

***Agnieszka Kurpiewska***

*Centrum Nauk Sądowych, Uniwersytet Warszawski*

ORCID: 0000-0001-6887-145X

***prof. dr hab. Tomasz Matulewicz***

*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski*

ORCID: 0000-0003-2098-1216

***Przemysław Sękowski***

*Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski*

ORCID: 0000-0003-3322-4951

## **WYZNACZANIE ZAWARTOŚCI POTASU W PRÓBKACH SPOŻYWCZYCH METODĄ WYSOKOROZDZIELCZEJ SPEKTROSKOPII PROMIENIOWANIA GAMMA**

### **Streszczenie**

Wysokorozdzielcza spektroskopia promieniowania gamma (z użyciem detektora HPGe) została zastosowana do badania zawartości potasu przez rejestrację promieniowania gamma o energii 1461 keV z rozpadu promieniotwórczego izotopu  $^{40}\text{K}$  stanowiącego około 0,012% składu izotopowego potasu w skorupie ziemskiej. Umieszczenie wykorzystywanego detektora promieniowania gamma w grubych osłonach ołowianych spowodowało znaczący spadek poziomu tła, co pozytywnie wpływa na próg detekcji w skończonym czasie pomiaru. Badając intensywność promieniowania 1461 keV z próbek zawierających roztwór KCl o różnych stężeniach, wyznaczono linię kalibracyjną w zakresie stężeń od 0,002 do 0,1 mola na litr oraz określono próg detekcji metody jako 0,7 mmol/litr, co odpowiada aktywności  $^{40}\text{K}$  wynoszącej 0,9 Bq/litr. Przeprowadzono badanie zawartości potasu w 5 próbkach keczupu, stwierdzając podobną zawartość potasu w próbkach różniących się datą produkcji oraz stopniem pikantności. Około dwukrotnie większą zawartość potasu stwierdzono w produkcie typu „premium” – zapewne do jego produkcji użyto większej masy pomidorów na kilogram produktu. Poza zmianami intensywności promieniowania o energii 1461 keV dla żadnej badanej próbki keczupu nie stwierdzono jakiegokolwiek zmiany intensywności promieniowania gamma ponad tło układu detekcyjnego.

**Słowa kluczowe:** wysokorozdzielcza spektroskopia promieniowania gamma, izotop  $^{40}\text{K}$ , próbki żywności (keczup)

## Wprowadzenie

Potas jest ważnym pierwiastkiem dla procesów życiowych, toteż jego zawartość w pokarmach jest istotna dla prawidłowej konstrukcji diety. Badanie zawartości potasu stanowi częsty element badań morfologicznych krwi oraz moczu, prowadząc do wskazówek diagnostycznych. Hipokalemia u chorych na COVID-19 jako element zaburzenia gospodarki elektrolitycznej organizmu jest uważana za źródło poważnych komplikacji zdrowotnych<sup>1</sup>. Zawartość potasu w ciele szklistym gałki ocznej wykazuje korelacje z czasem PMI (*postmortem interval*)<sup>2</sup>, może więc być wykorzystywana w badaniach kryminalistycznych. Wyznaczanie zawartości potasu w próbkach medycznych na typowym poziomie kilku mmol/litr jest przeprowadzane metodami chemicznymi. Często stosowaną metodą jest wykorzystywanie jonoselektywnych elektrod membranowych, które zmieniają swój potencjał w zależności od stężenia (aktywności) jonów w roztworze. Osiągana jest wtedy czułość nawet 0,01 mmol/litr, ale obecność jonów „przeszkadzających” ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) może wpływać na dokładność pomiarów.

Alternatywną metodą wyznaczania zawartości potasu w próbkach jest wysoko-rozdzielcza spektroskopia promieniowania gamma, wykorzystująca rozpad promieniotwórczego izotopu potasu  $^{40}\text{K}$ . Jest to metoda bardzo selektywnie wykrywająca obecność potasu, gdyż jest nieczuła na wszelkie inne pierwiastki, także te wymienione jako „przeszkadzające”. Jej zaletą jest możliwość badania próbki w hermetycznie zamkniętym pojemniku, bez konieczności otwierania go w celu przeprowadzenia badania. Oznacza to, że pomiar odbywa się bez kontaktu z zawartością badanej próbki, a więc nie może być podnoszony zarzut o jej zafałszowanie. W dalszej części artykułu przedstawione zostaną podstawy tej metody, czułość, zakres stosowalności oraz przykładowe użycie do pomiaru próbki żywności (różne rodzaje keczupu). Wyniki przedstawione w artykule zostały opisane szerzej w pracy magisterskiej<sup>3</sup>.

## Wyznaczanie zawartości potasu metodą spektroskopii promieniowania gamma

### *Potas i jego izotopy*

Potas jest pierwiastkiem chemicznym, który ma dwa stabilne izotopy:  $^{39}\text{K}$  i  $^{41}\text{K}$ . Ten lżejszy jest bardziej rozpowszechniony w przyrodzie (93,3%) w porównaniu z cięższym (6,7%). Dla badań wykorzystujących promieniowanie gamma istotny jest izotop promieniotwórczy  $^{40}\text{K}$ , który charakteryzuje się bardzo długim czasem połowicznego zaniku  $T_{1/2} = 1,248$  miliarda lat. Oznacza to, że od powstania Ziemi

<sup>1</sup> G. Alfano, A. Ferrari, F. Fontana et al., *Hypokalemia in patients with COVID-19*, „Clinical and Experimental Nephrology” 2012, nr 25, s. 401–409, <https://doi.org/10.1007/s10157-020-01996-4> (dostęp 1.12.2022).

<sup>2</sup> S.N. Foster, P.R. Smith, M. Biggs, G.N. Ruttly, F.E. Hollingbury, S.R. Morley, *Ustalenie czasu, jaki upłynął od zgonu, na podstawie poziomu potasu w ciele szklistym oka u ofiar śmiertelnych wypadków drogowych*, „Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii” 2016, t. 66(2), s. 71–82

<sup>3</sup> A. Kurpiewska, praca magisterska, Centrum Nauk Sądowych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2022.

(około 4,6 miliarda lat) pozostało tylko niecałe 8% pierwotnej jego zawartości, ale w skali czasowej naszej cywilizacji jego obecność można uważać za stałą i wynosi ona  $f_{40K} = (1,1668 \pm 8)10^{-4}$  względem całej liczby atomów potasu<sup>4</sup>. Ta niska zawartość  $\sim 0,012\%$  w połączeniu z długim czasem połowicznego zaniku oznacza, że dawka promieniotwórczości pochodząca z tego źródła jest bardzo mała<sup>5</sup>, ale aktywność promieniotwórcza jest mierzalna (np. wyznaczono aktywność  $^{40}\text{K}$  w wodach leczniczych i naturalnych wodach mineralnych<sup>6</sup>).

Promieniotwórczy izotop  $^{40}\text{K}$  rozpada się na kilka sposobów<sup>7</sup>, ale jedynym rozpadem istotnym dla metody spektroskopii promieniowania gamma jest proces wychwytu elektronu (EC, *electron capture*) do pierwszego stanu wzbudzonego jądra  $^{40}\text{Ar}$ . Pozostałe rozpady są stowarzyszone z emisją neutrin, które są cząstkami niesłychanie trudnymi do rejestracji, toteż te procesy nie znajdują zastosowania. Wspomniany pierwszy stan wzbudzony jądra  $^{40}\text{Ar}$  rozpada się bardzo szybko (czas rzędu pikosekundy) do stanu podstawowego z emisją promieniowania gamma o energii 1460,849 keV. Detekcja promieniowania gamma o tej energii (dalej zapisywanej jako 1461 keV) jest właśnie podstawą identyfikacji obecności potasu w próbce.

### **Potas i jego izotopy**

Rejestracja promieniowania gamma o energii 1461 keV wymaga zastosowania detektorów scyntylicyjnych albo półprzewodnikowych. Te pierwsze, pomimo wyraźnej poprawy ich energetycznej zdolności rozdzielczej dzięki wprowadzaniu do eksploatacji nowych materiałów, o ponad rząd wielkości ustępują detektorom półprzewodnikowym takim jak detektor germanowy o typowej energetycznej zdolności rozdzielczej na poziomie 2 keV dla energii promieniowania 1332 keV. W przeprowadzonych badaniach użyty został detektor typu HPGe firmy Canberra o nominalnej wydajności 40% (model GC4020-7500S).

### **Znaczenie obniżonego poziomu tła**

Potas jest pierwiastkiem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie (wagowo stanowi około 2,5% skorupy ziemskiej), toteż badanie próbek z naturalną jego zawartością jest utrudnione przez promieniowanie pochodzące z otoczenia detektora germanowego. Aby zmniejszyć poziom tego tła, detektor germanowy został umieszczony

<sup>4</sup> M.O. Naumenko, K. Mezger, T.F. Nögler, I.M. Villa, *High precision determination of the terrestrial  $^{40}\text{K}$  abundance*, „*Geochimica and Cosmochimica Acta*” 2013, nr 122, s. 352.

<sup>5</sup> P. Moskal, S. Jowzaec, *Promieniowanie naturalne z Ziemi i z Kosmosu*, „*FOTON*” 2012, nr 117, s. 4–20.

<sup>6</sup> K.A. Pachocki, K. Wieprzowski, Z. Różycki, M. Bekas, T. Latour, *Promieniotwórczość naturalna potasu  $^{40}\text{K}$  w wodach leczniczych i naturalnych wodach mineralnych oraz ocena dawek*, „*Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*” 2011, t. 62(1), s. 19–25.

<sup>7</sup> International Atomic Energy Agency, <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VCharthHTML.html> (dostęp 1.12.2022).

w cylindrycznej osłonie ołowianej o grubości ścian wynoszącej 10 cm, wykonanej z ołowiu o niskiej aktywności. Układ jest zainstalowany w podziemiach budynku Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego. W celu ograniczenia wpływu promieniowania pochodzącego od potasu w ścianach pomieszczenia zbudowano dodatkową osłonę z cegieł ołowianych (grubość 5 cm) przy ścianach podziemia najbliższych detektora. Za sprawą tej osłony istotnie spadła intensywność promieniowania gamma docierającego do detektora. W stosunku do sytuacji, gdy detektor był bez osłony, intensywność przypadków rejestracji promieniowania odpowiadających energii 1461 keV zmniejszyła się z poziomu 2,7 zliczenia na 1000 sekund (CPTS, *counts per thousand seconds*) do poziomu 0,0085 CPTS, czyli o czynnik 318. Dzięki spadkowi poziomu tła, dla skończonego czasu pomiaru, maleje odchylenie standardowe otrzymanego wyniku eksperymentalnego.

### Wyznaczenie czułości metody

Poziomem odniesienia w przeprowadzonych pomiarach jest liczba rejestracji promieniowania 1461 keV odpowiadająca sytuacji pomiaru bez badanej próbki. To nieuniknione tło wynika z promieniowania środowiska, którego nie mogły pochłoniąć ołowiane absorbery. Należy też pamiętać o promieniowaniu dochodzącym do detektora od strony pojemnika z ciekłym azotem, który jest niezbędny do prawidłowego funkcjonowania tego typu detektorów.

Badane próbki były umieszczone w przeznaczonych do tego celu pojemnikach firmy Marinelli o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>. Pojemniki te używane są standardowo do badania żywności<sup>8</sup>. Jako że promieniowanie pochodzące z zewnątrz będzie także absorbowane w materiale próbki, jako poziom odniesienia przyjęto intensywność promieniowania 1461 keV dla sytuacji, gdy pojemnik Marinelli był wypełniony wodą destylowaną. Wynosił on

$$A_0 = 0,00696 \pm 0,00022 \text{ CPTS.} \quad (1)$$

Do kalibracji układu doświadczalnego przygotowano roztwór soli potasowej kwasu solnego KCl<sup>9</sup> (masa molowa 74,55 g) w trzech stężeniach: 0,1 mol/litr, 0,01 mol/litr, 0,002 mol/litr. Aktywność promieniotwórcza izotopu <sup>40</sup>K w próbce zawierającej roztwór 0,1 mol/litr obliczona jako  $A = 0,1 \times N_A \times f_{40K} \times \ln 2 / T_{1/2}$  wynosi 123,7 Bq ( $N_A$  oznacza liczbę Avogadra, pozostałe parametry określono powyżej). Rozpady z emisją promieniowania gamma o energii 1461 keV stanowią 10,66% obliczonej wyżej aktywności całkowitej. W wyniku pomiarów otrzymano widma promieniowania gamma, w których wyraźnie występuje sygnał odpowiadający energii 1461 keV. Intensywność tego promieniowania została poprawiona o poziom promieniowania

<sup>8</sup> N. Lavi, Z.B. Alfassi, *Development and application of Marinelli beaker standards for monitoring radioactivity in dairy-products by gamma-ray spectrometry*, „Applied Radiation and Isotopes” 2004, t. 61(6), s. 1437–1441.

<sup>9</sup> Czystość deklarowana przez producenta to 99%

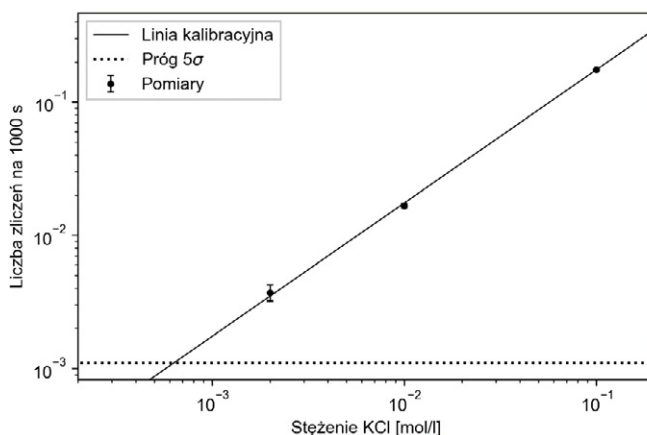
ła wyznaczony dla pojemnika wypełnionego wodą destylowaną (tab. 1). Niepewność otrzymanych wartości intensywności promieniowania jest zasadniczo natury statystycznej. Wynika to z probabilistycznego charakteru procesów subatomowych. Podstawowym czynnikiem w tych rozważaniach jest liczba zarejestrowanych przypadków ( $N$ ), której niepewność jest funkcją pierwiastkową ( $\sqrt{N}$ )<sup>10</sup>. Liczba zarejestrowanych przypadków narasta proporcjonalnie do czasu pomiaru. W odniesieniu do niepewności jest to funkcja pierwiastkowa; wydłużenie czasu pomiaru zmniejsza odchylenie standardowe otrzymanego wyniku pomiarowego. Otrzymane niepewności dotyczą pomiarów trwających około doby. Warto zauważyć, że względna dokładność pogarsza się od ułamka procenta dla największego badanego stężenia KCl w roztworze do kilkunastu procent dla najmniejszego stężenia.

**Tab. 1. Substancje zabronione wykryte podczas kontroli antydopingowych w Polsce w latach 2017–2019**

Stężenie KCl mol/litr ( $S_K$ )	Intensywność promieniowania 1461 keV (CPTS) A–A <sub>0</sub>
0,1	$0,1747 \pm 0,0014$
0,01	$0,01689 \pm 0,00057$
0,002	$0,00372 \pm 0,00052$

Źródło: badania własne.

**Ryc. 1. Zmierzony poziom rejestrowanego promieniowania 1461 keV na 1000 sekund dla próbek zawierających wodny roztwór KCl. Linia ciągła pokazuje liniowe dopasowanie do danych doświadczalnych. Pozioma linia kropkowana odpowiada granicy wykrywalności przyjętej jako 5 odchyżeń standardowych dla pomiaru z wodą destylowaną**



Źródło: badania własne.

<sup>10</sup> R. Nowak, *Statystyka dla fizyków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002, przykład 7.3.4.

Wyniki przedstawione w tabeli 1 wskazują na proporcjonalność liczby zliczeń promieniowania 1461 keV do stężenia KCl w próbce

$$A - A_0 \text{ [CPTS]} = (1,744 \pm 0,022) \times S_K \text{ [mol/litr]} \quad (2)$$

Otrzymane dopasowanie dobrze odtwarza obserwowaną zależność (ryc. 1) intensywności promieniowania 1461 keV od zawartości KCl. Przyjmując jako próg precyzyjnej detekcji pięć odchyłeń standardowych wielkości  $A_0$ , można wyznaczyć czułość metody jako  $7 \times 10^{-4}$  mol/litr, co odpowiada 0,9 Bq/litr aktywności promieniotwórczej izotopu  $^{40}\text{K}$ . Oznacza to wykrywalność około 30 mg potasu rozpuszczonych w litrze wody (1 tabletka potasu używanego w terapii rozpuszczona w ponad 10 litrach wody).

### Badanie próbek keczupu

Jako przykład analizy żywności na zawartość potasu (oraz sprawdzenia, czy nie pojawiają się inne aktywności promieniotwórcze) zbadano pięć litrowych próbek keczupu produkcji trzech firm. Wybrano keczup jako produkt, do którego produkcji używane są pomidory zawierające znaczne ilości potasu. Dla porównania zbadano produkty tej samej firmy (B) różniące się datą produkcji, jak również porównano wersję łagodną i pikantną firmy C. Wyniki są przedstawione w tabeli 2. Ostatnia kolumna tabeli 2 podaje zawartość potasu obliczoną według wzoru kalibracyjnego (2), z uwzględnieniem ilorazu masy molowej potasu do masy molowej KCl. Analizując otrzymane zawartości potasu, można stwierdzić, że:

- nie zauważono różnicy w próbkach różniących się datą produkcji,
- nie zauważono różnicy w wersji pikantnej i łagodnej,
- produkt typu „premium” zawiera około dwukrotnie więcej potasu niż produkty standardowe, toteż zapewne został wyprodukowany z większej masy pomidorów na kilogram keczupu.

**Tab. 2. Charakterystyka próbek keczupu oraz wyznaczona intensywność promieniowania o energii 1461 keV, poprawiona w trzeciej kolumnie o poziom odniesienia  $A_0$ . Ostatnia kolumna podaje zawartość potasu na litr produktu**

Keczup	Intensywność promieniowania 1461 keV (CPTS)		Zawartość potasu (mmol/litr)
	A	$A - A_0$	
A Premium pikantny	$0,01902 \pm 0,00040$	$0,01206 \pm 0,00046$	$3,62 \pm 0,15$
B łagodny (2.09.2021)	$0,01301 \pm 0,00044$	$0,00605 \pm 0,00049$	$1,82 \pm 0,15$
B łagodny (3.11.2021)	$0,01230 \pm 0,00074$	$0,00534 \pm 0,00077$	$1,60 \pm 0,23$
C pikantny	$0,01182 \pm 0,00037$	$0,00486 \pm 0,00043$	$1,46 \pm 0,13$
C łagodny	$0,01230 \pm 0,00024$	$0,00534 \pm 0,00033$	$1,61 \pm 0,10$

Źródło: badania własne.

Analiza całościowa widma promieniowania gamma ze wszystkich badanych próbek keczupu nie uwidoczniła żadnego wzrostu aktywności promieniotwórczej ponad wyznaczone tło z wyjątkiem badanej aktywności z rozpadu izotopu  $^{40}\text{K}$ .

### Wnioski i podsumowanie

Wysokorozdzielcza spektroskopia promieniowania gamma została zastosowana do badania zawartości potasu przez rejestrację promieniowania gamma o energii 1461 keV z rozpadu promieniotwórczego izotopu  $^{40}\text{K}$  stanowiącego około 0,012 % składu izotopowego potasu w skorupie ziemskiej. Umieszczenie wykorzystywanego detektora promieniowania gamma w grubych osłonach ołowianych spowodowało znaczący spadek poziomu tła, co pozytywnie wpływa na próg detekcji w skończonym czasie pomiaru. Badając intensywność promieniowania 1461 keV z próbek zawierających roztwór KCl o różnych stężeniach, wyznaczono linię kalibracyjną w zakresie 0,002 do 0,1 mola na liter oraz określono próg detekcji jako 0,7 mmol/litr, co odpowiada aktywności  $^{40}\text{K}$  wynoszącej 0,9 Bq/litr. Przeprowadzono badanie zawartości potasu w pięciu próbkach keczupu, stwierdzając podobną zawartość potasu w próbkach różniących się datą produkcji oraz stopniem pikantności. Około dwukrotnie większą zawartość potasu zaobserwowano w produkcie typu „premium” – zapewne do jego wytworzenia użyto większej masy pomidorów na kilogram produktu. Poza zmianami intensywności promieniowania o energii 1461 keV nie stwierdzono jakiegokolwiek innej zmiany intensywności promieniowania gamma ponad tło układu detekcyjnego dla wszystkich badanych próbek keczupu.

### Bibliografia

#### Literatura

- Alfano G., Ferrari A., Fontana F. *et al.*, *Hypokalemia in patients with COVID-19*, „Clinical and Experimental Nephrology” 2012, nr 25, <https://doi.org/10.1007/s10157-020-01996-4> (dostęp 1.12.2022).
- Burchart J., Król J., *Izotopowy zapis przeszłości Ziemi*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2015.
- Foster S.N., Smith P.R., Biggs M., Ruttly G.N., Hollingbury F.E., Morley S.R., *Ustalenie czasu, jaki upłynął od zgonu, na podstawie poziomu potasu w ciele szklistym oka u ofiar śmiertelnych wypadków drogowych*, „Archiwum Medycyny Sądowej i Kryminologii” 2016, t. 66(2).
- Kurpiewska A., praca magisterska, Centrum Nauk Sądowych, Uniwersytet Warszawski, Warszawa 2022.
- Lavi N., Alfassi Z.B., *Development and application of Marinelli beaker standards for monitoring radioactivity in dairy-products by gamma-ray spectrometry*, „Applied Radiation and Isotopes” 2004, t. 61(6).
- Morf W.E., *The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, Budapest–Amsterdam 1981.
- Moskal P., Jowzae S., *Promieniowanie naturalne z Ziemi i z Kosmosu*, „FOTON” 2012, nr 117.

- Naumenko M.O., Mezger K., Nögler T.F., Villa I.M., *High precision determination of the terrestrial  $^{40}\text{K}$  abundance*, „*Geochimica and Cosmochimica Acta*” 2013, nr 122.
- Nowak R., *Statystyka dla fizyków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- Pachocki K.A., Wieprzowski K., Różycki Z., Bekas M., Latour T., *Promieniotwórczość naturalna potasu  $^{40}\text{K}$  w wodach leczniczych i naturalnych wodach mineralnych oraz ocena dawek*, „*Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*” 2011, t. 62(1).

### **Źródła internetowe**

- Gorzkwicz K., *Niskotłowy, cyfrowy spektrometr promieniowania gamma z osłoną aktywną w zastosowaniach do badań śladowej radioaktywności*, rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków 2020, <http://rifj.ifj.edu.pl/handle/item/326> (dostęp 1.12.2022).
- Gilmore G.R., *Practical Gamma-Ray Spectroscopy*, wyd2, J. Wiley & Sons 2008, DOI:10.1002/9780470861981 (dostęp 1.12.2022).
- International Atomic Energy Agency, <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html> (dostęp 1.12.2022).

### **Konflikt interesów**

Brak

### **Źródło finansowania**

Brak