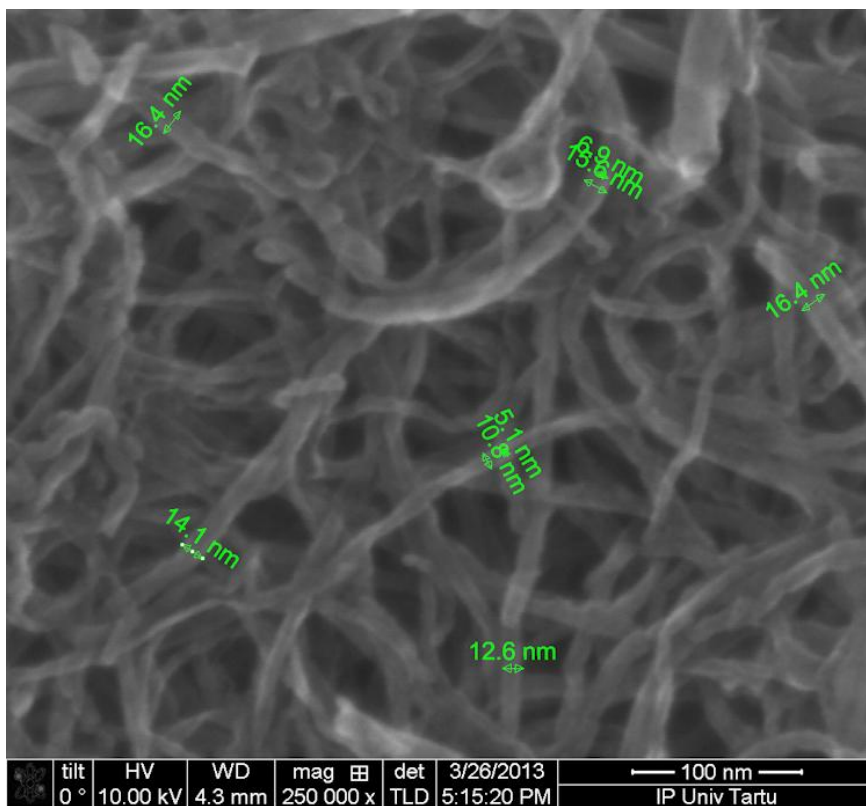
Pilt 3. Fn. CNT-I-Ba (65 000x suurendus).



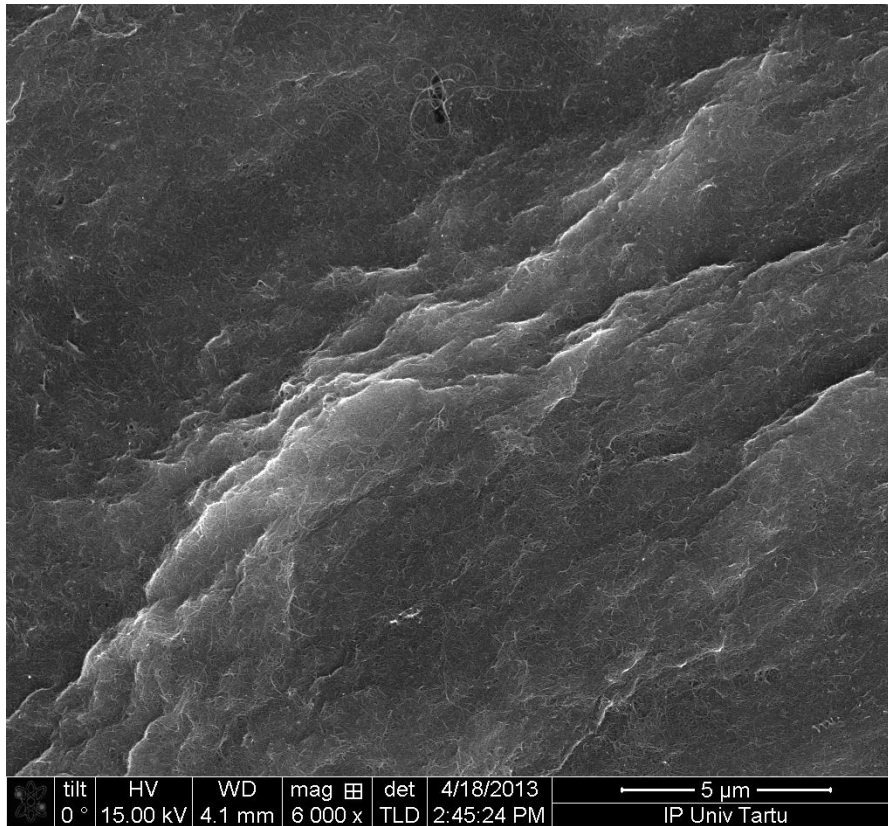
Pilt 4. Fn. CNT-V-Ba märgatavate tükkidega (20 000x suurendus).



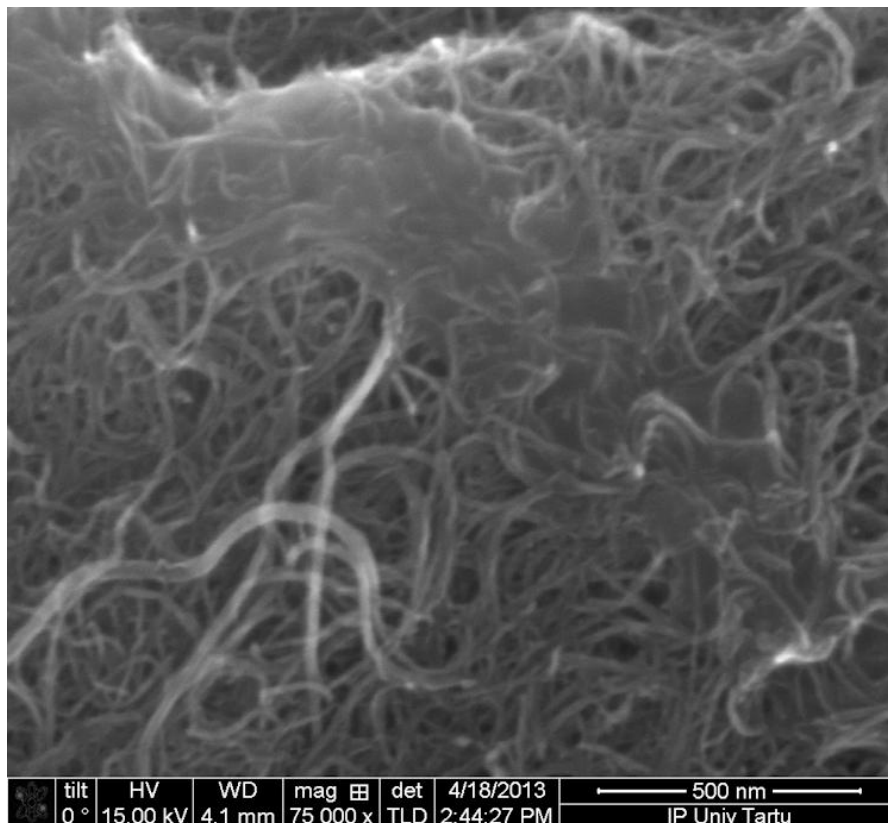
Pilt 5. Fn. CNT-V-Ba pärast teistkordset läbipesu (150 000x suurendus).



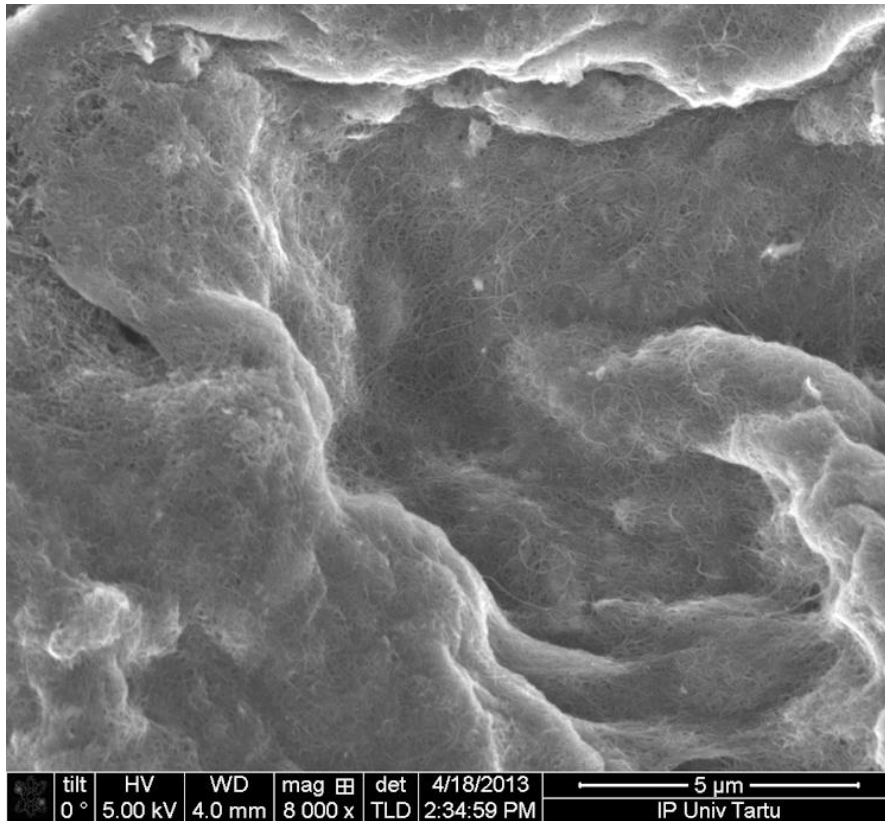
Pilt 6. Fn. CNT-V-Ba markeeritud läbimõõtudega pärast teist puhastust (250 000x suurendus).



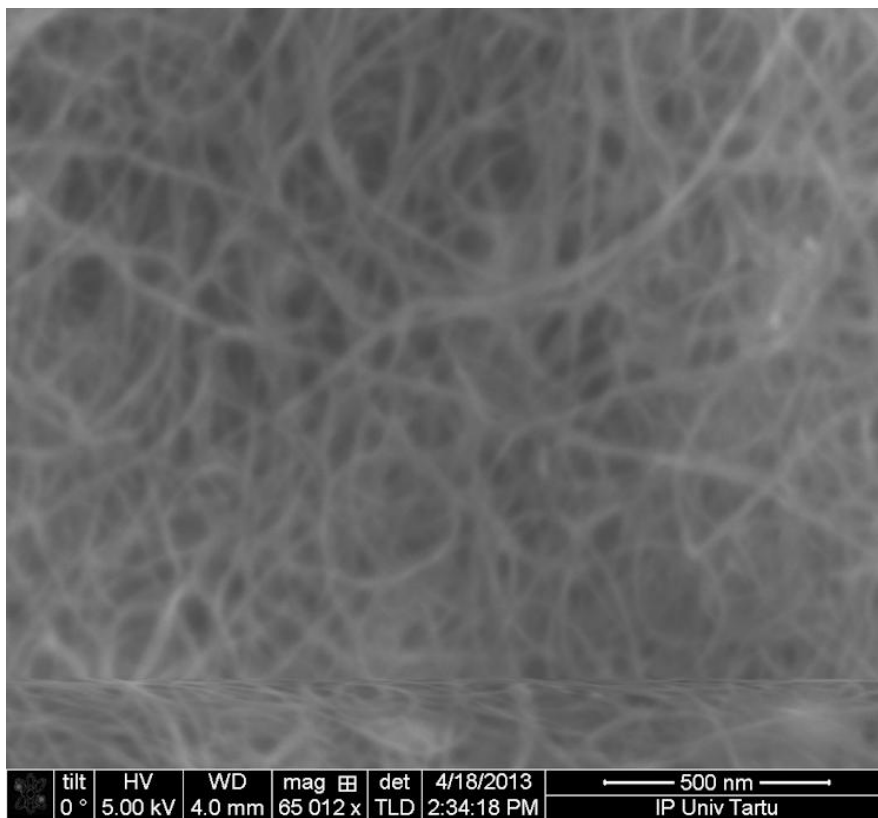
Pilt 7. Fn. CNT-SO₃-Ra (6 000x suurendus).



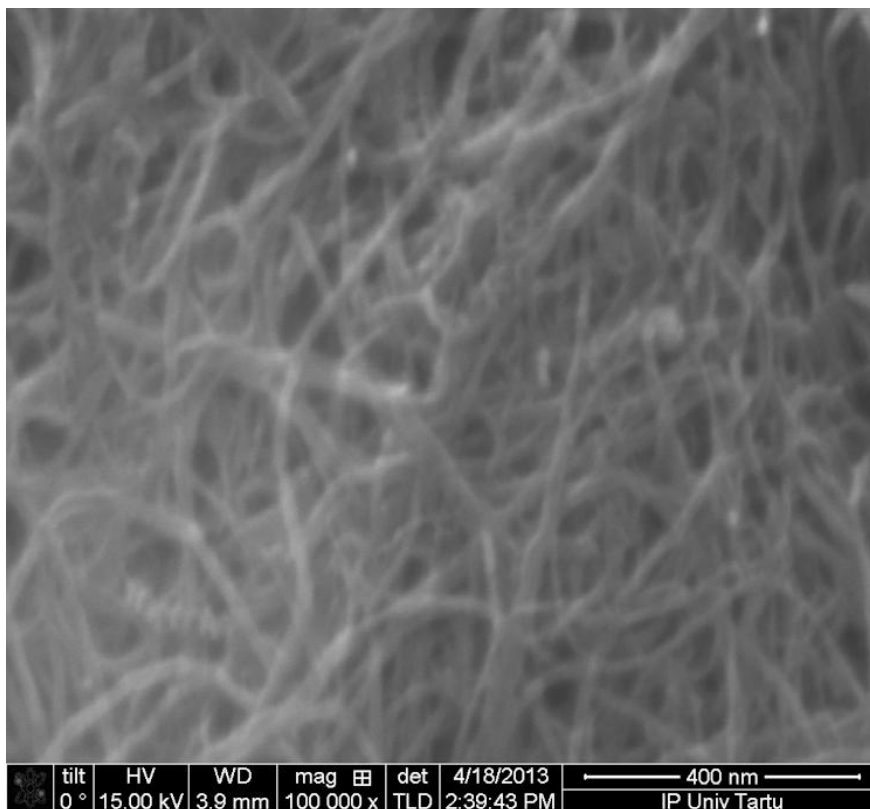
Pilt 8. Fn. CNT-SO₃-Ra (75 000x suurendus).



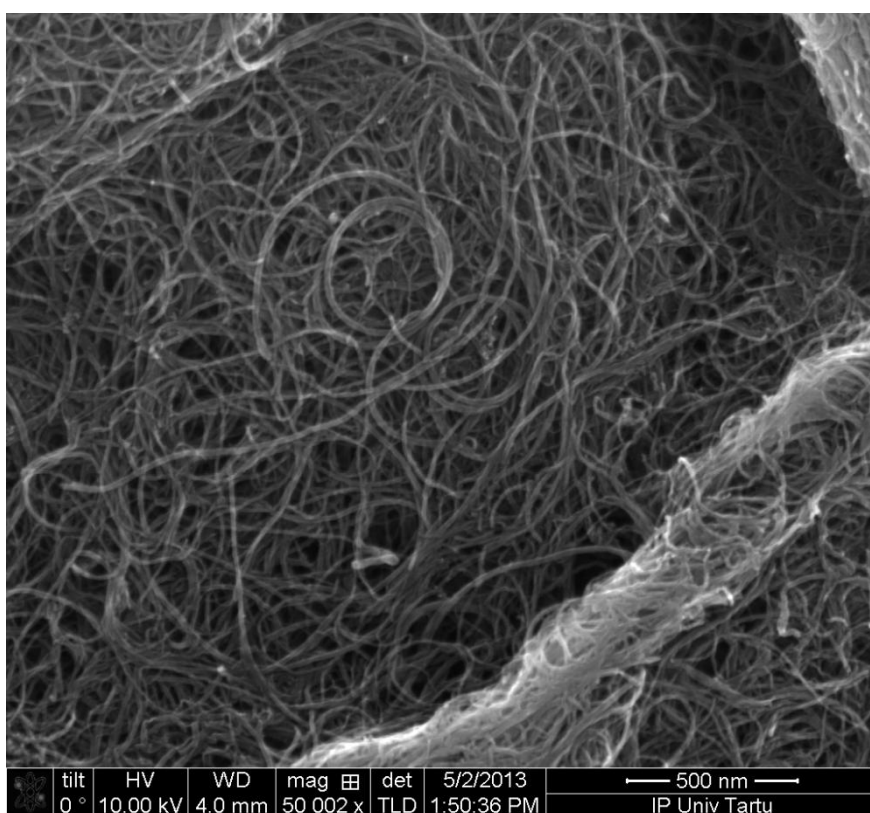
Pilt 9. Fn. CNT-SO3-Ra-B (8 000x suurendus).



Pilt 10. Fn. CNT-SO3-Ra-B (65 012x suurendus).



Pilt 11. Fn. CNT-SO3-Ra-B (100 000x suurendus).



Pilt 12. Fn. CNT-IV-Ra (50 002x suurendus).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Tarvo Metspalu (15.märts 1990),

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

„SÜSINIKNANOTORUDE FUNKTSIONALISEERIMINE NING RADIOMARKEERIMINE RA-226 AATOMITEGA“,

mille juhendajad on Madis Kiisk ja Siiri Suursoo,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2013**