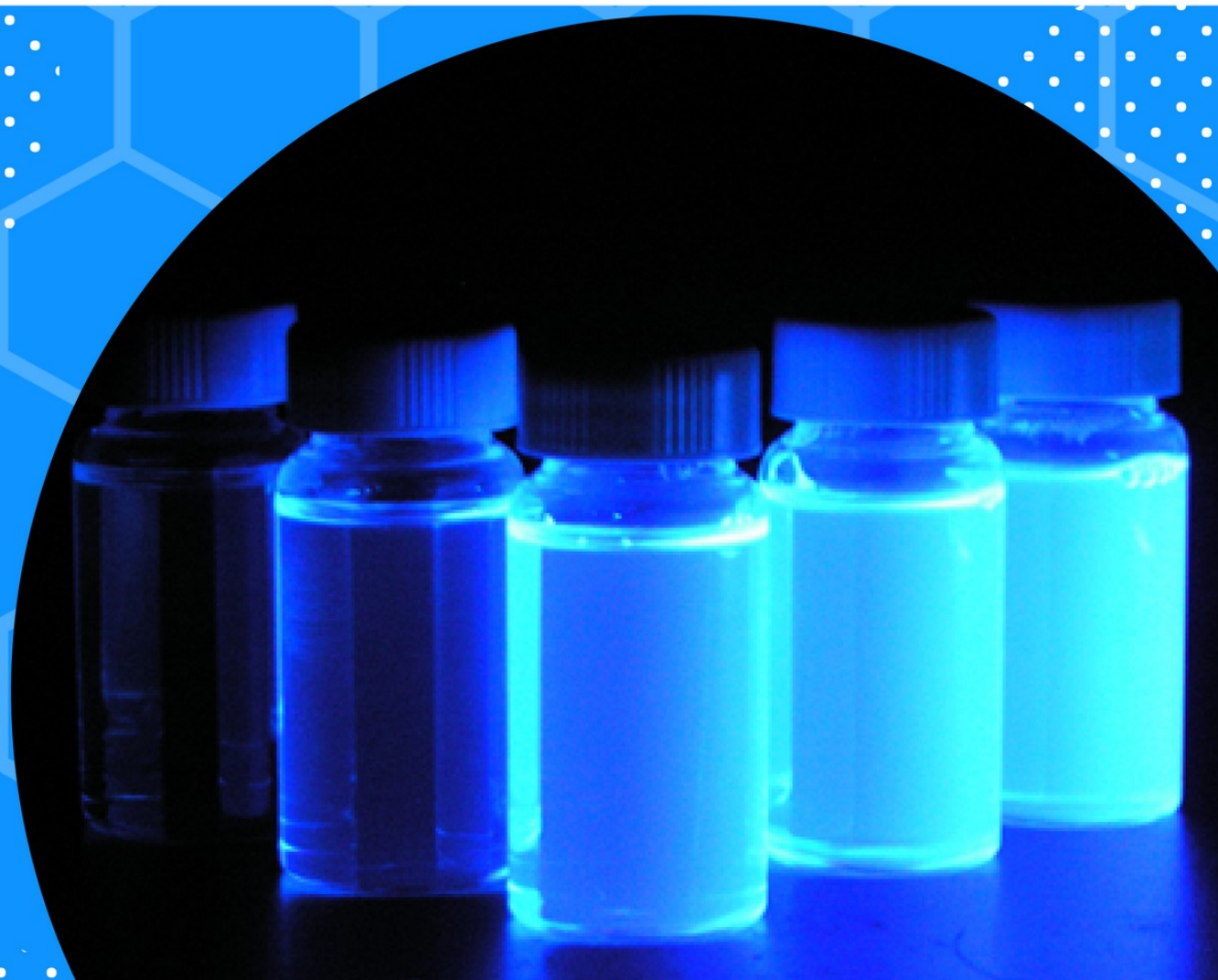


NUKLEARNE ANALITIČKE TEHNIKE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROSKOPIJE

NATAŠA TODORVIĆ, JOVANA NIKOLOV,
IVANA STOJKOVIĆ



Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije

Nataša Todorović
Jovana Nikolov
Ivana Stojković

2018

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотека Матице српске, Нови Сад

539.1:543.42(075.8)

ТОДОРОВИЋ, Наташа

Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije [Elektronski izvor] / Nataša Todorović, Jovana Nikolov, Ivana Stojković. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, 2018. - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Nasl. s naslovnog ekrana. - Napomene i bibliografske reference uz tekst. - Bibliografija.

ISBN 978-86-7031-433-7

1. Николов, Јована 2. Стојковић, Ивана

а) Нуклеарна физика - Спектроскопија

COBISS.SR-ID [324193799](#)

Umesto Predgovora

Izvod iz recenzija

“Sadržaj rukopisa udžbenika odgovara predmetu: „Alfa i beta spektroskopija“, izborni predmet na doktorskim studijama fizike. Pojedinačna poglavlja ovog rukopisa mogu se koristiti kao dodatna literatura na predmetima: „Radijacija i živa materija“ (izborni) i „Osnove nuklearne fizike“ (obavezni) na osnovnim studijama fizike, kao i na predmetu: „Radioekologija“ koji spada u grupu obaveznih predmeta na master studijama, na modulu Nuklearna fizika

Za svaku pohvalu su nastojanja autorki da nakon uvodnih poglavlja čitaocce veoma efektno provedu kroz najznačajnije primene tečne scintilacione spektroskopije. Način na koji je to izvedeno je sasvim inovativan. Naime, svako od narednih poglavlja je posvećeno po jednom radionuklidu sa liste onih koji u oblasti zaštite životne sredine imaju najveći značaj. Tako su s početka ukratko opisana nuklearna svojstva obrađenih radionuklida, navedeno je koji su mu izvori, objašnjeno je njegovo ponašanje u životnoj sredini da bi se nastavilo sa detaljima koji se konkretno tiču tehnike detekcije datog radionuklida. Sama detekciona tehnika je objašnjena sa dovoljno detalja da polaznici kursa „Alfa i beta spektroskopija“ bivaju u potpunosti kvalifikovani da se aktivno uključe u rutinsku primenu ili istraživački rad iz oblasti tečne scintilacione spektroskopije.

Vrednost ovog rukopisa se ogleda i u činjenici da se materijal, pogotovo onaj koji se tiče svojstava radionuklida kao i njihovog ponašanja u životnoj sredini može koristiti i na par drugih predmeta kao pomoćna literatura. Autorke su vodile računa da materijal bude izložen na taj način da predznanje potencijalnih čitaoca bude dovoljno u momentu kada se ukaže potreba da ovaj udžbenik koriste kao pomoćnu literaturu.

Naučni i stručni nivo rukopisa u potpunosti odgovara i najstrožijim standardima postavljenim za univerzitetske udžbenike. Autorke su postavile sebi zadatak da napišu udžbenik koji bi se prevashodno koristio na doktorskim studijama, što podrazumeva visok naučni i stručni nivo i u tim nastojanjima su u potpunosti uspele.”

Iz recenzije prof. dr Miodraga Krmara

"Predloženi rukopis je metodički prilagođen pomenutim predmetima, a prvenstveno predmetu Alfa i beta spektroskopija za kojeg je i pisan. Pored teorijskih objašnjenja samog procesa detekcije, sadrži i primere merenja pojedinih alfa i beta emitera, uključujući primjere spektara iz LS brojača. Tekst je također bogato ilustriran grafikonima i tabelama, što značajno doprinosi razumljivosti građe. To je posebno značajno za studente kako bi bolje razumjeli sam princip detekcije ionizirajućeg zračenja (odnosno, alfa i beta emitera koji su ovdje obrađeni) i što detekcija ionizirajućeg zračenja sve uključuje, od poznavanja svojstava elementa i njegovog kretanja u prirodi, preko uzorkovanja i pripreme uzoraka za mjerenje, do same detekcije zračenja i obrade dobivenih spektara. Posebno bih pohvalila dijelove teksta koji se odnose na primjenu rezultata mjerenja u različitim područjima znanosti i potrebnu interdisciplinarnost. Student će tako naučiti i shvatiti da ova oblast nuklearne fizike ima i važnu primjenu u svakodnevnom životu, ali i da za pravilnu interpretaciju rezultata trebaju imati široko interdisciplinarno znanje.

Udžbenik "Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije" koncipiran je kroz 7 poglavlja, koja kroz 280 strana vode studente kroz razne teme tečne scintilacione spektroskopije. Prva dva poglavlja se mogu smatrati teorijskim uvodnim poglavljima, koja na jasan način uvode studente u principe tečne scintilacione spektroskopije i moderne tečne scintilacione brojače. Sljedeća poglavlja se bave pojedinim radioizotopima, pri čemu se daju karakteristike elementa i njegovo kretanje u prirodi, svojstva izotopa, uzorkovanje, priprema uzoraka za mjerenje i mjerenje, problemi do kojih može doći tokom mjerenja se analiziraju i daju se prijedlozi za poboljšanja, odnosno optimizaciju procesa određivanja sadržaja pojedinih izotopa. Posebna je pažnja posvećena kalibraciji i korekcijama zbog gašenja, jer je gašenje jedan od najvećih problema kod svih metoda tečne scintilacione spektroskopije. Posebno bih pohvalila dijelove poglavlja u kojima se predstavlja značaj određivanja koncentracije aktivnosti pojedinih izotopa u vodi, odnosno životnoj sredini, te naglašava primjenjivost prikazanih metoda u interdisciplinarnim istraživanjima.

Udžbenik u potpunosti pokriva sadržaj predmeta "Alfa i beta spektroskopija" na doktorskom studiju fizike, a pojedina poglavlja ili dijelovi poglavlja se mogu koristiti i za druge predmete (Radijacija i živa materija, Osnove nuklearne fizike i Radioekologija) na osnovnim i master studijima fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. Ciljna grupa udžbenika su dakle studenti na različitim stupnjevima studija fizike na PMF-u, ali smatram da se pojedina poglavlja ili čak udžbenik u cjelini može koristiti i na drugim fakultetima na kojima se obrađuju pojedini aspekti radioaktivnosti životne sredine, i to ne samo na Univerzitetu u Novom Sadu nego i šire."

Iz recenzije dr Ines Krajcar Bronić

Sadržaj

Tečna scintilaciona spektroskopija - metodologija i princip detekcije

1. TEHNIKE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROSKOPIJE	6
1.1. PRINCIP DETEKCIJE	9
1.1.1. Osobine scintilatora	9
1.1.2. Scintilacioni materijali.....	11
1.1.3. Komponente LSC koktela.....	17
1.1.4. Interakcija jonizujućeg zračenja u LSC koktelu.....	31
1.1.5. Fotomultiplikatori	40
1.2. PROCESI KOJI OMETAJU LSC DETEKCIJU	51
1.2.1. Pozadinsko zračenje.....	51
1.2.2. Prigušenje u scintilacionim brojačima.....	52
1.2.3. Smeša radionuklida u jednom uzorku	71
1.2.4. Luminescencija.....	72
1.2.5. Statički efekat	76
1.2.6. Efekat zidova.....	76
1.3. STATISTIKA BROJANJA	77
1.3.1. Statističko zaključivanje	77
1.3.2. Detekcioni limiti	78
1.3.3. Vreme brojanja	81
2. LSC DETEKTORSKI SISTEMI	82
2.1. QUANTULUS 1220™	85
2.1.1. Detektorska zaštita	87
2.1.2. Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA)	91
2.1.3. Analiza impulsa na Quantulus-u	94
2.1.4. Automatska stabilizacija kontinualnog spektra ACSS	100
2.1.5. Redukcija elektronskog šuma	102
2.1.6. Korekcija prigušenja na Quantulus-u	102
2.1.7. Prednosti brojanja α -čestica na LSC sistemima.....	104
2.2. TDCR (TRIPLE-TO-DOUBLE-COINCIDENCE-RATIO) SISTEM	105
2.3. OPTIMIZACIJA LSC MERENJA	112

Primena tečne scintilacione spektroskopije u analizi uzoraka voda

3. ODREĐIVANJE UKUPNE ALFA/BETA AKTIVNOSTI U VODAMA	120
3.1. STANDARDNA METODA	122
3.2. DIREKтна METODA – MODIFIKACIJA ASTM METODE.....	135
3.3. METODE KOREKCIJE NA OBOJENO PRIGUŠENJE	139
3.4. MOGUĆNOSTI ANALIZE POJEDINIh RADIONUKLIDA SNIMANJEM α/β SPEKTARA	150
4. LSC METODA ZA MERENJE KONCENTRACIJE AKTIVNOSTI TRICIJUMA U VODI	152
4.1. RADIOAKTIVNI IZOTOP TRICIJUM	153
4.1.1. Fizičko-hemijske osobine tricijuma	153
4.1.2. Svojstva vode sa povećanom koncentracijom aktivnosti tricijuma.....	154
4.1.3. Biološki efekti tricijuma.....	155
4.1.4. Izvori tricijuma	157
4.1.5. Fizički transport tricijuma u životnoj sredini	159
4.2. METODE MERENJA KONCENTRACIJE AKTIVNOSTI TRICIJUMA U VODI.....	161
4.2.1. LSC tehnika merenja koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi.....	162
4.2.2. Metode pripreme uzoraka	163
4.2.3. Korekcije prigušenja pri LSC merenju koncentracije aktivnosti tricijuma.....	184
4.3. PRIMENA REZULTATA MERENJA KONCENTRACIJA AKTIVNOSTI TRICIJUMA U HIDROLOGIJI	185

4.3.1. Tricijum u kišnicama	187
4.3.2. Tricijum u podzemnim vodama	189
4.3.3. Tricijum u površinskim vodama	190
4.4. UTICAJ TRICIJUMA NA ZDRAVLJE LJUDI	192
5. LSC METODE ZA ISPITIVANJE SADRŽAJA ⁹⁰Sr U VODI	194
5.1. RADIOAKTIVNI IZOTOPI STRONCIJUMA	194
5.2. ⁸⁹ Sr i ⁹⁰ Sr U ŽIVOTNOJ SREDINI	196
5.3. RADIOAKTIVNA RAVNOTEŽA ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	197
5.4. ČERENKOVljeVO ZRAČENJE	200
5.5. METODE SEPARACIJE STRONCIJUMA	204
5.5.1. Oksalna metoda za određivanje ⁹⁰ Sr	204
5.5.2. Ekstrakciona metoda za određivanje ⁹⁰ Sr pomoću tributil fosfata (TBT)	205
5.5.3. Ekstrakciona hromatografija pomoću Sr smole	205
5.6. ISPITIVANJE ⁹⁰ Sr U VODI DETEKCIJOM ČERENKOVljeVOG ZRAČENJA	205
5.6.1. Interferencija sa drugim radionuklidima	207
5.6.2. Optimizacija direktne metode ispitivanja ⁹⁰ Sr u vodi	209
5.6.3. Korekcija obojenog prigušenja pri ispitivanju ⁹⁰ Sr u vodi detekcijom Čerenkov.zračenja	213
5.7. UTICAJ ⁹⁰ Sr NA ZDRAVLJE LJUDI	218
6. LSC METODE ZA ODREĐIVANJE SADRŽAJA ¹⁴C U VODI	220
6.1. RADIOAKTIVNI IZOTOP UGLJENIKA ¹⁴ C	220
6.2. KOSMIČKA PRODUKCIJA ¹⁴ C	221
6.3. PROIZVODNJA ¹⁴ C U NUKLEARNIM REAKTORIMA	222
6.4. ¹⁴ C U PRIRODI	224
6.4.1. Atmosferski ¹⁴ C	224
6.4.2. Vegetacija i zemljište	225
6.4.3. Morska voda i morski karbonati	226
6.4.4. ¹⁴ C u podzemnim vodama	226
6.5. ODREĐIVANJE ¹⁴ C STAROSTI PODZEMNIH VODA	228
6.6. METODE PRIPREME UZORKA ZA ISPITIVANJE ¹⁴ C AKTIVNOSTI U VODI	229
6.6.1. Sinteza benzena	230
6.6.2. Aparatura za sintezu benzena	232
6.6.3. Priprema uzorka benzena za merenje na tečnom scintilacionom detektoru	233
6.6.4. Priprema uzoraka u obliku apsorbovanog CO ₂	236
6.6.5. Metoda apsorpcije CO ₂ na Sample Oxidizeru	241
6.6.6. Podešavanje radnih parametara na Quantulusu za ispitivanje ¹⁴ C	243
6.7. MONITORING ¹⁴ C U VODAMA U OKOLINI NUKLEARNIH ELEKTRANA	246
6.7.1. Monitoring ¹⁴ C površinskim u vodama	246
6.7.2. Monitoring ¹⁴ C u podzemnim vodama u okolini nuklearnih elektrana	247
6.8. PROCENA DOZE OD ¹⁴ C U ŽIVOTNOJ SREDINI	248
6.8.1. Doze koje potiču od prirodno proizvedenog ¹⁴ C	248
6.8.2. Doze koje potiču od ¹⁴ C proizvedenog usled testiranja nuklearnog oružja	248
6.8.3. Doze koje potiču od ¹⁴ C ispuštenog iz nuklearnih elektrana	248
7. LSC METODA ZA MERENJE SADRŽAJA ²²⁶Ra/²²²Rn U UZORCIMA VODA	250
7.1. RADIOAKTIVNI IZOTOP ²²² Rn	250
7.1.1. Merenje koncentracije aktivnosti ²²² Rn u vodi	252
7.1.2. Metoda tečne scintilacione spektroskopije za merenje konc. aktivnosti ²²² Rn u vodi	258
7.2. RADIOAKTIVNI IZOTOP ²²⁶ Ra	268
7.2.1. Hemijske osobine radijuma	272
7.2.2. Priprema uzoraka vode	273
7.2.3. Metoda tečne scintilacione spektroskopije za merenje konc. aktivnosti ²²⁶ Ra u vodi	274
7.3. UTICAJ ²²² Rn i ²²⁶ Ra NA ZDRAVLJE LJUDI	278
LITERATURA	280

*Tečna scintilaciona spektroskopija –
metodologija i princip detekcije*

1. TEHNIKE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROSKOPIJE

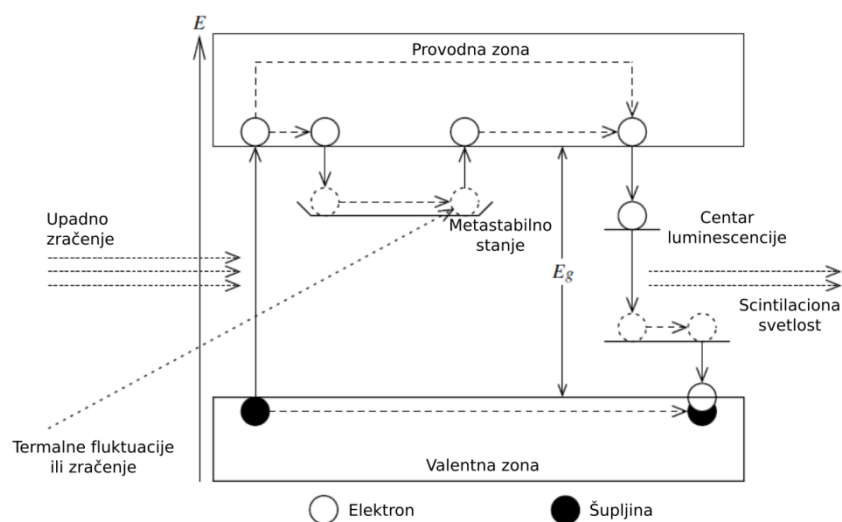
Tečna scintilaciona spektroskopija (*Liquid Scintillation Counting* - LSC) postala je veoma popularna tehnika detekcije i kvantitativne analize radionuklida ranih 50-ih godina prošlog veka. Može se reći da su LSC tehnike veoma zastupljene u interdisciplinarnim studijama, s obzirom na to da se primenjuju u biološkim, hemijskim i fizičkim laboratorijama i naukama koje uključuju zaštitu i unapređenje životne sredine. Njihova primena proteže se od monitoringa niskih radioaktivnosti u čovekovom okruženju, detekciji pojedinačnih događaja raspada u istraživanjima fundamentalne nuklearne fizike, preko merenja visokih aktivnosti u istraživanjima, dozimetriji i primeni radioizotopa, sve do kontrole radioaktivnosti u nuklearnoj industriji. Primena LSC u merenju i detekciji radionuklida korišćenih kao obeleživači (*tracers*) u istraživanjima dovela je i do značajnih naučnih otkrića tokom poslednjih 60 godina.

Primena i usavršavanje LSC tehnika prevazilazi interese nuklearne fizike (monitoring radioaktivnosti u cilju zaštite životne sredine i kontrole rada nuklearnih postrojenja, procenu radijacionih rizika po stanovništvo itd.), te je po značaju interdisciplinarna oblast čiji dalji razvoj doseže do aktuelnih pitanja i istraživanja u geologiji, hidrogeologiji, hidrologiji i okeanografiji.

Tečna scintilaciona spektroskopija prvenstveno uključuje analizu alfa i beta emitera, mada je moguće detektovati i gama zračenje, X-zračenje, Augerove elektrone i elektrone emitovane u procesima interne konverzije. LSC tehnike primenjuju se i u analizi neutronske zračenja, diskriminaciji neutrona i gama zračenja, analizi visokoenergetskih naelektrisanih čestica, detekciji pojedinačnih događaja kao što su π^+ -raspad, μ^+ -raspad, $\beta\beta$ -raspad i detekcija neutrina. Prednosti α/β -spektrometrije na LS brojačima uključuju visoku efikasnost detekcije (blizu 100% za α -čestice i visokoenergetske β -čestice) u odnosu na gasne brojače, 4π geometriju uzoraka, činjenicu da nema pojave samoapsorpcije u uzorcima, jednostavnu pripremu uzoraka (koja podrazumeva mešanje sa koktelom), značajna poboljšanja tehnika pripreme uzoraka poslednjih godina zbog kojih je moguće dostići veoma nizak prag detekcije te merenje prirodnih nivoa radioaktivnosti, automatizaciju merenja velikog broja uzoraka koja uključuje kompjutersku obradu podataka, simultano α/β -merenje sa razdvajanjem spektara pomoću analizatora oblika impulsa, PSA (*Pulse Shape Analysis*) kola uz mogućnost određivanja energije nuklearnog zračenja, nizak nivo pozadinskog zračenja (*background*) uz veliku osetljivost na detekciju α -čestica, i na kraju, veliku mogućnost izbora različitih geometrijskih formi u izvođenju eksperimenata.

Princip detekcije zračenja u bilo kojem tipu scintilatora je jednostavan i dobro poznat. Tokom propagacije zračenja unutar nekog scintilacionog materijala, energija se predaje česticama sredine, tako da elektroni iz valentne zone mogu da prelaze u provodnu i da se u njoj kreću, pri čemu u valentnoj zoni ostavljaju šupljinu koja se takođe može pomerati duž kristalne rešetke (Slika 1.1). Elektron se može spustiti na niži nivo (luminescentni centar) odakle se njegova deekscitacija do valentne zone i rekombinacija odvija ili uz emisiju fotona, ili nekim neradijativnim prelazom. Druga mogućnost je da elektron iz provodne zone pređe

na metastabilno stanje (*electron trap*), formirano zbog prisustva nečistoća ili defekata (u slučaju kristala). Na tom stanju može se zadržati od nekoliko ns do više od sat vremena, nakon čega se, usled primanja energije tokom termalnih fluktuacija, na primer, vraća u provodnu zonu (sa manjom verovatnoćom moguća je i direktna deekscitacija na valentni nivo). Tada je moguć prelaz na nivo tzv. luminescentni centar, sa kog se u tom slučaju emituje odložena scintilacija ili fosforescencija. Osnova rada svih scintilacionih detektora je pojava brze luminescencije, tj. promptne fluorescencije, emisije svetlosti pri relaksaciji pobuđenih stanja molekula nastalih interakcijom sa jonizujućim zračenjem. Konkurentni procesi fluorescenciji u kojima se emituje vidljiva svetlost su: fosforescencija, koja se dešava nakon mnogo dužeg vremena i ima veću talasnu dužinu od fluorescentne svetlosti, i odložena fluorescencija, koja generiše isti spektar ali sa mnogo većim kašnjenjem nakon ekscitacije. Scintilacioni materijali se biraju tako da energiju upadnog zračenja konvertuju, što je moguće većim delom, kroz proces promptne fluorescencije.



Slika 1.1 Princip generisanja promptne i odložene scintilacije izazvane incidentnim zračenjem.

Istorijski razvoj LSC tehnika započeo je otkrićem H. Kallmanna (1937) da organska aromatična jedinjenja mogu konvertovati apsorbirano UV zračenje u svetlost. Ova istraživanja su pod njegovim mentorstvom dokumentovana u tezi L. Hereforth (1948). U narednih nekoliko godina su Kallmann i Reynolds objavili radove u kojima su postavljene osnove LSC tehnike. Kvantifikacija radioaktivnosti omogućena je detekcijom fluorescentnih emisija, koje su posledica deekscitacija u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji. Fluorescentnu svetlost moguće je konvertovati u fotomultiplikatorima u snop elektrona, odnosno u električni impuls. Kallmann je 1947. godine objavio da aromatična jedinjenja u kojima su rastvoreni određeni scintilacioni materijali, predstavljaju efikasne izvore scintilacija ukoliko se izlože radijaciji. U radovima iz tih godina kao scintilacioni detektori navedeni su kristali fluorena, karbazola, fenantrena i antracena, rastvoreni u aromatičnim ugljovodoničnim rastvaračima toluenu i ksilenu, a zabeležena je i upotreba

naftalena rastvorenog u ksilenu kao α -, β - i γ -brojača. Prvi LSC brojači zasnivali su se na merenju struje na anodi jednog fotomultiplikatora, kao funkcije nivoa radioaktivnosti. Godine 1950. Reynolds je publikovao rezultate merenja sa prvog koincidentnog LS brojača, pri čemu je koristio p-terfenil rastvoren u ksilenu ili u benzenu. Treba pomenuti i doprinose Förstera, Galanina i Birksa teorijskom razvoju mehanizma rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula (od primarnih do sekundarnih) koji emituju fluorescentnu svetlost. Kallmannovi parametri koji opisuju mehanizam prigušenja (*quench*) i zavisnost redukcije fluorescencije od koncentracije agensa prigušenja zaokružili su teoriju o scintilacionim procesima.

U početku se LSC uređajima merila aktivnost radiozotopa ^3H , ^{14}C i ^{32}P , koji su se koristili u medicini kao obeleživači. Za merenje prirodne ^{14}C aktivnosti počeli su se upotrebljavati 50-ih godina prošlog veka. Prvi komercijalni tečni scintilacioni brojač proizveo je Packard Instruments 1953. godine. Reynolds je demonstrirao metodu koincidentnih brojača kod p-terfenila u rastvorima benzena i ksilena. Uvođenjem koincidentnih brojača sa dva PMT-a, detekcija se zasniva na principu dve naspramne fotomultiplikatorske cevi koje detektuju lavinu fotona, a koincidentna elektronika omogućuje detekciju impulsa ako oba PMT-a zabeleže tok fotona istovremeno (unutar 20 ns). Na taj način smanjen je uticaj pozadinskog zračenja i šuma gotovo za red veličine u odnosu na jedan fotomultiplikator i poboljšana je rezolucija spektara radioaktivnih izotopa. Antikoincidentni sistemi se i danas koriste, pošto omogućuju merenje niskoenergetskih β -čestica (prvenstveno detekciju ^3H , kao i ^{14}C), zbog značajne redukcije signala koji potiču od pozadinskog zračenja u odnosu na brojač sa jednim fotomultiplikatorom. Sredinom 80-ih počela je upotreba LSC-a i za detekciju alfa čestica, nakon pronađene metode uspešnog razdvajanja alfa/beta spektara pomoću kola za analizu oblika impulsa pomoću PSA kola.

U ovom poglavlju biće, pre svega, izneti fizički principi na kojima se zasnivaju LSC tehnike i princip detekcije u tečnim scintilacionim brojačima. Predstavljena je osnovna hemijska kompozicija komponenti scintilacionih koktela koji se koriste u pripremi laboratorijskih uzoraka za merenje i procesi scintilacionih emisija pri interakciji sa jonizujućim zračenjem. Zatim će biti razmotreni procesi koji ometaju detekciju u LSC uređajima, kao i metode kojima se oni mogu smanjiti, korigovati ili potpuno eliminisati. Naročita pažnja biće posvećena elementarnom problemu tokom LSC detekcije – fenomenima hemijskog i obojenog prigušenja u uzorcima, kao i raznim metodama njihove kvantifikacije i korekcije. Biće objašnjeni relevantni parametri prilikom merenja i fenomeni fotoluminescencije i hemiluminescencije, kao i laboratorijska praksa kojom se njihove interferencije mogu pratiti i eliminisati.

Kao tipični LS brojač novijih generacija razmotren je Quantulus 1220TM, u kojem je značajno redukovano nivo pozadinskog zračenja, čija je mogućnost niskofonskog brojanja zasnovana na jedinstvenom principu detektorske zaštite. Pomenute su i prednosti tehnologije dva dualno programabilna višekanalna analizatora, zatim osnova rada kola za diskriminaciju generisanih alfa/beta spektara i kola za poređenje amplituda impulsa implementiranih u rad Quantulusa.

1.1. Princip detekcije

1.1.1. Osobine scintilatora

Scintilaciona efikasnost S definiše se kao odnos između izgubljene energije čestice po jedinici puta na izračenu svetlost tj. fluorescenciju $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}$, i odgovarajuće izgubljene energije na jonizaciju $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$:

$$S = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}} \quad (1.1)$$

Za sve vrste scintilatora uočava se jedna zakonitost odgovora organskih scintilatora (efekat linearnog energetskog transfera): odgovor scintilatora, tj. svetlosni prinos pri interakciji sa α -česticom biće svega 10% svetlosnog prinosa pri interakciji sa β -česticom iste energije kao α -čestica. Odgovor scintilatora pri interakciji sa α - i β -česticama će dalje u tekstu biti prikazan za antracen na Slici 1.2, i za druge organske scintilatore na Slici 1.4. Otkriveno je da je scintilaciona efikasnost kod β -čestica proporcionalna energiji β -čestice, dok je kod α -čestica proporcionalna njenom dometu (a domet je proporcionalan $E^{3/2}$). Drugim rečima, scintilacioni odgovor (energija emitovana u fluorescentnim prelazima po jedinici dužine puta čestice), $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}$, je proporcionalan jonizacionim gubicima po jedinici puta, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$, ukoliko su zanemarljivi kao što je to slučaj kod β -čestica. S druge strane, scintilacioni odgovor $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}$ je konstantan i nezavisan od $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ u slučaju α -čestica, kod kojih su jonizacioni gubici veliki. Pretpostavljajući da velika gustina jonizacije duž putanje čestice dovodi do prigušenja zbog pogođenih molekula i samim tim, redukuje scintilacionu efikasnost, Birks je došao do relacije koja važi za β -čestice:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}}{1 + kB \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}} \quad (1.2)$$

gde su:

B – gustina jonizovanih molekula;

k – frakcija jonizovanih molekula koji će dovesti do prigušenja;

kB – parametar koji se može podešavati kako bi odgovarao eksperimentalnim podacima za dati organski scintilator.

Ukoliko se ekscitacije u LSC koktelu odvijaju preko brzih elektrona, jonizacioni gubici energije elektrona po dužini puta $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ su zanemarljivi za velike vrednosti energija E , te

Birksova formula predviđa da će rastući svetlosni prinos po jedinici izgubljene energije biti konstantan. Dakle, kod brzih elektrona imaćemo linearni režim, tj. energija fluorescentnih emisija linearno zavisi od energije upadnog zračenja:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = S \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon} \Rightarrow E_{sv} = SE \quad (1.3)$$

Za alfa čestice, sa druge strane, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ nisu zanemarljivi, usled čega se dostiže saturacija duž putanje čestice, pa Birksova formula postaje:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S}{kB} \quad (1.4)$$

što znači da su za alfa čestice gubici svetlosne energije kod fluorescencije konstanta i ne zavise od jonizacionih gubitaka upadnih alfa čestica. Predložene su i druge semiempirijske formule koje se bolje slažu sa eksperimentalnim podacima, a koje su uglavnom proširenje Birksove formule.

Birksova formula se može primeniti za sve tipove organskih scintilatora. Na primer, parametar kB je određen za kristal antracena (čistog organskog scintilatora) na osnovu eksperimentalno utvrđene scintilacione efikasnosti kod α -čestica i β -čestica, a zatim je izraz (1.2) primenjen kako bi se predvideo odgovor scintilatora u slučaju drugih jonizujućih čestica, protona i deuterona. Dobijene zavisnosti su prikazane na Slici 1.2. Devijacije u izrazu (1.2) zapažene su uglavnom kod α -čestica sa malim dometom (nekoliko μm) i kod niskoenergetskih elektrona.

Dobar scintilator mora konvertovati što je veći deo energije upadne radijacije u promptnu fluorescenciju sa što manjim udelom odložene fluorescencije i fosforescencije. Scintilaciona efikasnost ili konverzionna efikasnost S , predstavlja deo energije jonizujućeg zračenja koji se konvertovao u vidljivu svetlost (fluorescenciju), a zavisi od vrste i energije jonizujućeg zračenja. Vreme trajanja svetlosnih impulsa koji doprinose izlaznom električnom impulsu u mernom kolu zavisi jedino od vremena raspada promptne fluorescencije. Konkurentni procesi scintilacijama su relaksacije neradijativnim putem, kojima doprinose nečistoće u scintilatorima: pretvaranje energije pobude u toplotu ili kroz vibracije rešetke.

Od trenutka kada se scintilator pobudi prolaskom naelektrisane čestice, već posle $t_0 = 10^{-12}$ s, emitovana svetlost dostiže maksimalnu vrednost J_0 . Posle vremena t koje je duže od t_0 , emisija svetlosti opada po eksponencijalnom zakonu:

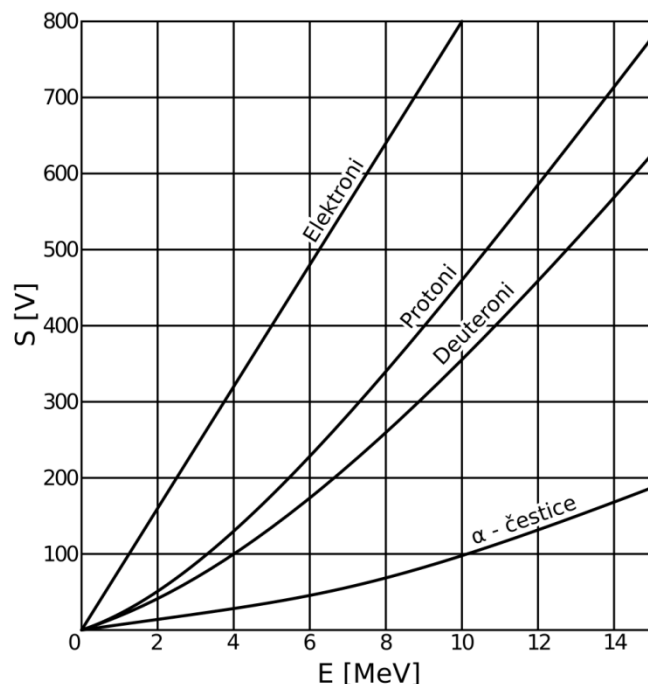
$$J(t) = J_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.5)$$

gde je:

τ – srednji ili prosečni život pobuđenih stanja u atomu scintilatora (srednje vreme trajanja scintilacije); što je ovo vreme kraće, kraće je i vremensko razlaganje scintilacionog brojača.

$J(t)$ – broj fotona emitovanih u trenutku t .

Srednje vreme trajanja scintilacije τ razlikuje se po vrstama scintilatora, red veličine za Na(Tl) iznosi 10^{-7} s, kod organskih scintilatora iznosi 10^{-8} s, a kod plastičnih 10^{-9} s.



Slika 1.2 Teorijski odgovor scintilatora u antracenu u zavisnosti od upadne energije E nekih jonizujućih čestica.

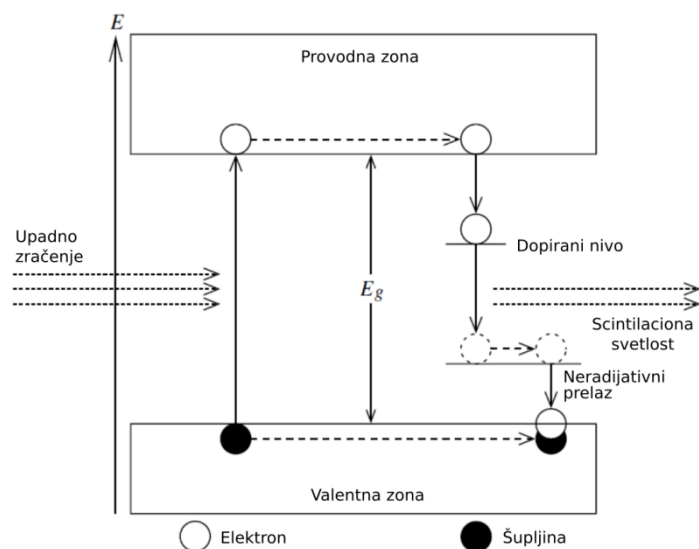
1.1.2 Scintilacioni materijali

Scintilatori su materijali koji u interakciji sa zračenjem, nakon što bivaju pobuđeni ili jonizovani, emituju vidljivu svetlost, odnosno pokazuju osobinu luminescencije. Činjenica da je većina njih neprozirna za sopstvenu svetlost (apsorbuju iste talasne dužine svetlosti koju i emituju) onemogućava da se takvi materijali u celoj svojoj zapremini koriste kao scintilacioni detektori. Organski scintilatori su prozirni za sopstvenu svetlost, pa se koriste kao detektori jonizujućeg zračenja.

Sve scintilatore možemo podeliti na neorganske, organske i gasovite.

1. **Neorganski scintilatori** su monokristali nekih neorganskih jedinjenja, odnosno alkalnih metala (alkalnih jodida), koja sadrže malu koncentraciju nečistoća, oko 0,1%. Ove nečistoće, tzv. aktivatori, dodaju se jer sami kristali nisu prozirni za sopstvenu svetlost. Struktura kristalne rešetke tipičnog neorganskog scintilatora prikazana je na Slici 1.3. S obzirom na veliku energetska razliku između provodne i valentne zone, deekscitacija elektrona je neefikasan proces, pri čemu emitovan kvant nije u oblasti vidljive svetlosti. Međutim, aktivatori stvaraju u kristalnoj rešetki diskretne energetske nivoe u zabranjenoj zoni, koji su praćeni emisijom fotona u području vidljive svetlosti. Jonizujuće zračenje interakcijom sa neorganskim kristalom stvara velik broj parova elektron-šupljina, nakon čega šupljina jonizuje atom aktivatora, jer je energija jonizacije aktivatora manja od energije jonizacije osnovnih atoma rešetke. Za to vreme, slobodni elektron se kreće kroz kristal i kada naiđe na jonizovan aktivatorski centar, nastaje neutralna konfiguracija sa sopstvenim energetska nivoima formiranim u zabranjenoj zoni. Ukoliko se ta konfiguracija našla u

pobuđenom stanju i ukoliko je prelaz u osnovno stanje dozvoljen, dolazi do deekscitacije fluorescentnim prelazom, sa vremenom života 10^{-7} s. Ukoliko je prelaz iz pobuđenog u osnovno stanje zabranjen, potrebna je dodatna energija, npr. termička, koja prevodi konfiguraciju u više energetske stanje iz kojeg je deekscitacija na osnovno stanje moguća, zbog čega ovaj proces duže traje i predstavlja fosforescenciju – odloženu komponentu svetlosnog zračenja. Emisioni spektri generisani su energetske prelazima koji su manji od visine zabranjene zone, pa je njihova talasna dužina veća od apsorpcionih spektara, što čini da je aktivirani kristal transparentan za scintilacionu svetlost.



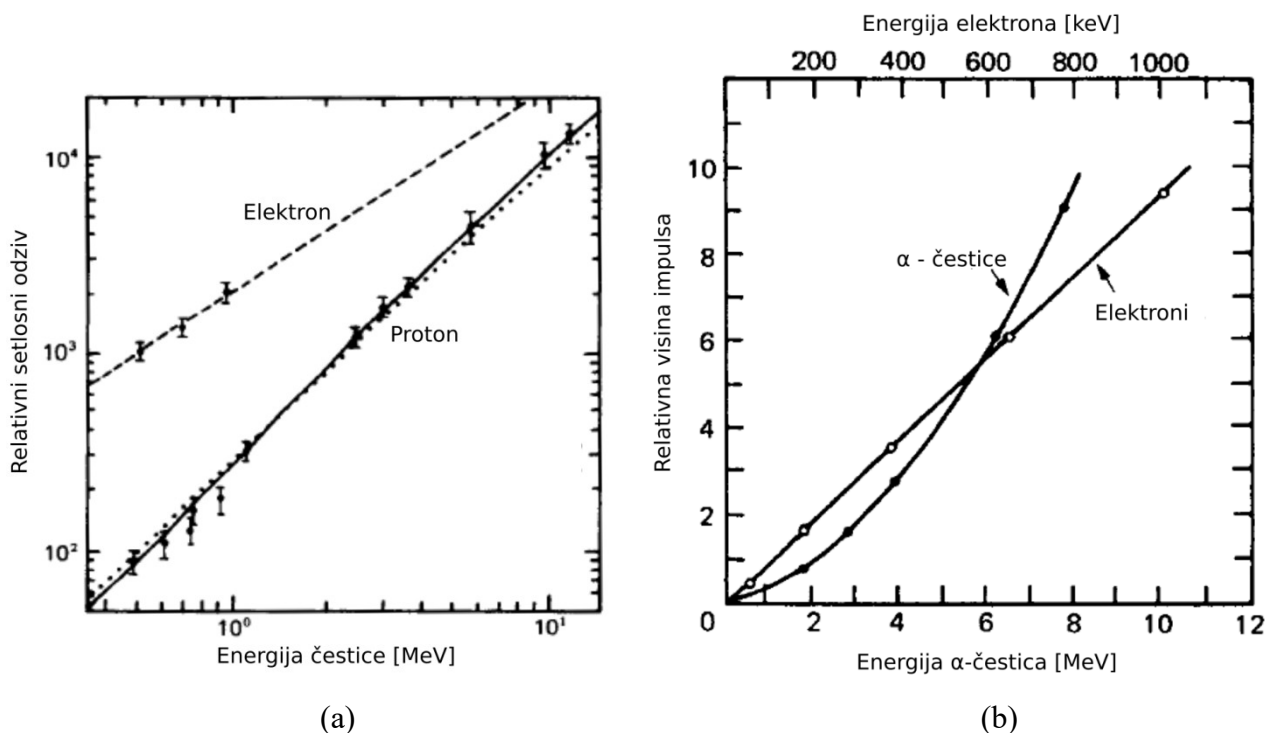
Slika 1.3 Princip luminescencije kod neorganskih scintilatora dopiranih atomima nečistoća.

Scintilatori koji su danas najviše u upotrebi su: NaI(Tl), CsI(Tl), CaI(Na), LiI(Eu) i CaF₂(Eu); u zagradama su naznačeni elementi nečistoća koji imaju ulogu aktivatora (luminescentnih centara). Često se koristi i bizmut germanat, Bi₄Ge₃O₁₂ (skraćeno BGO), kristal kojem za pojavu scintilacija nije potrebno prisustvo aktivatora. Iako je koncentracija aktivatora veoma mala (npr. udeo talijuma u NaI(Tl) je 10^{-3} po molu), prelazi u ovim atomima odgovorni su za luminescenciju u kristalu, s obzirom na to da aktivatori formiraju diskretne energetske nivoe između provodne i valentne zone u kristalu, preko kojih je moguća deekscitacija elektrona (Slika 1.3). Vreme trajanja scintilacije za NaI(Tl) je $\tau = 230$ ns, dok oko 9% svetlosnog prinosa čini fosforescencija sa vremenom raspada od 0,15 s. Najveći deo energije jonizujućeg zračenja predaje se kristalnoj rešetki monokristala, a samo manji deo transferuje se atomima nečistoća, tako npr. u slučaju NaI(Tl), svega 12% upadne energije izaziva luminescenciju u talijumu. Čist kristal NaI emituje i apsorbuje svetlost sa maksimumom intenziteta na 303 nm, koji uz prisustvo aktivatora NaI(Tl) biva pomeren na 410 nm. Opšte karakteristike monokristala scintilatora su velika gustina i visok svetlosni prinos (kod Na(Tl) generiše se 41 000 fotona po MeV-u energije), koji garantuju visoku detekcionu efikasnost (veću nego kod Gajger-Milerovih brojača, s obzirom na veću aktivnu masu scintilacionog detektora), uz linearan odziv na elektrone i γ -zrake u visokom opsegu

energija. Kristal Na(Tl) je vrlo higroskopan pa se mora čuvati u hermetički zatvorenim bocama, što otežava njegovu upotrebu i predstavlja njegov osnovni nedostatak.

2. **Gasoviti scintilatori** su smeše plemenitih gasova kod kojih atomski prelazi rezultuju scintilacijama. Pošto emituju svetlost u UV oblasti, dodaju im se gasovi (npr. azot) koji pomeraju emisijski spektar. Imaju veoma kratko vreme raspada, veoma malu efikasnost za γ -detekciju, pa se koriste za detekciju teških čestica: α -čestica, fisionih fragmenata i teških jona. Svetlosni impulsi po MeV-u deponovane energije u gasu slabo zavise od naelektrisanja i mase čestica detektovanog zračenja.

3. **Organski scintilatori** su aromatična organska jedinjenja (planarni molekuli benzenovih prstena), koji mogu biti u kristalnoj formi, ili pak rastvoreni u čvrstoj prozirnoj plastici ili u organskim tečnostima. Odgovor organskih scintilatora na teže čestice nije linearan kao što je to slučaj kod elektrona energija većih od 125 keV (što je i vidljivo na Slici 1.4).



Slika 1.4 Svetlosni odziv u zavisnosti od energije alfa čestica i elektrona u: (a) plastičnom scintilatoru, (b) tečnom scintilatoru.

3.1 **Čisti organski scintilatori** su monokristali organskih jedinjenja, a najčešće su u upotrebi antracen i transstilben. U prednosti su u odnosu na neorganske scintilatore u kristalnoj formi jer nisu higroskopni i sadrže visok procenat vodonika, pa je verovatnoća procesa rasejanja unazad (*back-scattering*) veoma mala. Prisustvo vodonika ih čini pogodnim i za spektroskopiju neutrona. Nije potrebno prisustvo molekula aktivatora (nečistoća) da bi se luminescencija povećala, mada se nekada antracen dopira molekulima drugih scintilatora, npr. naftacena, koji bi izvršili pomak talasne dužine emitovane svetlosti (*wavelength shifter*). Antracen ($C_{14}H_{10}$) ima najveću efikasnost konverzije (najveći svetlosni prinos po jedinici

deponovane energije) od svih organskih scintilatora od oko 4,2%, dok za transstilben ona iznosi oko 2,8%. Utvrđeno je da scintilaciona efikasnost zavisi od putanje jonizujuće čestice (što se prvenstveno odnosi na alfa čestice i protone) u odnosu na osu kristala. Zbog pomenutog fenomena, energetska rezolucija spektra može se smanjiti za 20–30%, ukoliko se upadno zračenje prostire u različitim pravcima u kristalu. Organski kristali se odlikuju kratkim vremenom trajanja scintilacije, za antracen to vreme iznosi oko 30 ns, za transstilben od 4–8 ns. Pogodni su za detekciju naelektrisanih čestica i brzih neutrona preko uzmaknutog protona. Stilben se koristi i u detekciji teških naelektrisanih čestica. Osetljiv je i na γ -zrake, ali mu je energetska rezolucija loša.

3.2. *Plastični organski scintilatori* su čvrsti rastvori organskih scintilatora,¹ polimerizovani u organskim tečnostima, gustine 10^3 kg m^{-3} , i imaju slična svojstva kao tečni organski scintilatori. Njihova osnovna prednost je u tome što ih nije potrebno stavljati u merne bočice, a mogu se praviti u svim oblicima i geometrijama po potrebi eksperimenata, npr. izvlačiti ih u tanke folije, vlakna i sl. Imaju visok stepen optičke homogenosti i hemijski su stabilni. Pokazuju inertnost prema vodi, vazduhu i mnogim hemikalijama, te se mogu dovoditi u direktan kontakt sa radioaktivnim uzorkom. Najčešće korišćeni rastvarači su polistiren i poliviniltoluen, u kojima su od rastvorenih scintilatora najčešći *p*-terfenil i POPOP. Koriste se za detekciju γ -zraka, β - i α -čestica i brzih neutrona. Svetlosni prinos i vreme trajanja scintilacije komercijalno dostupnih plastičnih scintilatora varira u širokom opsegu. Najveći nedostatak ovih scintilatora je izrazita nelinearnost emitovanog intenziteta svetlosti po jedinici pređenog puta čestice jonizujućeg zračenja u zavisnosti od njenog gubitka energije po jedinici puta, što dobro opisuje Birksova formula, izraz (1.2). Svetlosni prinos može opasti i do 10% u slučaju smanjenja pritiska sredine, a utvrđeno je i da vremenom scintilaciona svojstva plastičnih scintilatora degradiraju. Svetlosni prinos tipičnih plastičnih scintilatora je manji nego kod antracena ($\sim 3\%$), vreme trajanja scintilacije je kratko (2–4 ns), a talasne dužine koje odgovaraju maksimalnom emitovanom intenzitetu su u intervalu 350–450 nm.

Tanki filmovi od plastičnih scintilatora (debljine do svega $20 \mu\text{g cm}^{-2}$, tj. do $10 \mu\text{m}$) pokazali su se korisnim kod merenja vremena preleta (*time-of-flight*), pri kojima se mogu dobiti podaci o brzini, energiji čestica i dr. Pošto su tanki, čak i u poređenju sa dometom teških jona, ovi filmovi služe kao transmisioni detektori, tj. mere samo frakciju izgubljene energije čestice tokom njenog prolaska kroz detektor. Pokazalo se da detekcija na filmovima ne zavisi samo od očekivanih energetskih gubitaka jona u detektoru, već je kompleksna funkcija brzine i Z , rednog broja jona. Svetlosni prinos po jedinici energetskih gubitaka povećava se sa smanjenjem Z , pa su ovakvi filmovi našli primenu kao transmisioni detektori protona i α -čestica.

¹ Plastični scintilatori se sintetički proizvode u dugim i tehnološki zahtevnim procesima. Na primer, organski scintilator rastvori se u monomeru stirena, a zatim se polimerizuje dok ne formira čvrstu plastiku. Svi konstituenti moraju biti prečišćeni, a tokom različitih faza obrade materijala potrebno je čekati kako bi materijal postigao odgovarajuću konfiguraciju. Druge plastične matrice mogu sadržati akrilatni monomer, poliviniltoluen ili polimetilmetakrilat ili kombinacije pomenutih monomera.

3.3 *Tečni organski scintilatori* dobijaju se rastvaranjem primarnih organskih scintilatora u odgovarajućim rastvaračima, uz eventualni dodatak sekundarnih rastvorenih scintilatora koji pomeraju emitovani spektar talasnih dužina radi boljeg poklapanja sa spektralnom osetljivošću PMT-a (*wavelength shifter*). U dobijenoj smeši potrebno je postići efikasan energetska transfer od molekula rastvarača do rastvorenog scintilatora. U većini slučajeva, potrebno je držati ih u zatvorenim bocama, jer prisustvo rastvorenog kiseonika u ovim scintilatorima deluje kao prigušivač (*quencher*), i znatno može redukovati efikasnost fluorescencije. S obzirom na to da nemaju čvrstu rešetku, otporniji su na intenzivnu radijaciju (i do 10^5 Gy) od čvrstih i plastičnih scintilatora. Često se koriste u eksperimentima u kojima su potrebni detektori velikih zapremina, dimenzija i do nekoliko metara. Ukoliko se radioizotopi rastvore u ovim scintilatorima, emitovane čestice koje prolaze kroz rastvor mogu biti detektovane i sa efikasnošću do skoro 100%, jer je obezbeđena 4π geometrija. Ovi scintilatori se najčešće koriste u merenjima koncentracija aktivnosti niskoenergetskih β -emitera poput ^{14}C i ^3H , zatim u detekciji kosmičkih zraka, ili snimanju neutronskog energetskog spektra u MeV opsegu.

U opštem slučaju, idealan scintilacioni materijal trebalo bi da ima sledeća svojstva:

1. Scintilator mora biti pogodan za interakciju sa nuklearnim zračenjem i omogućiti konverziju kinetičke energije naelektrisanih čestica u detektabilnu svetlost sa visokom efikasnošću konverzije (fluorescentnom kvantnom efikasnošću) i visokim prinosom fotona.

2. Konverzija treba da bude linearna – svetlosni prinos bi trebalo da bude proporcionalan deponovanoj energiji upadnog zračenja u što širem energetskom opsegu.

3. Medijum bi trebalo da bude transparentan (proziran) za talasne dužine sopstvene emitovane svetlosti.

4. Vreme raspada indukovane luminescencije treba da bude kratko da bi se mogli generisati brzi impulsi (odnosno, potreban je brz odziv scintilatora).

5. Materijal odličnih optičkih karakteristika u praksi treba da bude i dovoljnih dimenzija kako bi poslužio kao detektor.

6. Indeks refrakcije materijala treba da bude približne vrednosti kao kod stakla ($n \sim 1,5$) da bi se obezbedilo efikasno prenošenje scintilacija u fotomultiplikatorima. Takođe, scintilacioni spektar mora približno odgovarati maksimumu spektralne osetljivosti fotokatode PMT-a kako bi transformacija svetlosti u električne impulse bila bolja.

7. Scintilator mora imati dovoljnu rastvorljivost u organskom rastvaraču.

8. Scintilator treba da bude što manje osetljiv na prisustvo supstanci prigušivača.

Ne postoji materijal koji poseduje istovremeno sva navedena svojstva, pa odabir scintilatora predstavlja uvek kompromis između ovih faktora. Najčešće se koriste neorganski kristali alkalnih halogenida (pogotovo NaI, zbog najveće efikasnosti svetlosne konverzije, 28%), koji imaju najveći svetlosni prinos, dobru linearnost odziva, ali često spor odziv, i organski tečni ili plastični scintilatori koji imaju brži odziv ali slabiji prinos svetlosti.

Zbog kratkog vremena trajanja svetlosnog impulsa (10^{-7} - 10^{-9} s) nakon detekcije čestice, scintilacioni detektori imaju mnogo veću brzinu brojanja (do nekoliko redova veličina) u odnosu na gasne. Zbog veće gustine materijala kroz koji se zračenje prostire, efikasnost ovih detektora je nekoliko redova veličine veća od gasnih detektora.

Neorganski scintilatori su zbog velikog efektivnog atomskog broja Z i velike gustine, u kombinaciji sa velikom zapreminom kristala, pogodni za γ -spektroskopiju. Najčešće korišćen scintilator je NaI(Tl), a organski su zbog velikog sadržaja vodonikovih atoma najzastupljeniji u β -spektroskopiji i detekciji brzih neutrona. U slučaju β -čestica uglavnom se koriste plastični i organski scintilatori. Ovi scintilatori imaju lošu energetska rezoluciju, te se stoga pretežno koriste kao brojači. Danas se za spektroskopiju α -zraka, zbog bolje energetske rezolucije, više koriste poluprovodnički nego scintilacioni detektori. Pri nekim eksperimentima, međutim, scintilacioni detektori su nezamenjivi, i tada se koriste CsI(Tl) i NaI(Tl). Tečni i plastični scintilatori imaju veoma dobru vremensku rezoluciju; zbog kratkog vremena luminescencije, moguće je detektovati veoma velik broj brzih sukcesivnih događaja. Zbog nižeg efektivnog rednog broja Z u odnosu na neorganske scintilatore fotonsko zračenja pri prolasku kroz ove materijale doživljava Komptonovo rasejanje, pri čemu im predaje samo deo energije. Zbog toga tečni i plastični scintilatori nisu pogodni za detekciju fotonskog zračenja, ali su, kako je rečeno, veoma pogodni za β -spektroskopiju.

1.1.3. Komponente LSC koktela

Tehnike tečne scintilacione spektroskopije podrazumevaju barem elementarnu pripremu uzoraka pre merenja – njihovo mešanje sa scintilatorima. Uzorci, koji pre toga mogu da se prevode u tečno stanje, prekoncentrišu i slično, mešaju se sa raznim komercijalno dostupnim smešama scintilatora u tečnom stanju, tzv. scintilacionim koktelima. U narednom tekstu će biti objašnjena hemijska kompozicija LSC koktela, uloga i udeo pojedinih komponenti u koktelu.

Ispravna priprema uzoraka u tečnoj scintilacionoj spektroskopiji je presudna za postizanje tačnih i reproduktibilnih merenja. Dobra priprema uzorka obuhvata širok spektar tehnika: rastvaranje, destilaciju, ekstrakciju, suspenziju, digestiju, sagorevanje itd., i garantuje stabilnost uzorka tokom analize, što u konačnici omogućuje tačne rezultate merenja.

S druge strane, bez obzira na tehniku pripreme uzorka, sredina u kojoj se vrše LSC merenja uvek je scintilacioni koktel, pa su poznavanje karakteristika i odabir pogodnog koktela suštinski korak u pripremi uzoraka. Kokteli se mogu podeliti na dve grupe: (a) kokteli-emulzije (vodeni kokteli) koji se sastoje od organskog aromatičnog rastvarača, emulgatora i rastvorenog scintilatora, i (b) organski kokteli (nevodeni ili lipofilni kokteli), koji se sastoje od organskog aromatičnog rastvarača i rastvorenog scintilatora. U narednom tekstu biće predstavljene najčešće korišćene komponente savremenih scintilacionih koktela i njihove osnovne karakteristike.


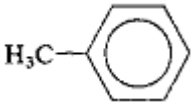

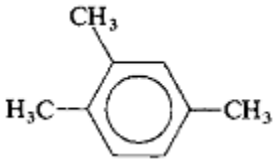
1.1.3.1. Organski aromatični rastvarači

Uloga rastvarača u LSC koktelu je da apsorbuje energiju nuklearnih raspada i da rastvori uzorak i dodate scintilatore. Potrebno je da se u molekulima rastvarača lako

produkuju pobuđena stanja, što je karakteristika molekula koji imaju dostupna pobuđena stanja na što nižim energijama, i nevezane π -elektrone za koje je potrebna mala energija kako bi prešli na više nivoe. Vreme života na ovim nivoima treba da bude duže od vremena migracije ekscitacije između molekula. Navedene uslove ispunjavaju aromatična organska jedinjenja. Svi komercijalno dostupni LSC kokteli mogu se kategorisati kao „klasični“ ili „bezbedni“. Ova kategorizacija temelji se na vrsti odabranog rastvarača koktela.

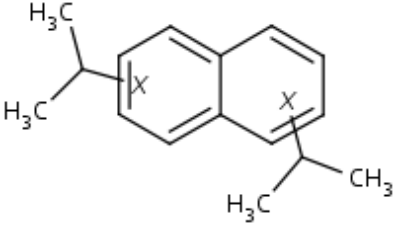
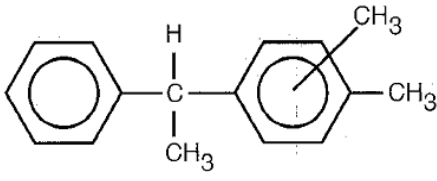
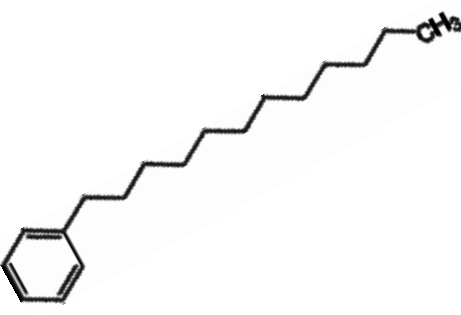
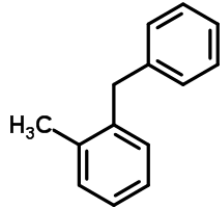
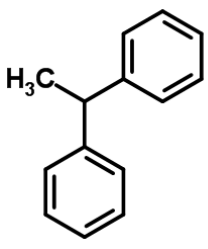
Tradicionalni ili klasični rastvarači koji se koriste u LSC tehnikama, nabrojani prema rastućoj efikasnosti detekcije su: benzen, toluen, ksilen, pseudokumen (1, 2, 4-trimetilbenzen) (Tabela 1.1). Ova jedinjenja su efektivni rastvarači jer imaju veliku gustinu π -elektrona. U njima se pomenutim redom povećava monoalkilna supstitucija, zbog koje raste donacija elektrona i samim tim, gustina elektronskog prstena.

Tabela 1.1 Klasični rastvarači poređani prema rastućoj efikasnosti detekcije.

Rastvarač	Struktura	Relativni prinos scintilacija*	$\lambda_{\text{apsorpcije}}$ [nm]	λ_{emisije} [nm]	Kvantni prinos
Benzen, C_6H_6		85	255	283	0,06
Toluen, $C_6H_5CH_3$		100	263	285	0,14
<i>p</i> -ksilen, $C_6H_4(CH_3)_2$		110	266	291	0,34
1,2,4-trimetilbenzen, (pseudokumen) $C_6H_3(CH_3)_3$		112	270	293	0,33

*računato prema relativnoj visini (za toluen = 100) Komptonove ivice za 662 keV γ -zrake ^{137m}Ba .

Tabela 1.2 Ekološki bezbedni rastvarači

Rastvarač	Struktura	Relativni prinos scintilacija*	$\lambda_{\text{apsorpcije}}$ [nm]	λ_{emisije} [nm]
di-izopropilnaftalen (DIN) $C_{16}H_{20}$		112	279	338
fenilksililetan (PXE) $C_{16}H_{18}$		110	267	290
dodecilbenzen (LAB) $C_{12}H_{25}C_6H_5$		94	260	284
benzil toluen $C_{14}H_{14}$		-	-	-
2-feniletan $C_{14}H_{14}$		-	-	-

*računato prema relativnoj visini (za toluen = 100) Komptonove ivice za 662 keV γ -zrake ^{137m}Ba

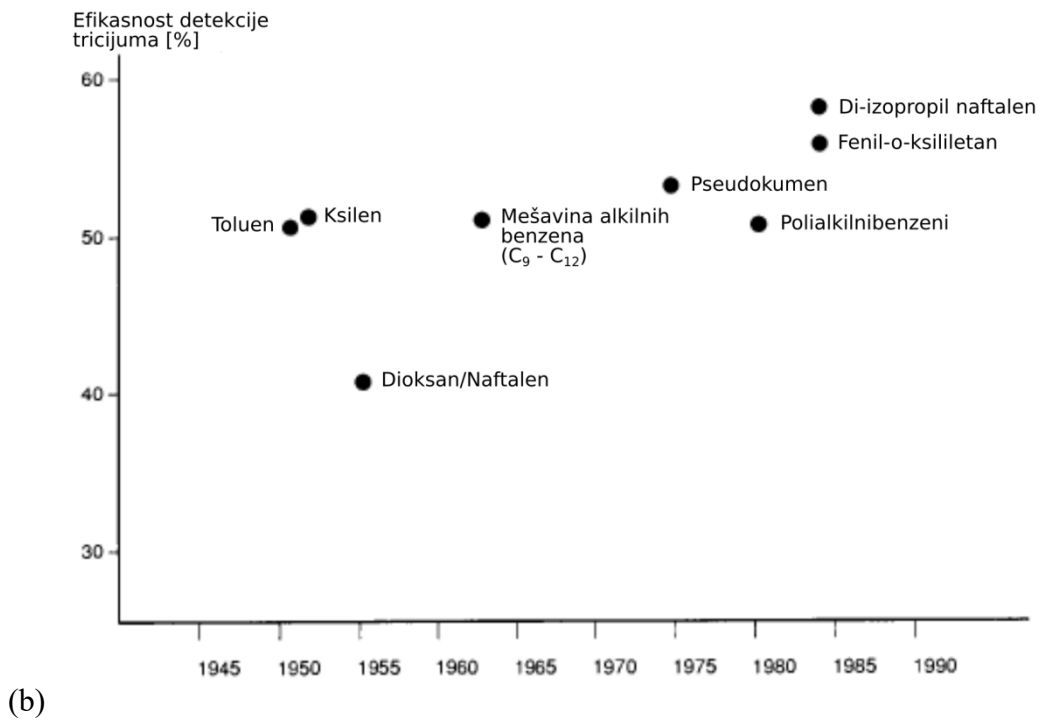
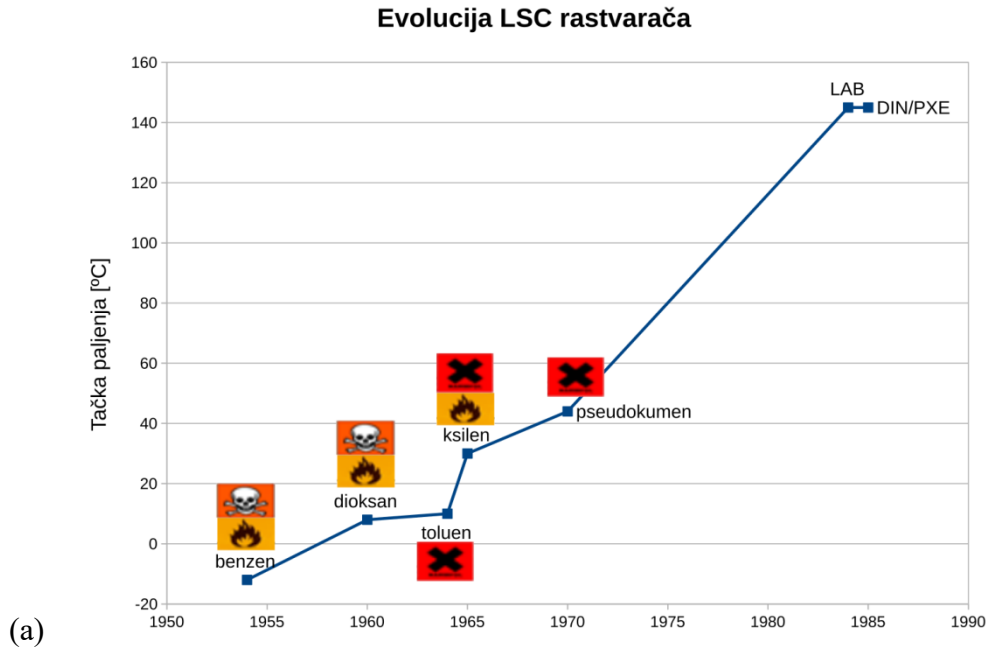
Klasični rastvarači su u poslednje vreme sve manje u upotrebi zbog svojih nepovoljnih karakteristika – toksičnosti, zapaljivosti, visokog pritiska pare, mirisa, prodiranja kroz plastiku itd.; zamenila ih je nova generacija “bezbednijih” rastvarača: di-

izopropilnaftalen (DIN), fenilksilietan (PXE), dodecilbenzen (LAB), koji su predstavljeni u Tabeli 1.2, u kojoj za poslednja dva rastvarača izostaju podaci u literature, jer se retke koriste. Ove rastvarače karakteriše visoka temperatura paljenja ($> 145\text{ }^{\circ}\text{C}$), nizak pritisak pare ($< 1\text{ mmHg}$ na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), mala toksičnost ($\text{LD}_{50} > 3000\text{ mg kg}^{-1}$), slab miris, i činjenica da ne mogu prodirati kroz plastiku. Svi klasični rastvarači su zapaljivi, izazivaju iritaciju kože i očiju, opasni su u slučaju inhalacije i apsorpcije na koži, za razliku od bezbednih rastvarača, koji nisu zapaljivi i potpuno su bezopasni prilikom upotrebe. Pored tri predstavljena rastvarača, postoji još rastvarača koji u principu imaju visoku temperaturu paljenja, ali se u praksi ne koriste u proizvodnji koktela jer nemaju dovoljan stepen čistoće te izazivaju prigušenje tokom merenja, nemaju dovoljno visoku scintilacionu efikasnost, skupi su ili nisu dostupni na tržištu.

Na Slici 1.5 prikazana je poboljšanje kvaliteta scintilacionih koktela tokom vremena, na Slici 1.5a porast tačke paljenja, a na Slici 1.5b neke karakteristike koktela, zapaljivost i toksičnost, s obzirom na porast efikasnosti detekcije tricijuma. Komercijalni LSC kokteli danas su uglavnom na bazi bezbednijih rastvarača (na bazi DIN-a je npr. grupa koktela UltimaGold, koji imaju visoku efikasnost detekcije ^3H i nekih drugih radionuklida, i veću otpornost na obojeno i hemijsko prigušenje). Rastvarače iz obe grupe možemo predstaviti prema rastućoj efikasnosti detekcije:

benzen→LAB→toluen→ksilen→pseudokumen→PXE→DIN→

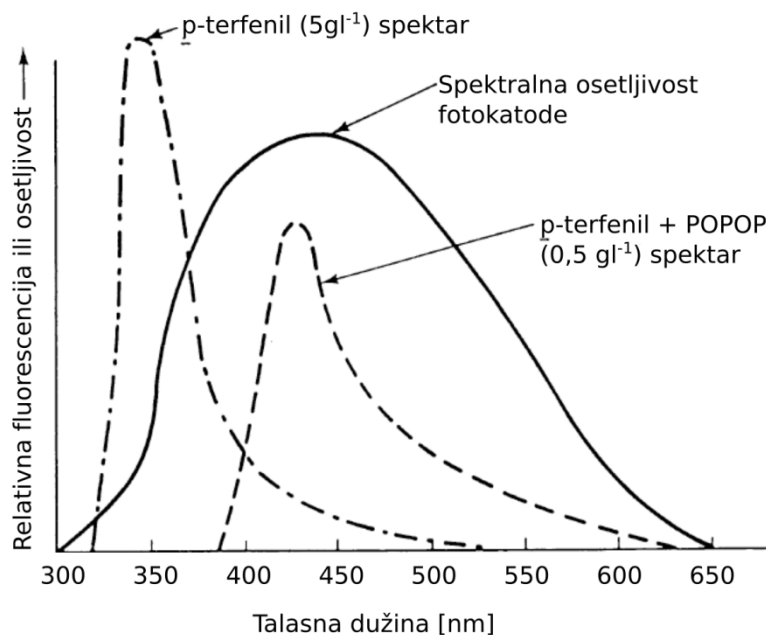
Udeo rastvarača u LSC koktelu može iznositi 60–99% ukupne zapremine koktela. Razlozi za neophodno uvođenje rastvorenih scintilatora u rastvarače su sledeći: rastvarači imaju slab kvantni prinos – talasna dužina emitovane fluorescencije je u intervalu 200–300 nm; značajan stepen samoapsorpcije zbog preklapanja emisionog i apsorpcionog spektra rastvarača; i dugo vreme trajanja scintilacije (vreme raspada $\sim 30\text{ ns}$) u toku kojeg su procesi prigušenja (neradijativne deekscitacije) konkurentni procesi.



Slika 1.5 Istorijski pregled rastvarača: (a) tačka paljenja rastvarača; (b) efikasnost detekcije tricijuma u rastvaračima.

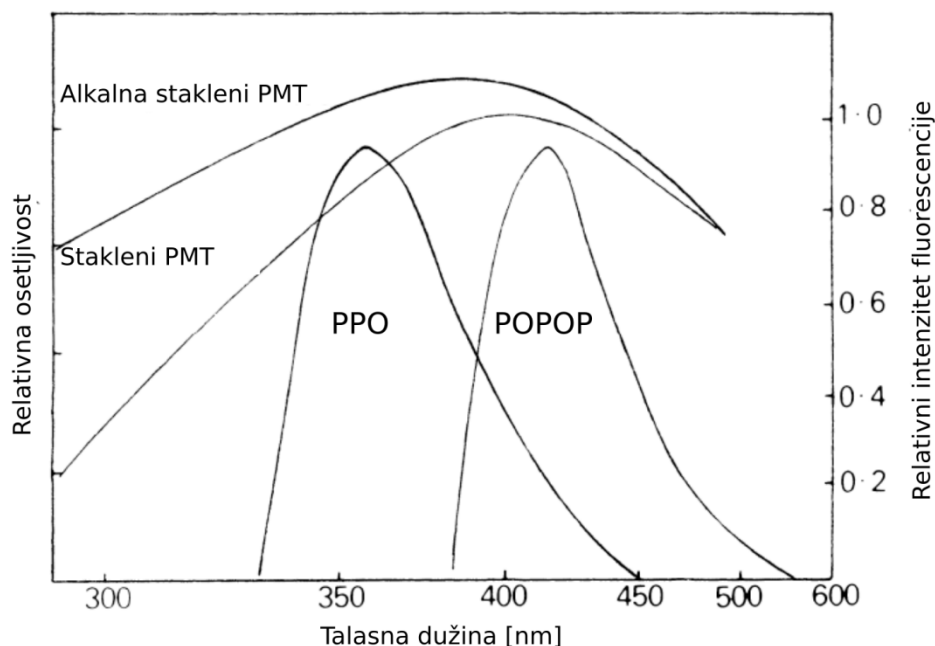
1.1.3.2. Rastvoreni scintilatori

Uloga rastvorenog scintilatora u LSC koktelu je da apsorbuje i konvertuje energiju od pobuđenih molekula rastvarača u svetlost, i time bude efikasan izvor fotona. LSC kokteli sadrže jedan ili dva scintilatora. Primarni scintilatori vrše inicijalnu izmenu energije, ali se talasna dužina emitovane svetlosti ne poklapa sa optimalnom talasnom dužinom detekcije u fotomultiplikatorskoj cevi. Zbog toga je potreban sekundarni scintilator (*wavelength shifter*) koji pomera emitovanu talasnu dužinu na onu koja odgovara cevi PMT-a.



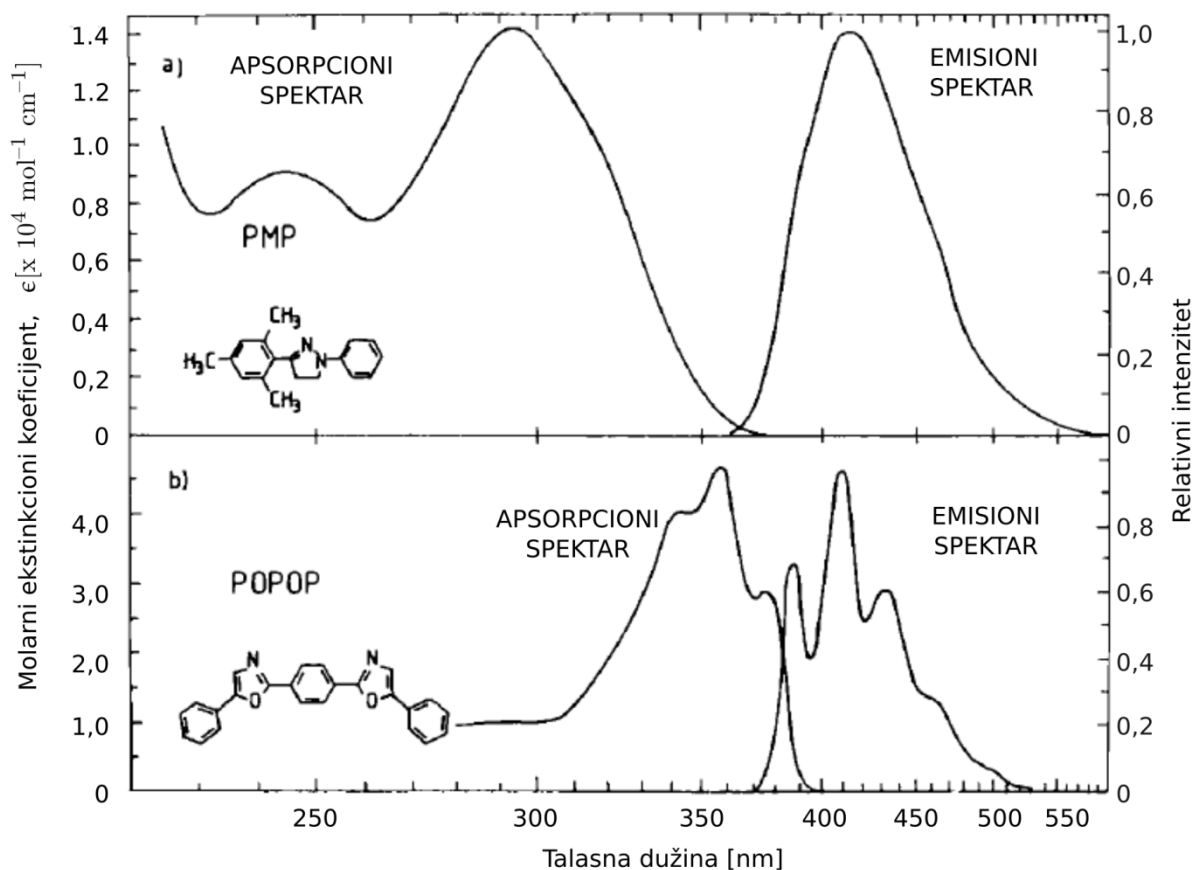
Slika 1.6 Ilustracija uticaja sekundarnog scintilatora na pomerjenje fluorescentnog spektra u opseg spektralne osetljivosti fotokatode.

Na Slici 1.6 prikazan je primer uloge dodatog sekundarnog scintilatora: fluorescentni spektar primarnog scintilatora (p-terfenila) samo se delom poklapa sa spektralnom osetljivošću fotokatode PMT-a, dok je fluorescentni spektar istog scintilatora sa dodatim sekundarnim scintilatorom (POPOP) pomeren na veće talasne dužine i u potpunosti ulazi u opseg spektralne osetljivosti fotokatode. Na Slici 1.7 prikazani su emisijski spektri često korišćenih scintilatora, primarnog (PPO) i sekundarnog (POPOP), i upoređeni su sa funkcijama spektralne osetljivosti dve PMT cevi (koje imaju različite staklene prozore postavljene ispred njihovih fotokatoda). Prikazani primeri sa Slika 1.6 i 1.7 ilustruju važnost dodavanja sekundarnog scintilatora u svrhu što efikasnijeg sakupljanja (tj. registrovanja) emitovanih scintilacija u PMT cevima.



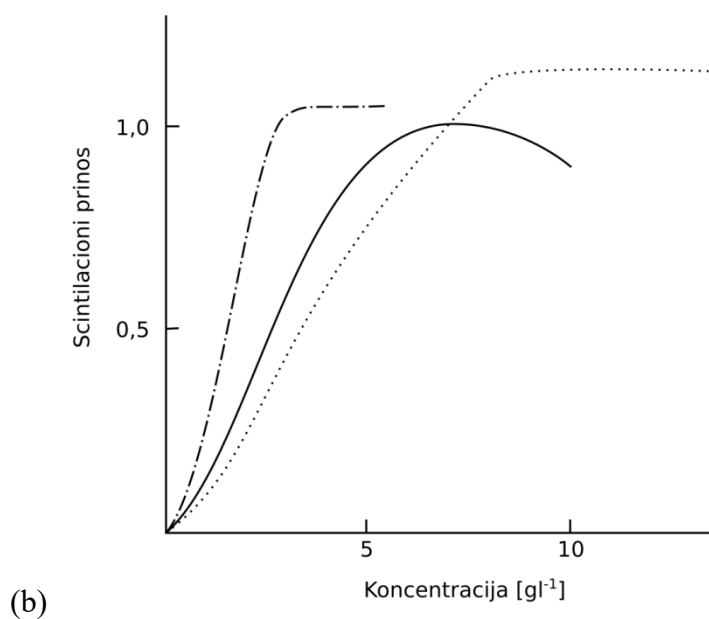
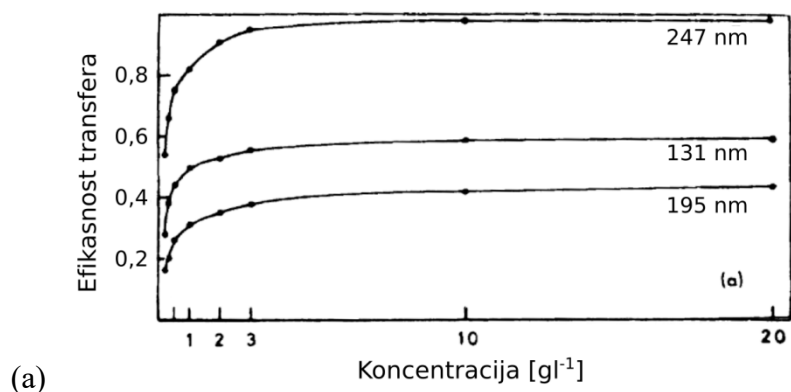
Slika 1.7 Fluorescentni spektri često korišćenih scintilatora i spektralna osetljivost dve PMT cevi sa različitim vrstama staklenih prozora postavljenim ispred fotokatode.

Efikasan sekundarni scintilator imaće, dakle, visoku kvantnu efikasnost fluorescencije (tj. visok prinos fotona), emisioni spektar koji se dobro poklapa sa spektralnim odgovorom fotokatode, kratko vreme fluorescentnih prelaza, velik Stokesov pomak (tj. pomak između apsorpcionog i emisionog spektra), dovoljno dobru rastvorljivost i što manju osetljivost na agense prigušenja. Na Slici 1.8 vidi se da se emisioni i apsorpcioni spektri organskih molekula PMP (1-phenyl-3-mesityl-2-pyrazoline) i POPOP malo poklapaju, pa je i samoapsorpcija emitovane fluorescencije mala. Emitovana svetlost ima veću talasnu dužinu od svetlosti koju organski materijal apsorbuje, pa svetlost emitovana nakon pobude molekula organskih scintilatora od strane jonizujućeg zračenja uspeva da izbegne apsorpciju i izađe, iznoseći informaciju o interakciji koja se odigrala. POPOP se koristi kao sekundarni scintilator i obično je dodavan primarnom scintilatoru PPO, međutim, na osnovu velikog Stokesovog pomaka ($>10\ 000\ \text{cm}^{-1}$) kod molekula PMP, koji bi se mogao koristiti kao primarni scintilator, može se izvesti hipoteza da mu nije potrebno dodavati sekundarni scintilator.

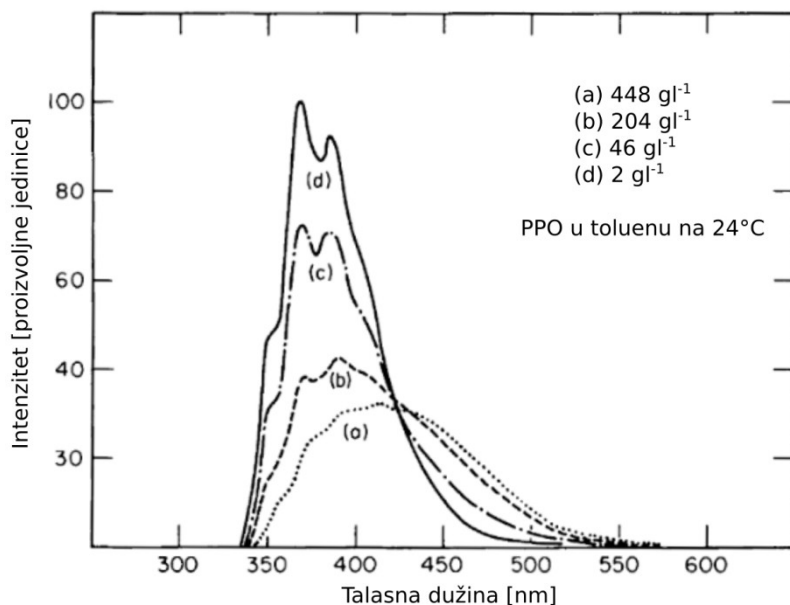


Slika 1.8 Primeri apsorpcionih i emisionih spektara organskih molekula.

Koncentracija rastvorenog scintilatora određuje svetlosni prinos, jer od nje zavisi i sama efikasnost transfera energije od rastvarača do scintilatora. Svetlosni prinos je rastuća funkcija koncentracije scintilatora do neke maksimalne vrednosti svetlosnog prinosa, a sa daljim povećavanjem koncentracije nastupa saturacija (Slika 1.9a). Na Slici 1.9b vide se funkcije relativnog scintilacionog prinosa za različite koncentracije nekoliko scintilatora u toluenu, merene preko relativne visine Komptonove ivice generisane u interakcijama sa γ -zracima iz ^{137}Cs - $^{137\text{m}}\text{Ba}$ izvora (energije 662 keV-a). Iznad optimalne koncentracije rastvorenog scintilatora nastupa samoprigušenje zbog formacije eks cimera (Slika 1.10). Pokazano je da se energetski transfer približava vrednosti od 100% pri koncentracijama rastvorenog scintilatora od 7-10 g l⁻¹. Definisanje optimalne koncentracije dodatno je zavisno: (1) od zahteva maksimalnog svetlosnog prinosa, i (2) od rastvorljivosti scintilatora u rastvaraču pri toj koncentraciji, zatim (3) od samoprigušenja usled povećavanja interakcija između molekula scintilatora, te (4) od samoapsorpcije usled preklapanja emisionog i apsorpcionog spektra kompletnog rastvora pri toj koncentraciji scintilatora.



Slika 1.9 Zavisnost efikasnosti transfera od primarnog do sekundarnog scintilatora od koncentracije rastvorenog scintilatora: (a) za PPO u rastvaraču benzenu na različitim talasnim dužinama ekscitacije; (b) za PPO (---), za butil-PBD (···), za TMQP (-·-·-·-) u rastvaraču toluenu.



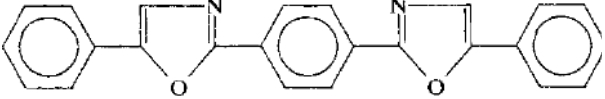
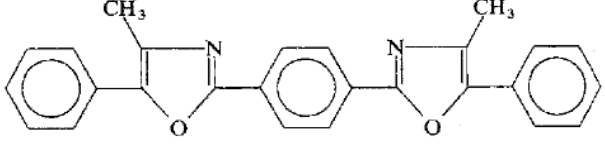
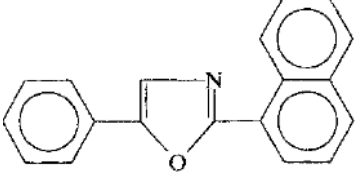
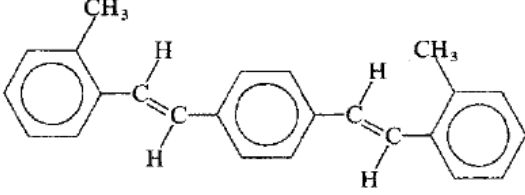
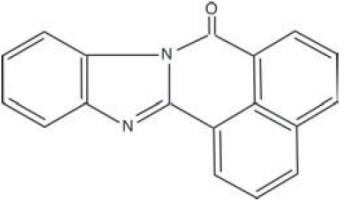
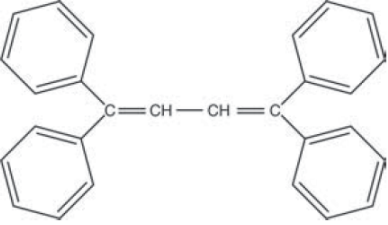
Slika 1.10 Fluorescentni spektri rastvorenog PPO u toluenu. Pri rastućim koncentracijama PPO, zapaža se pomeranje fluorescentnog spektra usled formacija ekscimera².

Molekuli primarnih scintilatora su obično substituisani fluorescentni poliarili, i njihov pregled je dat u Tabeli 1.3. Udeo im je unutar opsega (0,3-1)% zapremine koktela. Najpopularniji primarni scintilator u upotrebi je PPO, radi svojih ukupnih performansi, čistoće, cene i dostupnosti na tržištu. Butyl-PBD je nešto ređe korišćen jer poprima žutu boju u kontaktu sa alkalnim supstancama (npr. rastvaračima tkiva). Nazivi i hemijske formule nekih primarnih scintilatora su:

PPO	2,5-diphenyloxazole	$C_{15}H_{11}NO$
PPD	2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole	$C_{14}H_{10}N_2O$
PBO	2-(4-biphenyl)-5-phenyloxazole	$C_{21}H_{15}NO$
PBD	2-phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	$C_{20}H_{14}N_2O$
BBD	2,5-di-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	$C_{26}H_{18}N_2O$
Butyl-PBD	2-(4- <i>t</i> -butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	$C_{24}H_{22}N_2O$
BBOT	2,5-bis-2-(5- <i>t</i> -butyl-benzoxazolyl) thiophene	$C_{26}H_{26}N_2O_2S$
PPD	2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole	$C_{14}H_{10}N_2O$
TP	<i>p</i> -terphenyl	$C_{18}H_{14}$

² Ekscimeri su kompleksi molekula koji se formiraju između osnovnog stanja i pobuđenih nivoa molekula. Njihov fluorescentni spektar je zbog toga drastično pomeren ka višim talasnim dužinama.

Tabela 1.4 Najvažniji sekundarni scintilatori (podaci o koncentracijama nekih scintilatora u LSC koktelima nisu dostupni u literaturi)

Scintilator	Struktura	Koncentracija [g l ⁻¹]	Prosečna λ [nm]
POPOP		0,05 - 0,2	415
M ₂ -POPOP		0,1 - 0,5	427
α-NPO		0,05 - 0,2	400
bis-MSB		1,5	425
BBQ		-	477
TPB		-	455

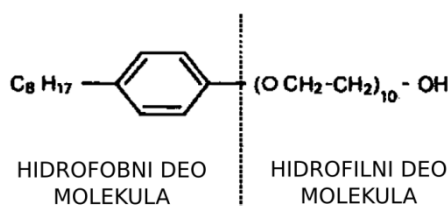
Karakteristike najvažnijih sekundarnih scintilatora date su u Tabeli 1.4, među kojima je najzastupljeniji *bis*-MSB, a zatim dimetil POPOP, iako ima ograničenu rastvorljivost u organskim aromatičnim rastvaračima. Koncentracije sekundarnih scintilatora obično imaju udeo samo oko 1% koncentracije primarnog scintilatora, tako da se kreću od 0,05-0,2 g l⁻¹. Komercijalno dostupni LSC kokteli su uglavnom zasnovani na kombinaciji PPO i *bis*-MSB.

U sekundarne scintilatore spadaju:

bis-MSB	<i>p</i> -bis-(<i>o</i> -methylstyryl)benzene	C ₂₄ H ₂₂
POPOP	1,4-bis-2-(5-phenyloxazolyl)benzene	C ₂₄ H ₁₆ N ₂ O ₂
Dimethyl POPOP	1,4-bis-2-(4-methyl-5-phenyloxazolyl)benzene	C ₂₆ H ₂₀ N ₂ O ₂
α-NPO	2-(1-naphthyl)-5-phenyloxazole	C ₁₉ H ₁₃ NO
NPD	2-(1-naphthyl)-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole	C ₁₈ H ₁₂ N ₂ O
BBO	2,5-di(4-biphenyl)oxazole	C ₂₇ H ₁₉ NO
PBBO	2-(4-biphenyl)-6-phenylbenzoxazole	C ₂₅ H ₁₇ NO
BBQ	7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]isoquinoline-7-one	C ₁₈ H ₁₀ N ₂ O
TPB	1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene	C ₂₈ H ₂₂

1.1.3.3. Površinski molekuli

Najefikasniji energetski transfer odvija se u aromatičnim organskim rastvaračima. S obzirom na to da se većina od prisutnih radionuklida u vodenoj sredini ne meša sa aromatičnim rastvaračima, koriste se deterdženti koji formiraju mikroemulziju, dovodeći time vodenu fazu u bliski kontakt sa organskom fazom. Ovaj bliski kontakt omogućuje efikasan energetski transfer i uspešno kvantitativno i kvalitativno merenje radioizotopa u vodenim rastvaračima. U LSC koktelu, mikroemulzija predstavlja disperziju veoma malih kapljica poput „vode-u-ulju“ radijusa 10 nm. Istraživanja velikog broja deterdženata dovela su do zaključka da se samo nekoliko specifičnih tipova može uspešno kombinovati sa LSC koktelima, i to u okviru grupa nejonskih, anjonskih, katjonskih i amfoteričnih deterdženata. Primer hemijske strukture jednog ranije popularnog nejonskog deterdženta, Triton X-100, koji je bio dodavan toluenu ili ksilenu, prikazan je na Slici 1.11.



Slika 1.11 Triton X-100, hemijska formula.

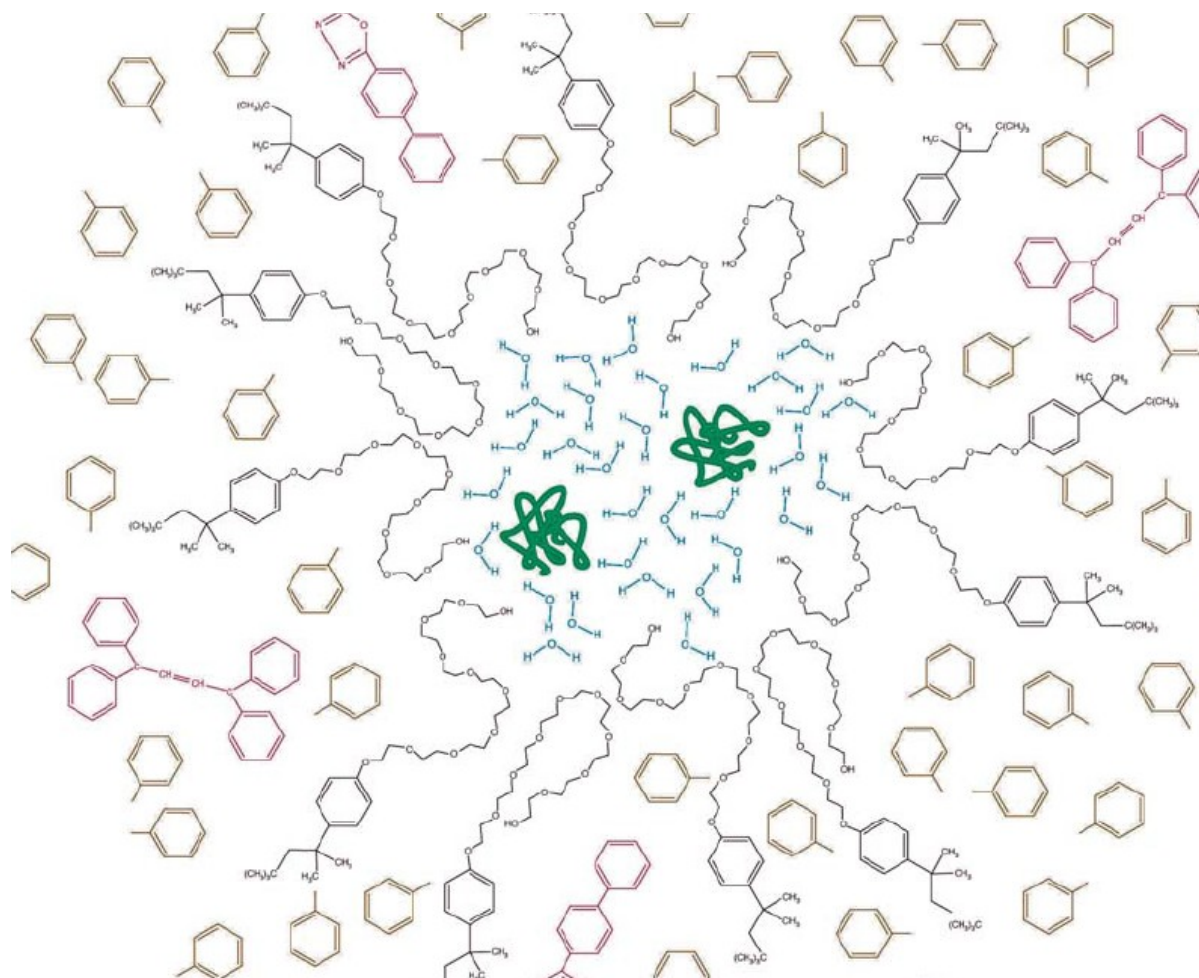
1.1.3.4. Kompletan LSC koktel

Živi organizmi i neživa materija sadrže i hidrofилna i hidrofobna jedinjenja koja će se različito ponašati u toku merenja radioaktivnosti. U rastvaračima (i to u aromatičnim organskim supstancama), hidrofobne komponente mogu se direktno detektovati, dok su hidrofилni materijali, koji su u sastavu mnogih bioloških uzoraka, potpuno nerastvorljivi u jednostavnim koktelima. Zbog toga se primenjuju tehnike stvaranja kompleksnih koktela, koji mogu molekule hidrofилnog uzorka dovesti blizu organskih rastvarača i rastvorenih scintilatora, u cilju obezbeđivanja efikasnog energetskeg transfera.

Većina koktela namenjenih vodenim uzorcima sadrži površinske molekule koji stvaraju emulziju uzorka u organskom rastvaraču (na primer, strukturi toluena se dodaje deterđžent Triton-X100 sa Slike 1.11), kao što je predstavljeno na Slici 1.12. Prilikom dodavanja vode rastvoru Triton-X100 u toluenu, molekuli deterđženta formiraju micelijume, pri čemu se hidrofobni lanci alkana orijentišu *od* rastvarača, a hidrofилni polietilenski glikolni lanci *ka* rastvaraču, jer se oni rastvaraju u maloj količini zarobljenih molekula vode. Postoje i razne druge komponente koje se u veoma malim količinama dodaju koktelu kako bi regulisale veličinu micela, a sve u cilju očuvanja bistrine celokupnog rastvora.

Pošto su površinski molekuli, kao i drugi aditivi, manje efikasni u apsorpciji energije od rastvarača, kokteli emulzije su generalno manje efikasni od koktela na bazi čistih rastvarača. Pri prolasku kroz micelijum emitovana čestice gubi svoju energiju, zbog čega će manje fotona po radioaktivnoj čestici stizati do brojača. Opisana pojava predstavlja efektivno prigušenje, koje je potrebno korigovati metodama opisanim u odeljku 1.2.2.1. Nivo prigušenja zavisi od veličine micelijuma, dok veličina micelijuma zavisi od zapreminskog odnosa uzorka i koktela. Zbog toga je potrebno ustanoviti optimalnu vrednost odnosa uzorka i koktela.

Uticao količine uzorka. Povećanje količine vode dispergovane u koktelu emulziji povećavaće veličinu micelijuma, što će smanjiti energiju β -čestica koje napuštaju micelijum i generišu svetlost. Pri određenoj količini dodate vode, doći će do inverzije micelijuma tako da organski rastvarač biva okružen površinskim molekulima, dok voda formira masivni rastvor. U ovom slučaju efikasnost će drastično opasti. Kapacitet scintilacionog koktela zavisi od količine uzorka koju koktel može da prihvati. Ukoliko je količina dodatog uzorka veća od kapaciteta koktela, a u zavisnosti od temperature i od sastava uzorka, smeša postaje mutna ili neprozirna, pa bi se fotoni emitovani u ovakvom rastvoru izgubili u procesu interne refleksije. Prilikom planiranja eksperimenta, potrebno je da zapremina uzorka ne dostigne maksimalnu zapreminu koju koktel može da prihvati, jer već sa promenom od 1–2 °C uzorci mogu postati neprozirni i dati netačne niske odbroje. Problem bi bio još teže uočljiv ukoliko bi se ovakvi uzorci pripremali u plastičnim bočicama koje nisu potpuno transparentne.



Slika 1.12 Micelijumska struktura u LSC koktelu. Hidrofilni proteini (zelena) i voda (plava) stvaraju emulziju zbog prisustva deterdženta Triton X-100 (crna). Emitovana β -čestica mora proći kroz micelijum kako bi došla do rastvarača, toluena (braon), kako bi se omogućio transfer energije ka primarnim i sekundarnim molekulima fosfora (crvena) da bi se, u konačnici, emitovali fotoni.

1.1.4. Interakcija jonizujućeg zračenja u LSC koktelu

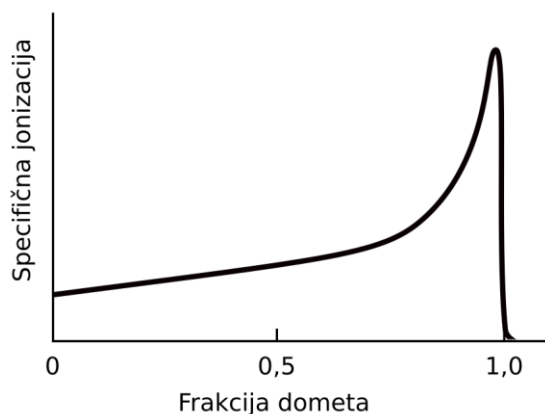
LSC tehnika podrazumeva smeštanje radioaktivnog uzorka (rastvorenog u organskom rastvaraču ili u vodi) u staklene ili plastične bočice, u koje se dodaje scintilacioni koktel tako da se dobija homogeni rastvor za merenje. Tipični scintilacioni koktel sadrži rastvarač (danas je najviše u upotrebi DIN, tj. linearni alkilbenzen) u kojem je rastvoreno organsko jedinjenje u maloj koncentraciji od 2–10 g l⁻¹ (npr. 2.5-difeniloksazol, PPO).

Jonizujuće zračenje pri interakciji sa nekim materijalom stvara jonske parove, pobuđene molekule, slobodne radikale, sekundarne čestice (rasejane ili kreirane), i povećava energiju molekula (vibracionu, rotacionu i kinetičku). Koncentracija tih pobuđenih i jonizovanih molekula zavisice od tipa procesa (hemijskog – neutralizacija, dekompozicija, reakcije slobodnih radikala itd, i fizičkog – emisija X-zraka, fluorescencija, fosforescencija,

neradijaciona deaktivacija itd.) koji se odvijaju u interakcijama naelektrisanih čestica sa materijom. Konačni rezultat je da emisija fotona iz tačnog scintilacionog rastvora zavisi od svih ovih konkurentnih reakcija.

Elektroni imaju uniformnu, nisku specifičnu jonizaciju, dok α -čestice imaju neuniformnu, visoku specifičnu jonizaciju i izazivaju veću koncentraciju jona u materijalu oko svoje putanje (izuzev na samom kraju putanje gde jonizacija naglo raste za α i β čestice), što je prikazano na Slici 1.13 za alfa čestice. Energija α -čestice emitovane u α -raspadu je od 2 do 8 MeV, i u interakcijama sa organskim molekulima u scintilacionom koktelu emituje se prosečno 1 foton keV^{-1} energije raspada (pri interakciji beta čestica emituje se prosečno 10 fotona keV^{-1} energije).

Ekscitacije α -česticama proizvešće u scintilacionom koktelu u proseku isti broj fotona po MeV-u energije kao i elektroni sa 10 puta manjom energijom, a kako alfa čestice imaju i do 10 puta višu energiju od beta čestica, alfa i beta čestice proizvode naponske signale istih amplituda (kao što je prikazano na Slici 1.4), a dolazi stoga što je oko 90% više ekscitovanih molekula duž putanje α -čestice u poređenju sa ekscitovanim molekulima duž putanje β -čestice prigušeno u konkurentnim reakcijama pre transfera njihove energije pobude organskim molekulima koji će emitovati fotone.



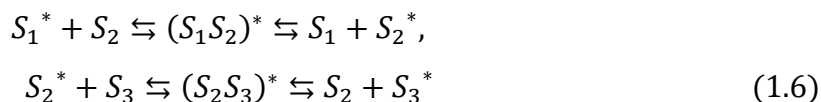
Slika 1.13 Specifična jonizacija u zavisnosti od frakcije dometa na primeru alfa čestica.

Linearni domet α -čestice energije 5,5 MeV emitovane iz ^{241}Am iznosi $R_\alpha = 0,0048$ cm u vodi, i daleko je manji u poređenju sa 0,55 MeV β -česticom emitovanom iz ^{10}Be koja prelazi $R_\beta = 0,178$ cm, iako α -čestica ima oko 10 puta veću energiju. Ovo je posledica mnogo veće mase i naelektrisanja α -čestice, što uzrokuje da α -čestica ima mnogo manju efikasnost u transferu energije molekulima rastvarača i rastvorenog scintilatora od β -čestice. U scintilacionom koktelu α -čestice indukuju svega 1/10 deo intenziteta scintilacija po jedinici svoje energije u odnosu na β -čestice. Iz tog razloga α -čestice koje imaju monoenergetski spektar, stvorice jedan pik čiji bi maksimum odgovarao 1/10 delu njene energije, pa u slučaju detekcije 5 MeV α -čestice u koktelu, uočavamo pik na 500 keV. Treba imati na umu i da će se pikovi u spektrima iz dva višekanalna analizatora, α -MCA i β -MCA, koji potiču od α i β čestica delom preklapati čak i ukoliko α -čestice imaju 10 puta veću energiju od $E_{max}(\beta)$.

Razmotrimo specifičnu jonizaciju i domet elektrona u materijalu gustine 1 g cm^{-3} , i činjenicu da se sa smanjenjem energije naelektrisane čestice veoma naglo povećavaju gubici po jedinici pređenog puta u nekom materijalu: elektron energije 480 keV-a produkuje $\sim 2,1$ jona μm^{-1} (energetski gubici $dE/dx = 0,207 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$), dok elektroni sporiji 33 puta (dakle, sa energijom 0,5 eV) generišu jonske parove sa gustinom jonizacije od oko 425 jona μm^{-1} , odnosno generišu 210 puta veću koncentraciju jona (s obzirom da gube energiju vrlo brzo, bivaju zaustavljeni već na putu koji je mala frakcija mikrona, $dE/dx = 18,6 \text{ keV } \mu\text{m}^{-1}$). Domet elektrona energije 480 keV-a iznosi 1650 μm , dok za elektrone sa energijom 0,5 keV-a iznosi 0,0196 μm (u materijalu gustine 1 g cm^{-3}).

Energetski transfer u tečnim scintilatorima. Većina aromatičnih rastvarača nisu efikasni scintilatori, pa je potrebno obezbediti transfer energije od pobuđenih molekula rastvarača do molekula rastvorenog scintilatora. S obzirom na to da je energija pobuđenja rastvorenog scintilatora manja od energije pobuđenog molekula rastvarača, razmena energije nije revezibilna, i molekul rastvorenog scintilatora može se deekscitovati emisijom fotona (fluorescencija) ili nekim neradijacionim procesom. Kako je rečeno, efikasnost transfera je rastuća funkcija od koncentracije rastvarača sve do neke maksimalne vrednosti svetlosnog prinosa kada nastupa saturacija.

Primarni transfer se odvija među molekulima rastvarača: u vremenu koje je frakcija nanosekunde prenosi se ekscitacija duž više molekulskih dijametara. Postoje dve teorije koje mogu objasniti mehanizam pomenutog transfera. Prva pretpostavlja formaciju ekscimera među molekulima rastvarača, tako da se nakon prekidanja tog stanja energija pobude predaje molekulu koji nije bio ekscitovan. Ovo uspostavljanje i prekidanje ekscimera dešava se mnogo puta, što omogućuje migraciju energije duž rastvora tokom vremena (koje je veoma kratko u poređenju sa vremenom fluorescentne emisije):



Svaka od ovih reakcija je u ravnoteži, tako da je moguće imati formacije i raskidanje ekscimera bez energetskog transfera. Prema drugoj teoriji, energija migrira od jednog molekula do njemu susjednog molekula rastvarača:



I ovde su reakcije u ravnoteži, tako da neće svaki kontakt među molekulima dovesti do transfera energije. Potvrđeno je da se efikasnost ovog transfera može redukovati dodavanjem molekula nekog drugog rastvarača u sistem, koji bi sprečavao direktan kontakt među molekulima prvobitnog rastvarača. Ovo znači da je transfer među molekulima rastvarača delom kontrolisan procesima difuzije i da zahteva direktan kontakt među molekulima.

Sekundarni transfer od molekula rastvarača ka molekulima rastvorenog scintilatora predstavlja neradijacioni proces, s obzirom na to da bi emisija fotona iz molekula rastvarača trajala oko $3 \cdot 10^{-10}$ s, a ovaj se transfer događa u toku 10^{-11} s. Dalje, transfer se ne odvija posredstvom difuzije (koja bi za date koncentracije scintilatora trajala 10^{-6} s), pošto je malo

verovatno da će pobuđeni molekul rasvarača doći u kontakt sa molekulom rastvorenog scintilatora koji su prisutni u veoma maloj koncentraciji. Förster je razvio teoriju interakcija dipola dvaju molekula, u kojoj se pokazalo da jačina dipol-dipol interakcija zavisi od stepena preklapanja fluorescentnog spektra molekula donora (rastvarača) i apsorpcionog spektra molekula akceptora (rastvorenog scintilatora). Rastojanje duž kojeg se odvija transfer zavisiće od ekstinkcionog koeficijenta³ molekula akceptora u oblasti preklapanja dva spektra (emisionog donorskog i apsorpcionog akceptorskog). Moguće je definisati kritično rastojanje transfera R_0 , tj. rastojanje između donorskog i akceptorskog molekula pri kojem je verovatnoća energetskog transfera jednaka verovatnoći svih drugih mogućih procesa pri kojima bi donor otpustio energiju (radijaciona emisija, prigušenje, neradijaciona deaktivacija itd.). Verovatnoća energetskog transfera k_{YM} od pobuđenog molekula donora $^1M^*$ do molekula akceptora 1Y određena je kao:

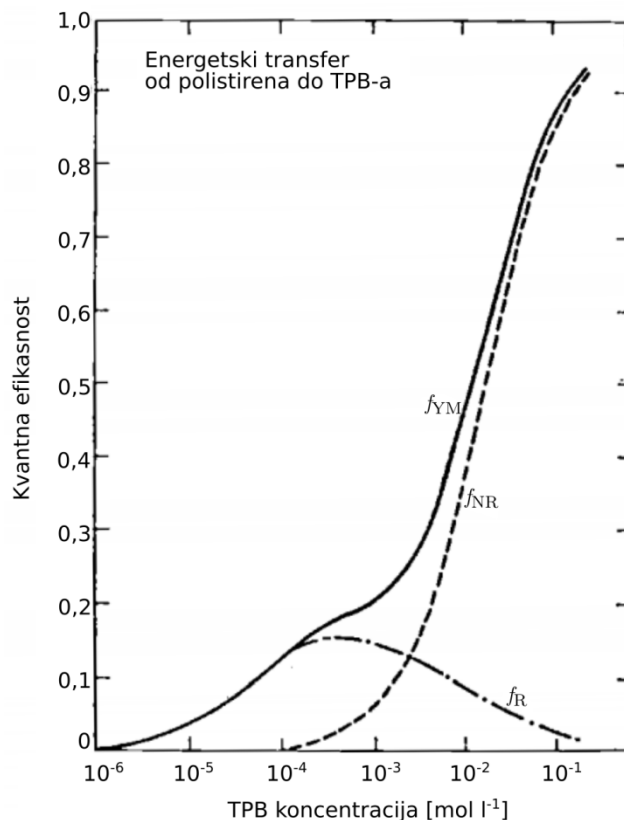
$$k_{YM} = \frac{1}{\tau_M} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (1.8)$$

gde je:

R – rastojanje donora i akceptora;

τ_M – vreme radijacionog raspada molekula donora $^1M^*$.

³ Verovatnoća da se neko singletno pobuđeno stanje formira apsorpcijom energije jonizujuće čestice proporcionalna je ekstinkcionom koeficijentu optičke apsorpcije do tog nivoa.



Slika 1.14 Kvantna efikasnost energetskog transfera od rastvarača do rastvorenog scintilatora, f_{YM} , u slučaju TPB rastvorenog u polistirenu, te njena radijaciona komponenta f_R , i neradijaciona komponenta f_{NR} , kao funkcije koncentracije TPB.

Na Slici 1.14 prikazana je verovatnoća energetskog transfera od polistirena, (plastičnog scintilatora), kao rastvarača $^1M^*$, do tetrafenilbutadiena, TPB, rastvorenog scintilatora 1Y . Može se primetiti da je radijaciona komponenta transfera mala i ograničena fluorescentnim kvantnim prinosom polistirena, dok je neradijaciona komponenta transfera dominantna na većim koncentracijama rastvorenog scintilatora.

Parametar R_0 se računa iz jednačine:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 K^2}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^4} \quad (1.9)$$

u kojoj figurišu:

K – faktor orijentacije;

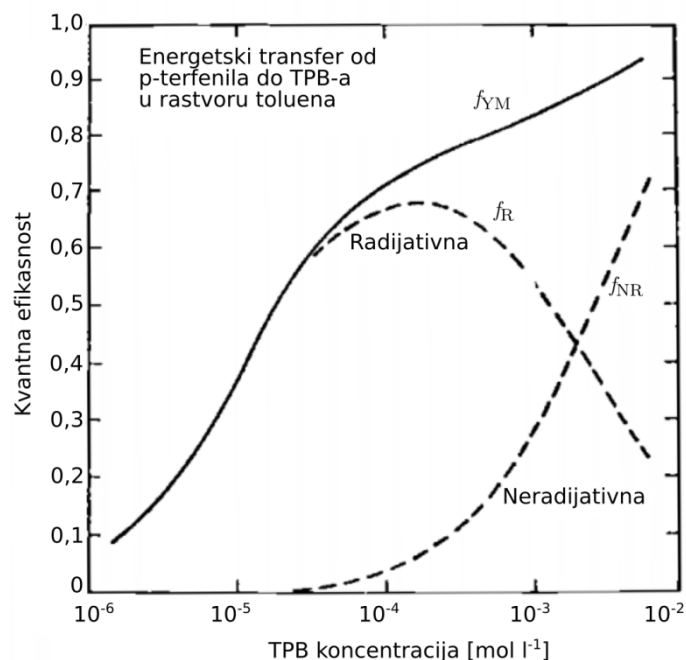
n – indeks refrakcije rastvarača;

N_A – Avogadrov broj;

$F_D(\bar{\nu})$ – spektralna distribucija fluorescentne emisije molekula donora;

$\epsilon_A(\bar{\nu})$ – molarni ekstinkcioni koeficijent za molekul akceptora.

Za mnoge molekule dipol-dipol interakcije odvijaju se na intermolekularnim rastojanjima koja su velika u poređenju sa rastojanjem prilikom sudara. Dijametar većine organskih molekula iznosi oko 0,6 nm, pa je i rastojanje prilikom sudara jednako zbiru radijusa svakog od molekula, tj. oko 0,6 nm. Izračunato je da se za većinu tečnih organskih scintilatora Försterov radijus nalazi u opsegu vrednosti $R_0 = (2 - 6)$ nm.



Slika 1.15 Kvantna efikasnost energetskog transfera f_{YM} među molekulima primarnog scintilatora p-terfenila ($2,7 \cdot 10^{-2} M$) i sekundarnog rastvorenog scintilatora TPB, njena radijaciona komponenta f_R , i neradijaciona komponenta f_{NR} , kao funkcije koncentracije TPB.

Energetski transfer među molekulima rastvorenog scintilatora koji su prisutni u koktelu u malim koncentracijama je malo verovatan i prema tome, nema difuzni karakter. Stoga je verovatnoća da će se pobuđeni molekul scintilatora deekscitovati radijacionim prelazom (fluorescencijom) mnogo veća u poređenju sa drugim pomenutim procesima energetskog transfera. Na Slici 1.15 prikazani su rezultati istraživanja verovatnoće energetskog transfera od primarnog rastvorenog scintilatora, p-terfenila, do sekundarnog scintilatora, TPB, u rastvaraču toluenu. Dalja istraživanja pokazala su da u uzorku ovakve hemijske kompozicije debljine 13 mm, komponenta radijacionog transfera je dominantna, izuzev u slučaju visokih koncentracija sekundarnog scintilatora.

Pomenimo još i istraživanja o uticaju difuzije na transfer među molekulima rastvorenih scintilatora, sprovedena na osnovu istraživanja funkcija fluorescentnih odgovora molekula donora i molekula akceptora. Ove fluorescentne funkcije odgovora definisane su kao kvantni intenziteti fluorescencije koji su funkcija vremena i slede raspodelu δ -funkcije

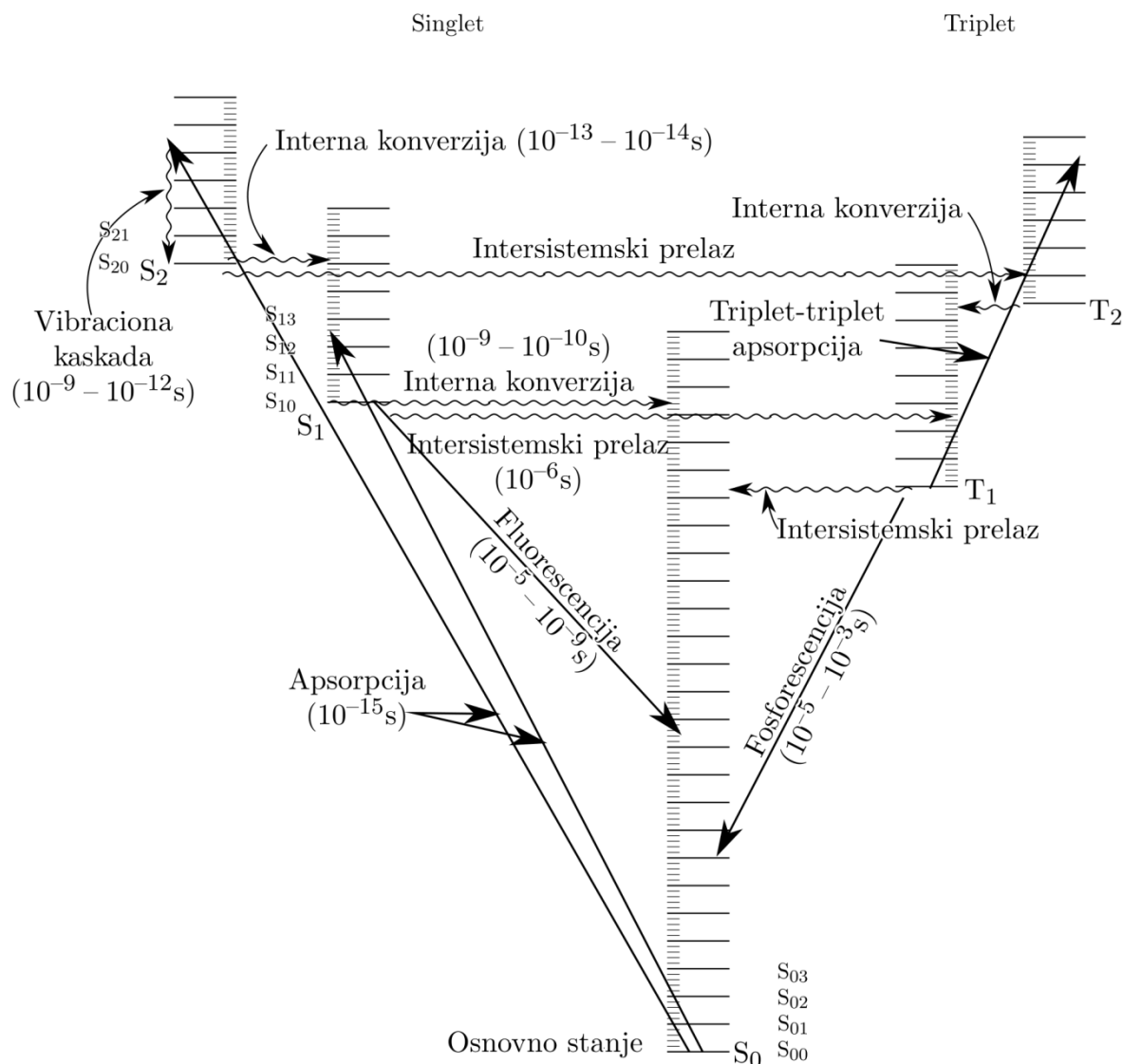
pobude u $t = 0$; zavise samo od komponente neradijacionog transfera, a ne i od eventualnih radijacionih transfera koji bi se mogli paralelno odvijati. Funkcija fluorescentnog odgovora je identična funkciji scintilacione efikasnosti, jer je ekscitacija preko jonizujućih čestica ekvivalentna δ -funkciji optičkog pobuđenja. U zavisnosti od relativnog odnosa veličine R_0 i od dužine molekularne difuzije $\sqrt{2D\tau_M}$, gde je D koeficijent difuzije, razlikuju se tri slučaja:

- a) $R_0 \gg \sqrt{2D\tau_M}$: molekuli su nepokretni tokom procesa energetskog transfera, koji se može opisati Försterovom kinetikom (parametri verovatnoća zavise od vremena) i ne-eksponencijalnim funkcijama fluorescentnih odgovora;
- b) $R_0 \approx \sqrt{2D\tau_M}$: postoji kretanje molekula tokom procesa energetskog transfera, sistem se opisuje kinetikom koja je između slučaja pod a) i c), a funkcije fluorescentnih odgovora su semieksponencijalne;
- c) $R_0 \ll \sqrt{2D\tau_M}$: tokom procesa energetskog transfera odvija se potpuno mešanje molekula, sistem se opisuje Stern-Volmerovom kinetikom (parametri verovatnoća su vremenski zavisni), a funkcije fluorescentnih odgovora su eksponencijalne.

Sistem TP-TPB u toluenu sa Slike 1.15 pripada grupi pod a) zbog male vrednosti $\tau_M = 1,2$ ns i visoke vrednosti $R_0 = 4,22$ nm.

Fluorescencija. Proces fluorescencije u organskim materijalima nastaje kao posledica prelaza između energetskih nivoa u molekulu nezavisno od fizičkih uslova u kojima se molekul nalazi (npr. u antracenu nastupa fluorescencija bez obzira na to da li je on u stanju pare, polikristal ili deo multikomponentnog rastvora), dok se u kristalima neorganskih scintilatora (NaI) scintilacioni proces odvija isključivo u uređenoj kristalnoj rešetki.

Na Slici 1.16 prikazan je modifikovan dijagram procesa (poznat kao dijagram Jablonskog) koji se dešavaju u pobuđenim molekulima. Većina molekula organskih scintilatora koji se koriste u praksi poseduje određena svojstva simetrije koja rezultuju tzv. π -elektronskom strukturom energetskih nivoa u molekulu (nelokalizovanim π -elektronima treba mnogo manje energije za pobudu). Apsorpcijom energije elektroni se ekscituju do viših stanja. Na Slici 1.16 su $S_0, S_1, S_2 \dots$ singletna stanja (spina 0), a $T_1, T_2, T_3 \dots$ tripleti energetskih stanja (spina 1). Energetski razmak između S_0 i S_1 je 3–4 eV, a smanjuje se među višim nivoima. Energetski nivoi poseduju finu strukturu sa razlikom od oko 0,15 eV u vidu vibracionih stanja molekula, koja su označena drugim indeksom, pa tako simbol S_{00} odgovara najnižem vibracionom nivou osnovnog stanja. Skoro svi molekuli se na sobnoj temperaturi (termalne energije iznose 0,025 eV) nalaze u S_{00} stanju.



Slika 1.16 π -elektronska struktura energetskih nivoa organskih molekula.

U procesu apsorpcije dešavaju se ekscitacije i nakon toga deekscitacije (u toku intervala ~ 1 ps) putem neradijacione interne konverzije (bez emisije fotona) do nivoa S_1 , jer bilo koje stanje sa dodatnom energijom vibracionog nivoa (npr. S_{11} i S_{12}) nije u termalnoj ravnoteži sa susednim stanjima i brzo gubi tu energiju. Interna konverzija i emisija fotona su konkurentni procesi deekscitacijama, s tim da kod organskih molekula interna konverzija dominira u slučaju viših pobuđenih stanja ($> S_2$), dok je emisija fotona verovatnija za prelaze sa S_1 na neko vibraciono stanje osnovnog nivoa. Zato je ukupni efekat ekscitacionih procesa u organskim kristalima generisanje populacije na pobuđenom stanju S_{10} , jer uglavnom fluorescencija organskih molekula potiče od prelaza sa singletnih pobuđenih nivoa, najčešće sa S_1 na osnovno stanje. Dakle, deo energije pobude potrošio se na prelaze između vibracionih nivoa pobuđenog elektronskog stanja. Scintilacije (promptna fluorescencija) emituju se u prelazima od S_{10} do nekog od vibracionih stanja osnovnog nivoa (maksimalnu energiju foton iznosi pri prelazu $S_{10} \rightarrow S_{00}$; ovaj prelaz ima malu verovatnoću). Očigledno je

da zbog raznih mogućih prelaza na neko od vibracionih stanja osnovnog nivoa, emitovani fotoni prilikom fluorescencije nisu monoenergetski. Izgled fluorescentnog spektra zapravo reflektuje verovatnoća prelaza od S_{10} do nekog od vibracionih stanja osnovnog nivoa, tako da spektar većine rastvora organskih scintilatora sadrži nekoliko pikova različitih intenziteta. Opseg talasnih dužina emitovane svetlosti je pomeren u odnosu na opseg talasnih dužina apsorbovane svetlosti (energije pobude), uz malo preklapanje.

Primećeno je da oblik scintilacionih impulsa u nekom organskom scintilatoru nije isti kada se on pobuđuje u interakcijama sa α -česticama i sa β -česticama, tj. on zavisi od specifičnih energetske gubitaka duž puta čestica, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$. Ovo je prvo otkriveno na kristalu antracena, i predstavlja osnovu za diskriminaciju α i β spektara pomoću diskriminacije oblika impulsa (up. odeljak 2.1.3.1).

Fosforescencija predstavlja emisiju većih talasnih dužina od fluorescentne svetlosti sa tripletnih pobuđenih stanja i nakon mnogo dužeg vremena (prelaz sa pobuđenog tripleta je optički zabranjen pošto podrazumeva promenu spina). Odložena fluorescencija proizvodi isti emisijski spektar kao fluorescencija, ali sa mnogo većim kašnjenjem za ekscitacijom.

Vreme raspada prvog pobuđenog singletnog stanja kod organskih scintilatora naziva se vreme trajanja scintilacije scintilatora. Vreme života pobuđenog stanja prilikom fluorescencije je 10^{-5} - 10^{-9} s, pri čemu većina rastvora organskih scintilatora ima vreme trajanja scintilacije od 1,5-2,5 ns. Vreme života prvog pobuđenog tripletnog stanja T_1 (koje je na nižoj energiji od prvog pobuđenog singletnog S_1) može biti i do 10^{-3} s, što je daleko veće od vremena života prvog pobuđenog singletnog stanja. Emisija prilikom prelaska molekula sa T_1 na neko od vibracionih stanja osnovnog nivoa, $T_1 \rightarrow S_0$, predstavlja fosforescenciju.

Scintilacioni proces u koktelima. Radioaktivni materijal se nalazi u bočici zajedno sa scintilacionim koktelom koji se sastoji od rastvarača (S) i scintilatora (F) koji emituje fluorescentnu svetlost, kako je dato na Slici 1.17. S obzirom da su molekuli rastvarača zastupljeni u većoj koncentraciji od rastvorenih molekula F u koktelu, jonizujuće zračenje (npr. β^- -čestica) će u sukcesivnim interakcijama sa scintilatorskim materijalom uglavnom da jonizuje ili ekscituje aromatične molekule rastvarača ($S \rightarrow S^+ + e^-$ ili $S \rightarrow S^*$), gde je prosečni gubitak energije po formiranom jonskom paru oko 20 eV. Jonizovani molekuli rastvarača zarobe slobodni elektron i konvertuju se do neutralnih (ekscitovanih) molekula ($S^+ + e^- \rightarrow S^*$), koji vrše transfer dela energije ekscitacije drugim molekulima rastvarača ili molekulima scintilatora (F) neradijacionim procesima ($S_1^* + S_2 \rightarrow S_1 + S_2^*$ ili $S_2^* + F \rightarrow S_2 + F^*$). Ekscitovani molekuli scintilatora se deekscituju u emisijama UV ili vidljive (plave) svetlosti talasnih dužina 375–430 nm ($F^* \rightarrow F + h\nu$), za koje su scintilacioni koktel i zid bočice transparentni. Fotoni koji su nastali nakon apsorpcije naelektrisane čestice stižu do fotomultiplikatorske cevi, dužina svetlosnog impulsa traje 5 ns, a intenzitet svetlosti je proporcionalan energiji deponovanoj od strane naelektrisane čestice u detektoru (tj. scintilacionom koktelu), odn. proporcionalan je broju jonizovanih/ekscitovanih molekula. Po svakom keV-u deponovane energije od strane β^- -čestice u koktelu generiše se oko 12,5 fotona. Izlazni signal iz PMT-a biće proporcionalan intenzitetu svetlosti. Na Slici 1.17 su naznačene i interferencije hemijskog i obojenog prigušenja opisanog procesa, što je

objašnjeno u daljem tekstu. Intenzitet svetlosti koju emituje molekul rastvorenog scintilatora iz koktela proporcionalan je energiji detektovane čestice, a broj impulsa po jedinici vremena je proporcionalan broju raspada po jedinici vremena, tj. radioaktivnosti uzorka.

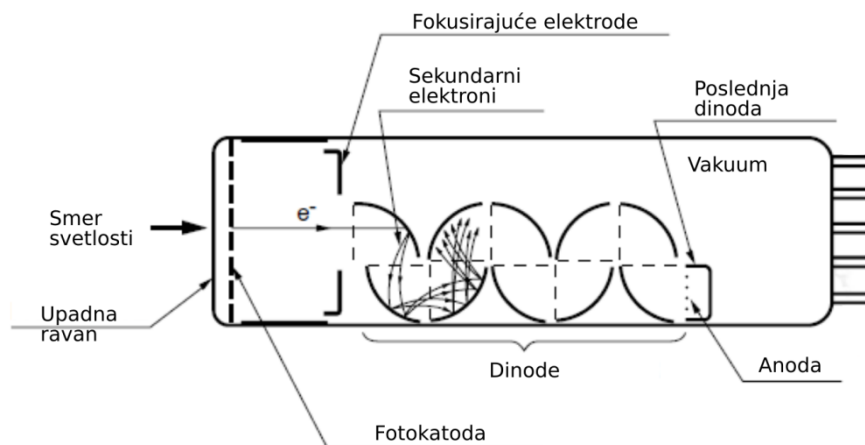


Slika 1.17 Ilustracija osnovnog procesa u tečnom scintilatoru.

1.1.5. Fotomultiplikatori

Fotomultiplikatori su osetljivi detektori svetlosnih signala koji dalje vrše njihovu konverziju u električne signale dovoljnih amplituda koje se mogu pouzdano registrovati u brojačima. Fotomultiplikator je dobar detektor zračenja ukoliko poseduje sledeće karakteristike: visoku osetljivost, dobar odnos signala i šuma, brzo vreme odziva i veliko fotosenzitivno područje u smislu talasnih dužina. Na Slici 1.18 predstavljena je tipična šema fotomultiplikatorske cevi.

Princip rada fotomultiplikatora je sledeći: izvestan broj nastalih kvanata (taj broj zavisi od prozračnosti kristala za sopstvenu svetlost, kao i od kontakta scintilatora i fotomultiplikatora) dospeva na fotokatodu PMT-a. Materijal fotokatode treba da se karakteriše malim izlaznim radom za emisiju elektrona, tako da se uglavnom biraju elementi prve grupe periodnog sistema sa po jednim elektronom u spoljašnjoj ljusci: cezijum, rubidijum itd. Fotoni koji padnu na fotokatodu PMT-a putem fotoelektričnog efekta izbacuju iz nje elektrone. Broj fotoelektrona proporcionalan je intenzitetu dospele svetlosti. Snop elektrona posle elektronsko-optičkog fokusiranja dolazi do sistema dinoda i putem rastućeg električnog polja pojačava se u sekundarnim emisijama nekoliko redova veličina (često i za faktor 10^6), i na kraju se skuplja na anodi. Ovako veliki faktori pojačanja obezbeđuju da struja proizvedena elektronima proizvede naponski impuls koji dostiže dovoljnu amplitudu da bude registrovan pomoću brojačkih kola, čak i ako je na fotokatodu pao slab svetlosni impuls koji se sastoji od samo jednog fotona. Tipično tranzitno vreme koje protekne od udara fotona o fotokatodu do dolaska elektronske lavine na anodu iznosi oko 80 ns. Raspodela potencijala u pravcu katoda–anoda realizovana je pomoću unapred podešenog razdelnika napona (niza redno vezanih otpornika). Ovim se razdelnikom omogućuje izabrani korak porasta napona duž sistema dinoda sve do anode koja je na najvišem potencijalu. Izlazni impuls dovodi se na ulaz elektronskog pojačavača, gde se pojačava, a zatim ili odbrojava ili analizira.



Slika 1.18 Osnovni elementi fotomultiplikatorske cevi (linearno fokusirani tip PMT-a).

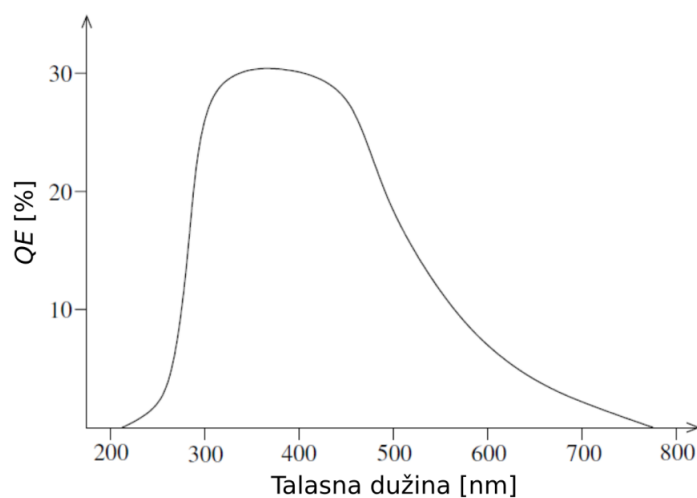
Kvantna efikasnost Q dominantno zavisi od talasne dužine fotona pošto predstavlja odnos broja fotoelektrona emitovanih sa fotokatode N_e i broja incidentnih fotona N_f ,

$$Q = \frac{N_e}{N_f} \quad (1.10)$$

Prethodni izraz može se transformisati u:

$$Q = \frac{I_{pe} h \nu}{e P_f} \quad (1.11)$$

gde je snaga upadnog zračenja $P_f = n_f h \nu$ (n_f je broj fotona frekvencije ν koji padaju na detektor u jedinici vremena). Shodno tome, $I_{pe} = e n_e$ predstavlja fotoelektričnu struju (n_e je broj fotoelektrona izbačenih sa fotokatode u jedinici vremena). Na osnovu ovog izraza može se izračunati struja fotoelektrona za datu vrednost upadne snage zračenja. Funkcija zavisnosti kvantne efikasnosti fotokatode od talasne dužine ima plato u okviru kojeg se efikasnost ne menja značajno (Slika 1.19).



Slika 1.19 Profil Q krive tipične fotokatode.

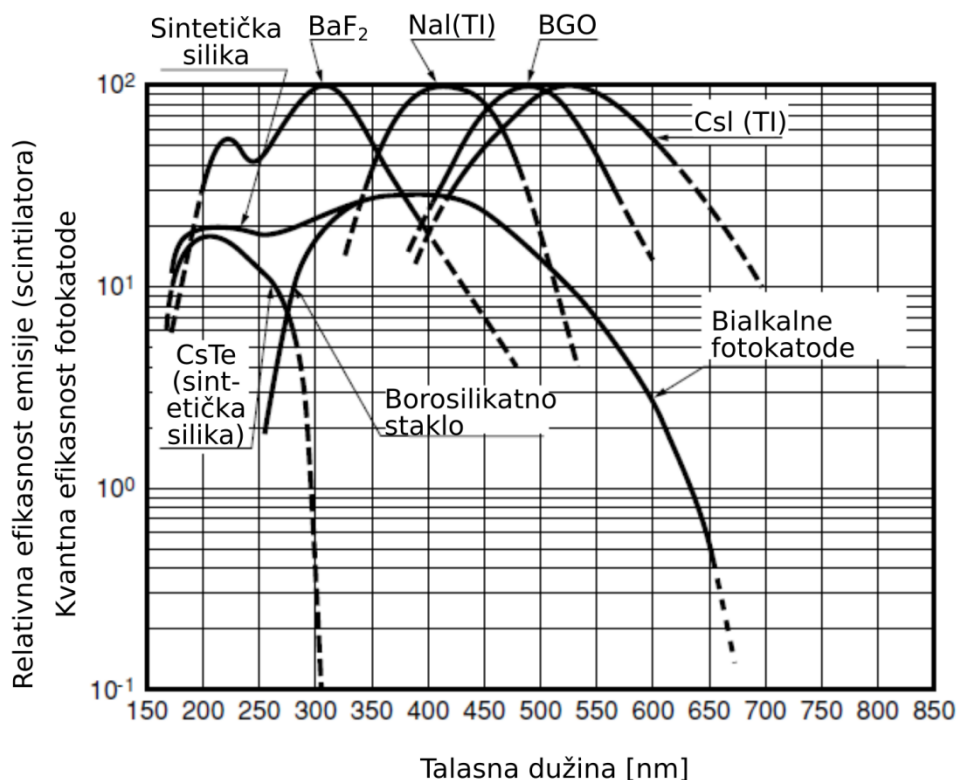
Da bi svetlost emitovana iz scintilacionog materijala bila maksimalno iskorišćena, emisioni spektar scintilatora bi trebalo da se što je moguće više preklapa sa maksimalnom osetljivošću fotokatode (Q krivom), odnosno njenom krivom odziva. Na Slici 1.20 prikazana je zavisnost kvantne efikasnosti fotokatoda od talasne dužine. Fotokatode se izrađuju od spoja poluprovodnika i alkalnih metala sa malim izlaznim radom za emisiju elektrona. Takođe, sve fotokatode su zaštićene raznim vrstama stakala koja treba da imaju što veći koeficijent transmisije u što široj UV oblasti i predstavljaju prozor PMT cevi. Tip fotokatode se definiše ili materijalom od kojeg je ona izrađena, ili staklom od kojeg je izrađen prozor, ili kombinacijom materijala fotokatode i prozora. Na Slici 1.20 date su kvantne efikasnosti fotokatode od sintetičkog silicijuma, fotokatode od CsTe (sintetički silicijum), bialkalne fotokatode (ovde spadaju, na primer, Sb-Rb-Cs i Sb-K-Cs, koje su tako i nazvane jer su konstruisane od spoja sa dva alkalana metala), i fotokatode od borosilikatnog stakla. Na Slici 1.20 dati su i emisioni spektri tipičnih scintilatora (a kako su u najširoj upotrebi neorganski scintilatori NaI(Tl), CsI(Tl), BGO i BaF₂, prikazani su samo njihovi spektri).

Efikasnost sakupljanja (*Collection efficiency, CE*) elektrona opisuje koliko efikasno se fotoelektroni sakupljaju na prvoj dinodi. Predstavlja odnos prosečnog broja fotoelektrona koji se registruju na prvoj dinodi, N_e^{dy} , i prosečnog broja fotoelektrona emitovanih sa fotokatode, N_f^{pc} :

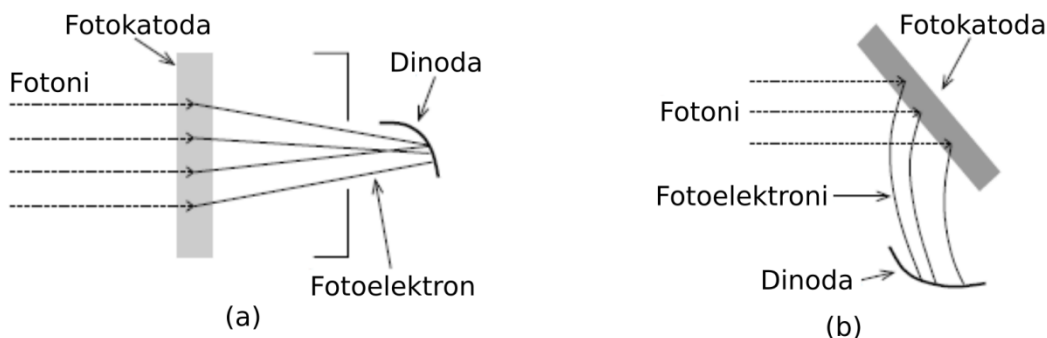
$$CE = \frac{N_e^{dy}}{N_f^{pc}} \quad (1.12)$$

Ovaj parametar zavisi od oblika fotokatode, strukture dinode i uspostavljenog električnog polja. Često je u upotrebi i ukupna efikasnost detekcije sistema PMT-a, ε , koja se dobija množenjem kvantne efikasnosti i efikasnosti sakupljanja, a predstavlja odnos prosečnog broja registrovanih impulsa N_C (na izlasku iz PMT-a) i prosečnog broja upadnih fotona, N_f :

$$\varepsilon = \frac{N_C}{N_f} \quad (1.13)$$



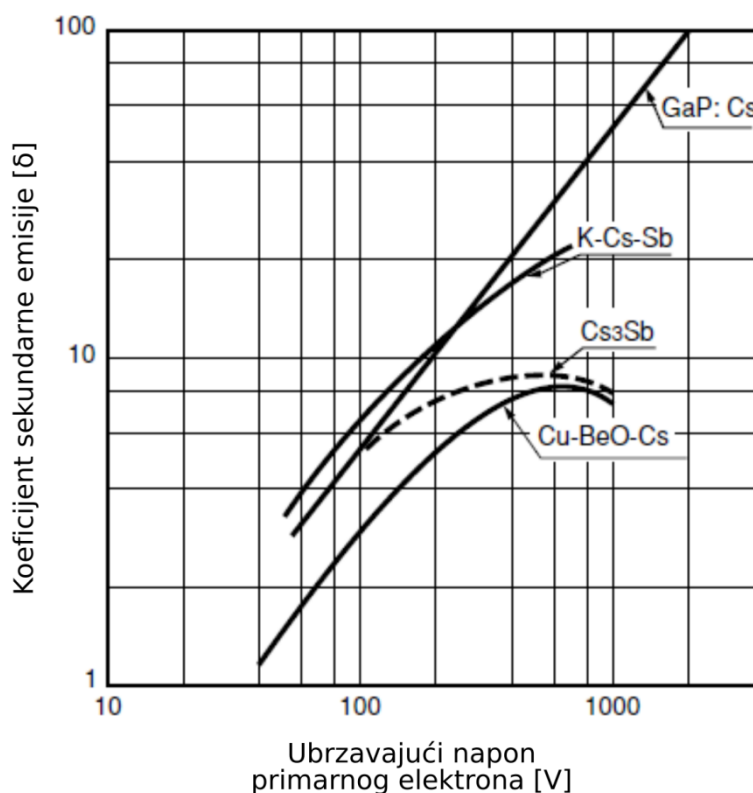
Slika 1.20 Kvantna efikasnost (spektralna osetljivost) tipičnih fotokatoda i emisioni spektri najčešće korišćenih neorganskih scintilatora.



Slika 1.21 Dva tipa fotokatode: (a) polutransparentna, (b) refleksiona.

Postoje dva tipa fotokatoda, polutransparentne i refleksione, Slika 1.21. Osetljivi sloj polutransparentnih fotokatoda nanosen je na unutrašnjoj strani staklenog zida vakuumirane multiplikatorske cevi. Upadna svetlost interaguje sa aktivnim slojem fotokatode putem fotoelektričnog efekta, tako da se izbijeni fotoelektroni (relativno male energije) usmeravaju u električnom polju dinode koja je na stotinak volti višem potencijalu od fotokatode. U drugom slučaju, refleksiona fotokatoda nalazi se unutar vakuumske multiplikatorske cevi, a osetljivi sloj se nanosi na površinu metalne podloge. Upadna svetlost prolazi kroz stakleni zid PMT cevi, a izbijeni fotoelektroni nalaze se sa iste strane fotokatode kao i upadna svetlost, analogno ogledalnoj refleksiji.

Elektrode fotomultiplikatora, dinode, prikupljaju sve sekundarne elektrone sa fotokatode ili sa prethodne dinode i predaju im energiju $\Delta E = e\Delta U$; pri udaru elektrona o dinode takođe nastaju sekundarni elektroni, tako da svaka dinoda povećava broj nastalih elektrona tri do četiri puta. Dinode se prave od nikla, nerđajućeg čelika ili legure bakra–berilijuma, koje se presvlače slojem alkalnih antimonida, BeO, MgO, GaP, GaAsP. Model multiplikacije sekundarnih emisija dinoda za ove materijale prikazan je na Slici 1.22 (prikazan je koeficijent sekundarne emisije δ kao funkcija ubrzavajućeg napona primarnog elektrona). Koeficijent δ predstavlja broj sekundarnih elektrona izbijenih od strane jednog primarnog elektrona koji udara o površinu dinode.

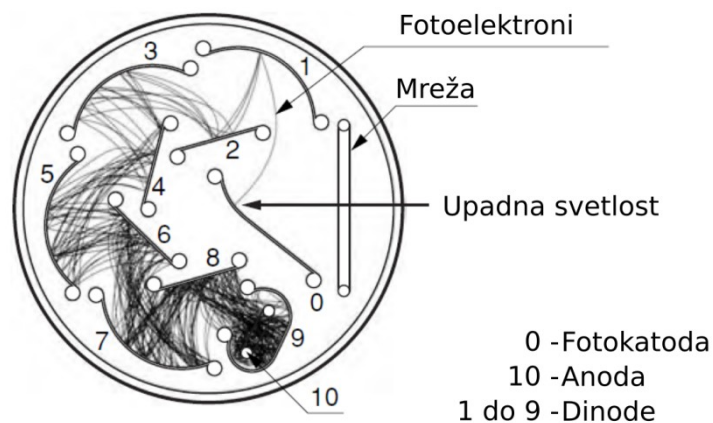


Slika 1.22 Koeficijent sekundarne emisije δ kao funkcija ubrzavajućeg napona primarnog elektrona.

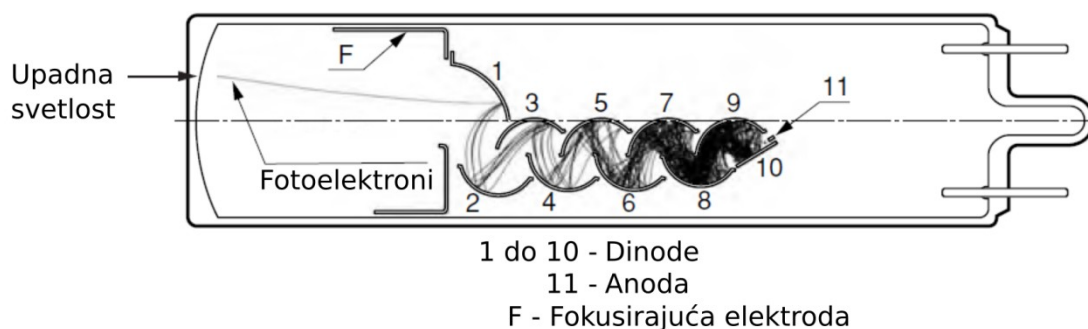
Radi efikasnog sakupljanja fotoelektrona i sekundarnih elektrona sa dinoda, kao i minimalizacije pređenog puta elektrona, potrebno je pronaći optimalan dizajn elektroda kroz analizu trajektorija elektrona. One se mogu predvideti numeričkim rešavanjem jednačina kretanja elektrona na osnovu distribucije potencijala u fotomultiplikatorskoj cevi (koja zavisi od oblika i konfiguracije elektroda, kao i primenjenog napona). Efikasnost sakupljanja, uniformnost i pređeni put elektrona mogu se računati Monte Carlo simulacijama, na osnovu postavljenih početnih uslova za fotoelektrone i sekundarne elektrone.

Postoji više mogućnosti za konstrukciju fotomultiplikatora, od kojih su najčešće realizovane geometrije dinoda, zajedno sa putanjama elektrona prikazane na slikama 1.23–1.27.

Kompaktna geometrija fotomultiplikatora sa približno kružnim rasporedom elektroda (Slika 1.23) omogućuje brz vremenski odziv fotomultiplikatora, ali sama konstrukcija zahteva visok stepen preciznosti radi postizanja dobrih performansi PMT-a.



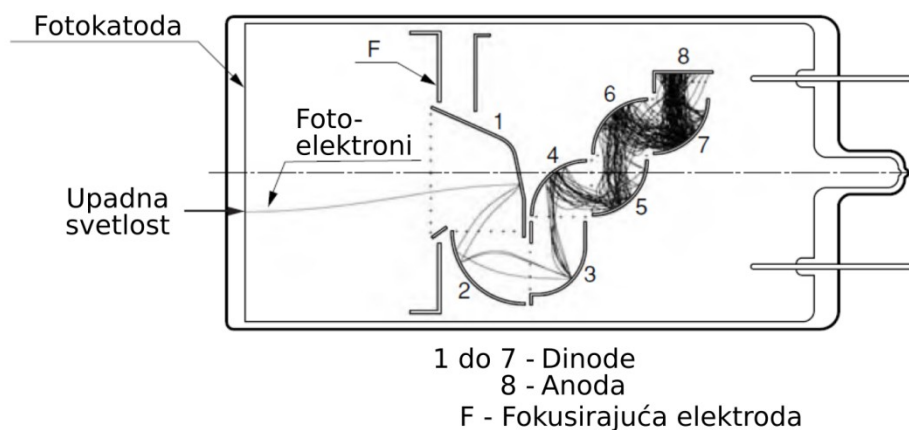
Slika 1.23 Fotomultiplikator sa približno kružnim rasporedom elektroda (*Circular-Cage PMT*).



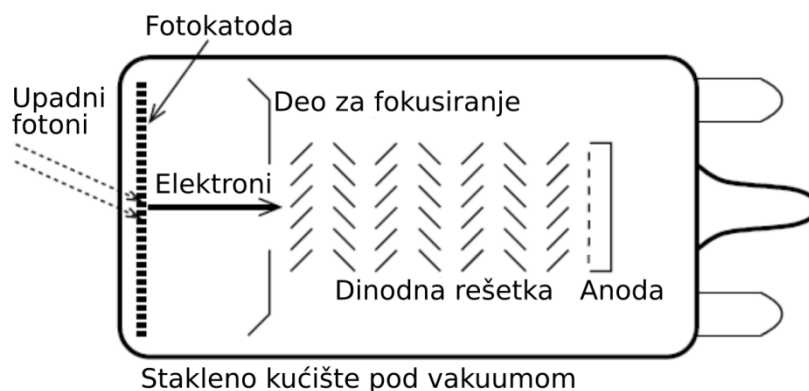
Slika 1.24 Fotomultiplikator sa linearnim fokusom (*Linear-Focused PMT*).

Fotomultiplikator sa linearnim fokusom, Slika 1.24, ima ekstremnu brzinu odziva, odličnu linearnost izlaznog impulsa u odnosu na intenzitet incidentne svetlosti, kao i dobru vremensku rezoluciju zbog precizno postavljenih dinoda tako da je put koji elektroni prelaze između njih minimalan.

Na Slici 1.25 predstavljen je tip kutija-i-rešetka (*Box-and-grid*) PMT-a koji je jednostavnija verzija linearno fokusiranog PMT-a. Sastoji se od nekoliko sukcesivnih četvrtina cilindričnih dinoda. Prva dinoda je veća nego kod linearno fokusiranog PMT tipa, što obezbeđuje najveću efikasnost sakupljanja fotoelektrona. Zbog njene veličine fleksibilniji su zahtevi preciznosti pri konstrukciji dinoda, tako da ovaj tip kutija-i-rešetka PMT-a ima mnogo kraće vreme odziva uz dobru efikasnost detekcije.

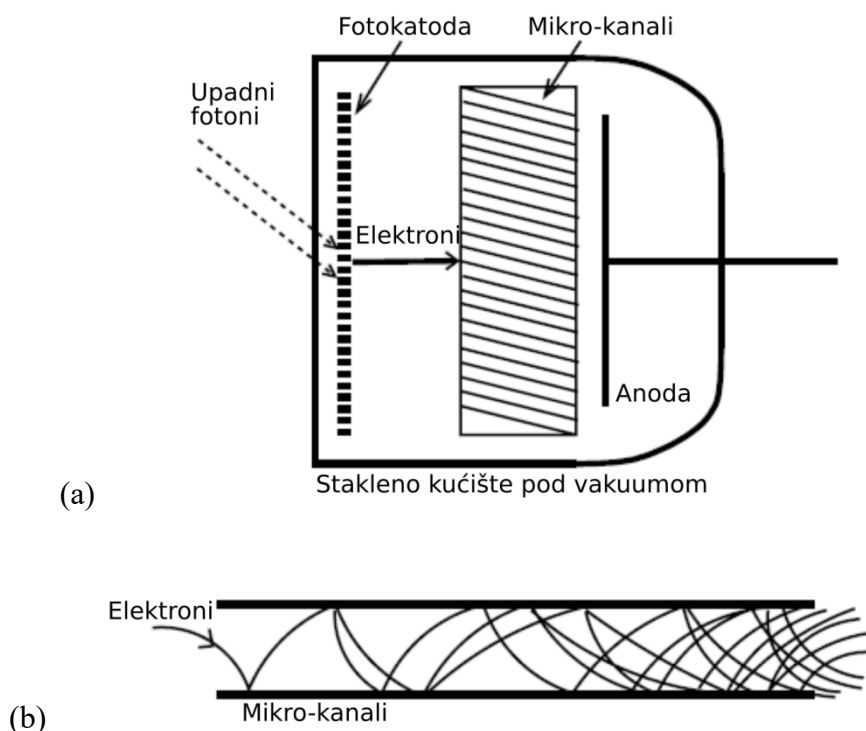


Slika 1.25 Fotomultiplikator oblika “Kutija-i-rešetka” (*Box and grid PMT*).



Slika 1.26 Fotomultiplikator sa strukturom niza dinoda oblika “venecijanske zavese” (*Venetian blind PMT*).

PMT oblika “venecijanske zavese” prikazan je na Slici 1.26. Za razliku od prethodno prikazanih tipova PMT-a, ovde elektroni mogu imati različite putanje, što minimizira gubitke elektrona i pojednostavljuje dizajn i konstrukciju. Najveća prednost je u veličini područja dostupnog fotoelektronima za elektronsku multiplikaciju u odnosu na PMT sa jednom putanjom elektrona, a najveći nedostatak je dugo vreme odziva zbog manje razlike u električnom potencijalu između dve susedne dinode.



Slika 1.27 (a) Mikrokanalni fotomultiplikator (*Micro-Channel Plate, MCP PMT*). (b) Proces multiplikacije elektrona u jednom kanalu.

Na Slici 1.27a predstavljen je mikrokanalni fotomultiplikator. Ovaj fotomultiplikator se sastoji od nekoliko miliona paralelnih struktura za multiplikaciju elektrona u staklenoj mikrocevi dijametra 5–25 μm . Na Slici 1.27b prikazan je proces multiplikacije elektrona u jednoj mikrokanalnoj ploči, čiji je ukupan faktor multiplikacije reda 10^4 . Veći faktor može se postići korišćenjem dve sukcesivne ploče. Mikrokanalni fotomultiplikator ima brz vremenski odziv, poboljšanu vremensku rezoluciju u odnosu na sisteme sa diskretnom strukturom dinoda i osetljivost na pozitronu ukoliko se kombinuje sa specijalnim tipom anode.

Može se zaključiti da najkraće vreme odziva imaju linearno fokusirani fotomultiplikatori i mikrokanalni fotomultiplikatori, dok su najslabije karakteristike kod PMT-a oblika “kutija-i-rešetka” i “venecijanska zavesa”.

Faktor multiplikacije elektrona μ , za PMT od n dinoda, zavisi od koeficijenta sekundarne emisije svake dinode δ (obično se može uzeti da je δ isto za sve parove dinoda), i u idealnom slučaju bi iznosio:

$$\mu = \delta^n = (\theta\varepsilon)^n \quad (1.14)$$

Prethodni izraz pretpostavlja da su koeficijenti θ i ε konstante za sve dinode. U opštem slučaju, koeficijent ε_i za i -tu dinodu predstavlja odnos broja elektrona sakupljenih sa i -te dinode i broja elektrona emitovanih sa $(i - 1)$ dinode, a vrednost ε zavisi od geometrije dinoda. Koeficijent θ_i za i -tu dinodu predstavlja odnos broja elektrona emitovanih sa i -te dinode i broja elektrona koji stižu do i -te dinode. Vrednost θ zavisi od napona između dve sukcesivne dinode i od materijala od kojeg su one napravljene. Zavisnost θ od primenjenog

napona između i -te i $(i - 1)$ dinode, tj. između dve sukcesivne dinode, $V_d = V_i - V_{i-1}$ (pretpostavljajući da je V isto za sve parove dinoda), ima oblik:

$$\theta = kV_d^a \quad (1.15)$$

gde je k konstanta proporcionalnosti, a $a \sim (0,7 - 0,8)$ konstanta uslovljena karakteristikama dinoda (strukturom, orijentacijom i vrstom materijala). Prethodni izraz za multiplikaciju, izraz (1.14) sada dobija oblik:

$$\mu = CV_d^{an} \quad (1.16)$$

pri čemu je konstanta $C = (\varepsilon k)^n$ nezavisna od primenjenog napona. Takođe se može napisati:

$$\mu = \frac{(\varepsilon k)^n}{(n + 1)^{an}} V^{an} \quad (1.17)$$

gde je V napon napajanja od katode do anode, distribuiran razdelnikom napona do individualnih elektroda. U izrazu (1.17) takođe je pretpostavljeno da su svi otpornici duž dinoda jednakih vrednosti, pa je $V_d = \frac{V}{n+1}$. Dobijeni izraz pokazuje da ukupni faktor multiplikacije elektrona μ zavisi od napona napajanja V i od broja dinoda n , što je prikazano na slikama 1.28a i 1.28b. Tipični fotomultiplikatori operišu na naponu 1500–2000 V sa $\mu \sim 10^5$. Maksimalan broj dinoda n je ograničen, jer sa njegovim porastom gustina naelektrisanja između dve dinode deformiše električno polje i ometa emisiju elektrona sa dinode na nižem potencijalu.

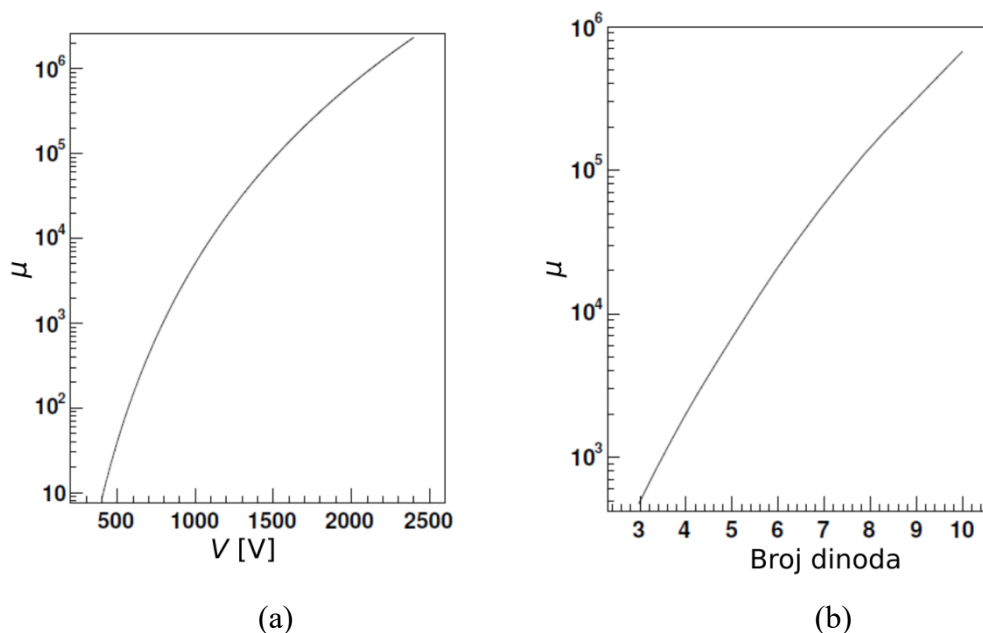
Jaka zavisnost faktora multiplikacije od napona napajanja može se kvantifikovati ukoliko se diferencira izraz (1.17), pri čemu se dobija:

$$d\mu = \frac{(\varepsilon k)^n an}{(n + 1)^{an}} V^{an-1} dV \quad (1.18)$$

Da bismo dobili relativnu promenu u faktoru multiplikacije, dobijeni izraz (1.18) može se podeliti izrazom (1.17), iz čega sledi:

$$\frac{d\mu}{\mu} = an \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{\Delta\mu}{\mu} = an \frac{\Delta V}{V} \quad (1.19)$$

Za PMT sa 10 dinoda obično je $an \approx 7$, dakle, relativna promena u faktoru multiplikacije, jednaka sedam puta većoj relativnoj promeni napona napajanja. Na primer, povećanje napona napajanja za 2% dovodi do povećanja u faktoru multiplikacije elektrona za 14%. Međutim, kako μ zavisi i od broja dinoda, osetljivost takvog PMT-a bi bila niža.



Slika 1.28 (a) Zavisnost faktora multiplikacije od napona napajanja u PMT-u sa 10 dinoda.
 (b) Zavisnost faktora multiplikacije u PMT-u od broja dinoda pri nominalnom naponu napajanja od 2000 V.

Izraz (1.17) je važeći samo ukoliko sve dinode imaju iste koeficijente sekundarne emisije, δ . U slučaju da individualni parovi dinoda imaju različite faktore multiplikacije, ukupan faktor multiplikacije može se dobiti kao:

$$\mu = \prod_{i=1}^n \delta_i \quad (1.20)$$

Pod pretpostavkom da se znaju statistički karakteri pojedinih procesa, broj elektrona na izlazu na anodi iznosi:

$$Z = \gamma N \eta \mu \quad (1.21)$$

gde je:

γ – kvantni prinos fotokatode (može da ima vrednost od 0,01 do 0,35);

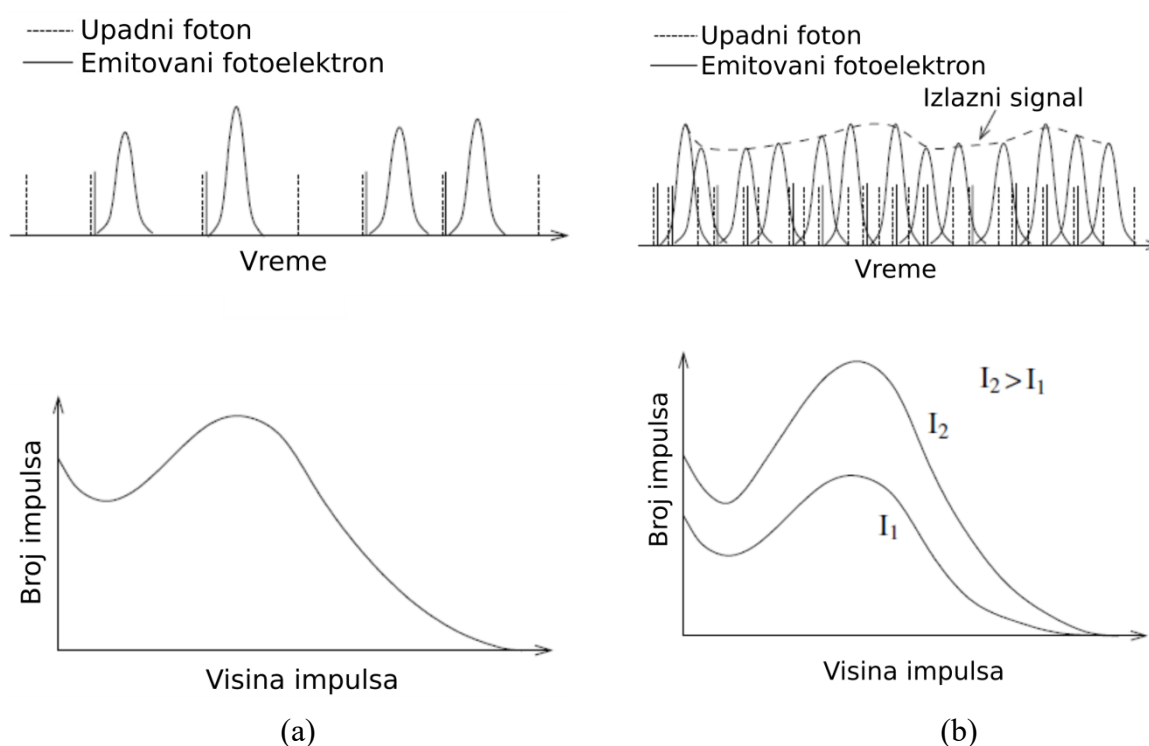
N – broj kvanata koji su dospeli na fotokatodu;

η – koeficijent sakupljanja fotoelektrona na prvoj dinodi (može imati vrednost 0,2–1).

Prilikom ispitivanja niskoenergetskih pozadinskih efekata ili β -spektara kakav ima ^3H tehnikama tečne scintilacione spektroskopije, potrebno je otkloniti smetnje koje izaziva rad PMT-a, čiji signal je proizvoljan i nije vremenski korelisan. Redukcija šuma se uspešno obavlja koincidentnim brojanjem.

Moguća su dva operaciona načina rada PMT-a, digitalni i analogni, što je prikazano na slikama 1.29a i 1.29b. Digitalni način koristi se samo ukoliko je intenzitet upadnih fotona dovoljno nizak da vremenski razdvoji izlazne impulse na anodi i proporcionalan je upadnom

fluksu fotona. Na Slici 1.29a prikazan je spektar amplituda izlaznih impulsa kod digitalnog načina rada PMT-a. Svi impulsi nisu iste visine s obzirom na stohastičku prirodu procesa elektronske multiplikacije. Prikupljeno naelektrisanje na anodi fluktuiraju zbog statističkih fluktuacija samog procesa sekundarnih emisija elektrona i takođe zavisi od efikasnosti sakupljanja elektrona na dinodama. Ukoliko je intenzitet upadnih fotona visok toliko da dobijeni izlazni signali premašuju rezoluciju pridružene elektronike, izlaz PMT-a je vremenski integrisan signal, površine ispod signala se preklapaju kao na Slici 1.29b, i dobija se usrednjena vrednost jačine struje koja odgovara analognom načinu rada PMT-a i tada detekcija pojedinačnih impulsa nije moguća. Na Slici 1.29b prikazana su dva spektra amplituda izlaznih impulsa koja su dobijena za dva intenziteta upadnih fotona I_1 i I_2 .



Slika 1.29 (a) Digitalni način rada PMT-a (gore) i odgovarajući spektar amplituda izlaznih impulsa (dole), (b) Analogni način rada PMT-a (gore) i odgovarajući spektar amplituda izlaznih impulsa za dva intenziteta upadnih fotona (dole).

Izlaz na anodi PMT-a zavisi od broja sekundarnih elektrona, ali je energetska rezolucija dosta loša, pre svega zbog činjenice da broj sekundarnih elektrona na svakoj elektrodi fluktuiraju oko srednje vrednosti. Broj emitovanih sekundarnih elektrona pokorava se Poasonovoj distribuciji, što znači da je disperzija broja elektrona na i -toj dinodi:

$$\frac{\sigma_{N_i}}{N_i} = \frac{\sqrt{N_i}}{N_i} = \frac{1}{\sqrt{N_i}} \quad (1.22)$$

gde je N_i srednji broj sekundarnih elektrona produkovanih na i -toj dinodi. Pošto je disperzija obrnuto srazmerna kvadratnom korenu broja N_i , znači da najveća nesigurnost potiče od prve dinode na kojoj se generiše najmanji broj elektrona. Ukupna nesigurnost raste u procesu multiplikacije elektrona, ali sporije, pošto na svakoj sledećoj dinodi broj elektrona raste. Na kraju se dobija širok pik na anodi, kao i slaba energetska rezolucija ukoliko su fluktuacije na prvoj dinodi velike. Energetska rezolucija se može poboljšati upotrebom dinoda sa velikom koeficijentom sekundarne emisije δ . U svakom slučaju, ukoliko se PMT koristi radi detekcije fotona iz scintilatora, ukupna energetska rezolucija sadrži i komponentu koja potiče od samog scintilatora. U opštem slučaju, scintilatori imaju dobru energetska rezoluciju, tako da najveći udeo nesigurnosti potiče od fotomultiplikatora.

1.2. Procesi koji ometaju LSC detekciju

U narednom odeljku biće istaknute najčešće interferencije tokom brojanja na tečnim scintilacionim brojačima, kako se one mogu otkriti, eliminisati ili korigovati, u cilju dobijanja tačnih i reproducibilnih rezultata.

1.2.1. Pozadinsko zračenje

Pozadinsko zračenje predstavlja odbroje u detektoru koji potiču od spoljašnjih izvora izvan uzorka – od kosmičkog zračenja i zračenja iz okruženja, kao i od šuma samog instrumenta i fotomultiplikatorskih cevi. Uglavnom se nalazi u niskoenergetskom regionu od 0–5 keV, što je računato kod instrumenata kod kojih su spektri kalibrisani na energetska raspon 0–2000 keV. Prilikom svakog merenja aktivnosti uzorka, od dobijenog odbroja uzorka (CPM, *counts per minute*) treba oduzeti odbroj pozadinskog zračenja. Ovaj odbroj (CPM_{bg}) dobija se dovoljno dugim merenjem neaktivnog uzorka (*blank*), tj. bočice u kojoj se nalazi scintilacioni koktel i svi ostali hemijski konstituenti koji se koriste i u pripremi uzoraka izuzev radionuklida koji se ispituje. Dakle, neaktivni uzorak u mernoj bočici treba pripremiti u istom zapreminskom odnosu uzorak–koktel, sa istim nivoom prigušenja, u istim uslovima i prema istim postupcima pripreme kao i analizirani radioaktivni uzorci; vreme merenja neaktivnog uzorka potrebno da bi se postigla zadovoljavajuća statistika razmotreno je u odeljku 1.3.3. Kod novijih detektora moguće je spektar pozadinskog zračenja smestiti u memoriju LS brojača i automatski ga pozivati i oduzimati od odbroja uzoraka prilikom svih ostalih merenja.

Pozadinsko zračenje može se umanjiti ili potpuno eliminisati upotrebom koincidentnih kola, pasivne zaštite (konstruisane od materijala Pb i Cu), aktivne zaštite (zaštitnim "veto" detektorom koji otklanja efekte spoljašnjeg zračenja), poređenjem amplituda impulsa ili ograničavanjem dužine impulsa, kontrolom temperature, i slično (up. odeljak 2.3).

1.2.2. Prigušenje u scintilacionim brojačima

Kvantitativno određivanje aktivnosti uzorka (DPM, *desintegrations per minute*), zahteva merenje njegovog odbroja (CPM ili min^{-1}), koji zavisi od efikasnosti konverzije nuklearne energije u svetlosne impulse, a koji se detektuju i kvantifikuju u LS brojaču. Iako u LSC uzorcima nema samoapsorpcije, rastvoreni minerali iz prirodnih voda mogu apsorbovati energiju emitovanu u nuklearnim raspadima, i tako sprečiti ekscitaciju molekula scintilatora, što bi, konačno, redukovalo intenzitet svetlosti koji mere fotomultiplikatori. Opisani fenomen predstavlja proces prigušenja, usled kojeg se redukuje efikasnost detekcije. Takođe, često se nakon pripreme uzoraka iz životne sredine dobijaju obojeni uzorci, za koje je neophodno korigovati efikasnost brojanja. Prigušenje (eng. *quench*) predstavlja interferenciju pri konverziji energije nuklearnih raspada u svetlost koju emituje bočica sa uzorkom. Gubitak energije u toku njenog prenosa smanjuje intenzitet fotona (scintilacija) i efikasnost detekcije radionuklida u scintilacionom koktelu. Moguće je definisati tri tipa prigušenja - jonizaciono, hemijsko i obojeno (Slika 1.17).

Jonizaciono prigušenje odnosi se na redukciju broja gusto pobuđenih molekula scintilacionog koktela usled njihove interakcije, pa je ono posledica jonizacije generisane od strane nuklearnog zračenja uz redukciju intenziteta fotona. Odgovor scintilatora na interakciju sa česticama jonizujućeg zračenja ne pokazuje linearnu zavisnost od energije predate scintilatoru. Problem je dakle nelinearna veza između intenziteta fluorescentnih emisija i energije koju deponuju naelektrisane čestice, i koja se povećava sa masom jonizujuće čestice i sa linearnim transferom energije. Zapravo, veliki energetska linearni transfer kreira veći broj pobuđenih molekula rastvarača, što povećava verovatnoću interakcija među njima. Pri tome jedan pobuđeni molekul može izgubiti svoju energiju pobude, dok drugi postaje "super-pobuđen" sa velikom verovatnoćom da bude jonizovan. Krajnji ishod opisanog procesa je da oba molekula rastvarača, koja su bila pobuđena pri prolasku jonizujuće čestice, gube svoju energiju pobude i samo je delimično predaju, ili uopšte ne vrše tranfer energije molekulima scintilatora. Zbog ovoga je rezultujući intenzitet fotona smanjen, pa je i odbroj koji se dobija u LS brojaču redukovan. U literaturi je prihvaćena još jedna definicija jonizacionog prigušenja: ono predstavlja redukciju luminoznosti zbog velike gustine pobuđenih molekula, što je uzrokovano velikim linearnim transferom energije molekulima scintilatora. Tako je kod niskoenergetskih beta emitera, poput ^3H , nelinearnost svetlosnog prinosa od deponovane energije više izražena nego kod beta emitera viših energija, jer je energetska linearni transfer u slučaju ^3H veći. Jonizaciono prigušenje je još izraženije u interakcijama α -čestica sa tečnim scintilatorima. Takođe, kod radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom, prateće emisije X-zraka kao posledica preraspodela elektrona u atomskom omotaču mogu generisati Komptonove elektrone i fotojonizaciju, a ti elektroni su niskoenergetski sa relativno visokim energetska linearnim transferom u poređenju sa većinom beta emitera. Jonizaciono prigušenje koriguje se tehnikama koje će biti objašnjene u narednom tekstu, a kod standardizacije radionuklida koji su niskoenergetski β -emiteri prilikom računanja efikasnosti detekcije u CIEMAT/NIST i TDCR procedurama jonizaciono prigušenje mora se uzeti u obzir.

Kako je pokazano u poglavlju 1.1.4, transfer energije odvija se u aromatičnom rastvoru u kom su radioaktivni uzorak i rastvoreni scintilator. Moguće je da prilikom opisanog transfera dođe do hemijskih ili obojenih prigušenja, koja redukuju efikasnost energetskog transfera ili uzrokuju apsorpciju fotona.

Hemijsko prigušenje je najčešće i ima najveći efekat na efikasnost brojanja. Može se čak reći i da je hemijsko prigušenje do izvesnog stepena prisutno u svim LSC uzorcima. Uzrokuju ga razne supstance prisutne u uzorku, tzv. agensi prigušenja. Kod hemijskog prigušenja u toku transfera od rastvarača do rastvorenog scintilatora dešava se delimična apsorpcija energije nuklearnog raspada od strane tih molekula pre konverzije u fotone – jer elektronegativni atomi vezuju π elektrone iz aromatičnih rastvora i time redukuju dostupne π elektrone za efikasan transfer energije. Time je smanjen i rezultujući intenzitet svetlosti koji se detektuje u PMT cevima.

Obojeno prigušenje, s druge strane, predstavlja atenuaciju fotona u procesima apsorpcije ili rasejanja fotona pre njihove detekcije, što opet ima za posledicu redukovan izlazni svetlosni signal u fotomultiplikatorima. Zbog navedenog, detektovani odbroj CPM, a samim tim, i efikasnost detekcije su redukovani. Obojeno prigušenje može se zapaziti jer uzorak nije transparentan i može se relativno lako eliminisati postupcima dekolorizacije uzoraka.

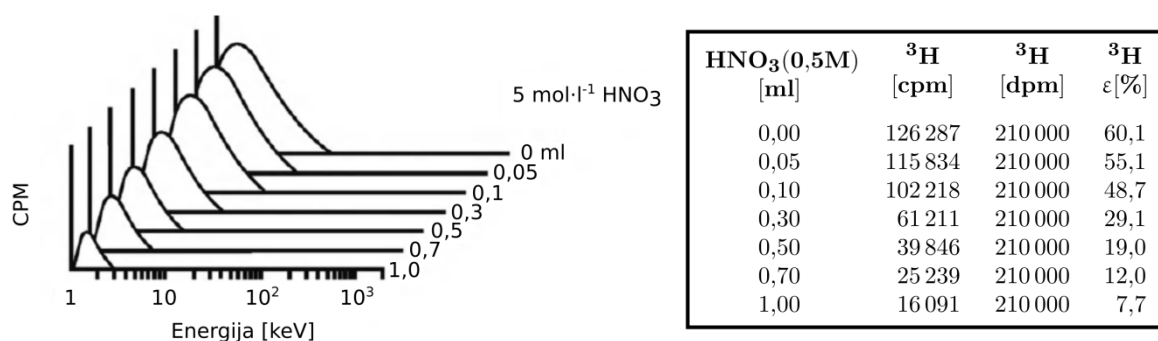
Prilikom merenja neprigušenih uzoraka, efikasnost LSC uređaja za α -čestice je gotovo 100%, dok je za detekciju β -čestica manja, i opada sa smanjenjem energije β -čestica. U cilju određivanja apsolutne aktivnosti uzorka, DPM, neophodno je proveriti nivo prigušenja u uzorku i, ukoliko je potrebno, korigovati izmerenu efikasnost (na osnovu utvrđene kalibracione krive prigušenja). Dakle, potrebno je znati efikasnost detekcije za dati nivo prigušenja, koja zavisi od izmerenog odbroja uzorka, CPM:

$$\varepsilon[\%] = \frac{\text{CPM}}{\text{DPM}} \cdot 100 \quad (1.23)$$

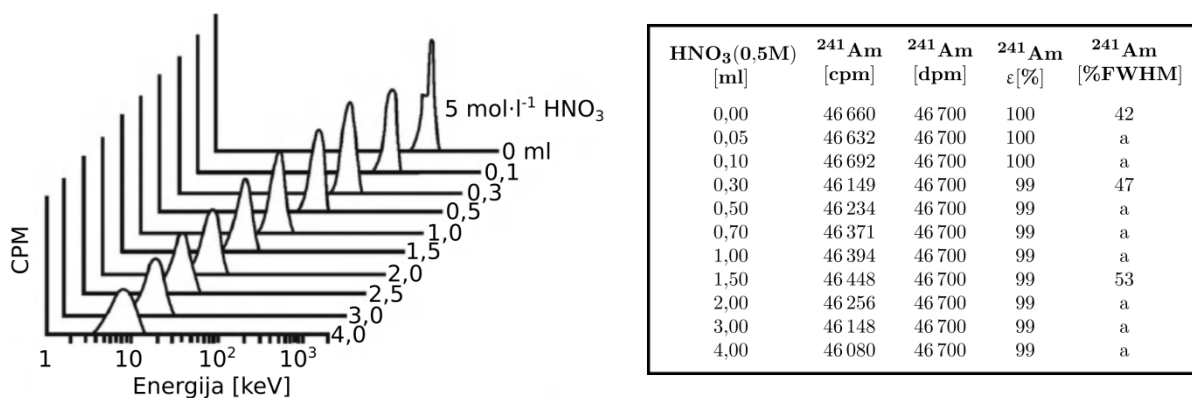
Nivo prigušenja je moguće precizno izmeriti spektralnom analizom visoke rezolucije, s obzirom da je poznato da se prigušenje manifestuje: (1) efektom redukcije CPM odbroja (tj. smanjenjem površine generisanog spektra), (2) pomeranjem maksimuma energetskog spektra ka nižim kanalima energija u višekanalnom analizatoru (*MultiChannel Analyzer*, MCA), budući da se sa višim stepenom prigušenja ukupna energija svih svetlosnih impulsa sve više smanjuje (Slika 1.30a i 1.30b).

U slučaju β -emitera, što su niže energije raspada, veći je efekat prigušenja na efikasnost detekcije (npr. ^{32}P , koji emituje $E_{max} = 1710$ keV, nivo prigušenja je znatno manji u širokom rasponu koncentracija dodatog agensa prigušenja nego kod ^3H kod kojeg je $E_{max} = 18,6$ keV). Na Slici 1.30a prikazani su spektri sedam uzoraka sa jednakom aktivnošću ^3H koji sadrže različitu količinu (0–1 ml) agensa prigušenja (0,5 M HNO_3). Spektar intenziteta prikazan je u logaritamskoj skali (log skala) koja je kalibrisana na ekvivalentne energije reda keV-a. U tabelarnom prikazu pored spektra vidi se uticaj dodatog prigušenja na CPM vrednosti i, samim tim, na opadanje efikasnosti detekcije. Zapaža se da dodavanje male količine agensa hemijskog prigušenja, 1 ml 0,5 M HNO_3 (a to je uzorak koji je najviše

prigušen) izaziva drastično smanjenje površine spektra i izrazito pomeranje ka nižim kanalima. Treba ukazati i na razliku kod ^{14}C izotopa, koji je β -emiter na skoro 10 puta većim energijama ($E_{max} = 156 \text{ keV}$) u odnosu na ^3H ($E_{max} = 18,6 \text{ keV}$): kod radiokarbona prigušenje značajno redukuje maksimalnu energiju, ali ne utiče na CPM i na efikasnost detekcije u istoj meri kao kod ^3H , kod kojeg su drastično izraženi i redukcija CPM i pomeranje energetskog spektra.



(a)



(b)

Slika 1.30 Uticaj prigušenja: (a) na β -emiter (na spektar ^3H) i (b) na α -emiter (na spektar ^{241}Am).

Kod radionuklida, koji su α -emiteri, prigušenje nema velik efekat na efikasnost detekcije, jer se monoenergetski pik samo pomera ka nižim energijama, bez značajnih promena njegove površine (tj. veličine CPM). Na Slici 1.30b prikazani su spektri 11 uzoraka sa jednakom aktivnošću ^{241}Am koji sadrže različitu količinu (0–4 ml) agensa prigušenja (0,5 mol HNO_3). Spektar intenziteta je prikazan u log skali koja je kalibrisana na ekvivalentne energije reda keV-a. U tabelarnom prikazu pored vidi se uticaj dodatog prigušenja na CPM i, samim tim, na opadanje efikasnosti detekcije. Takođe se može primetiti uticaj prigušenja na rezoluciju pika, koja je merena u procentima ukupne širine na polovini maksimuma, FWHM (*full width at half-maximum*): spektar je proširen, tj. rezolucija se smanjuje sa povećanjem nivoa prigušenja, mada to nema poseban značaj na efikasnost detekcije.

Na γ -emitere prigušenje ima sličan efekat kao i na β -emitere, pošto se efekti prigušenja na Komptonove elektrone, generisane u interakcijama γ -zraka u scintilacionom koktelu, slično ispoljavaju.

U slučaju detekcije Čerenkovljevog zračenja, tj. detekcije visokoenergetskih elektrona, moguće je samo obojeno prigušenje. Njegova korekcija je diskutovana i demonstrirana u odeljku 5.6.3. Nema ni hemijskog ni jonizacionog prigušenja (jer se uzorci ne mešaju sa scintilacionim koktelom).

1.2.2.1. Metode korekcija prigušenja u LSC merenjima

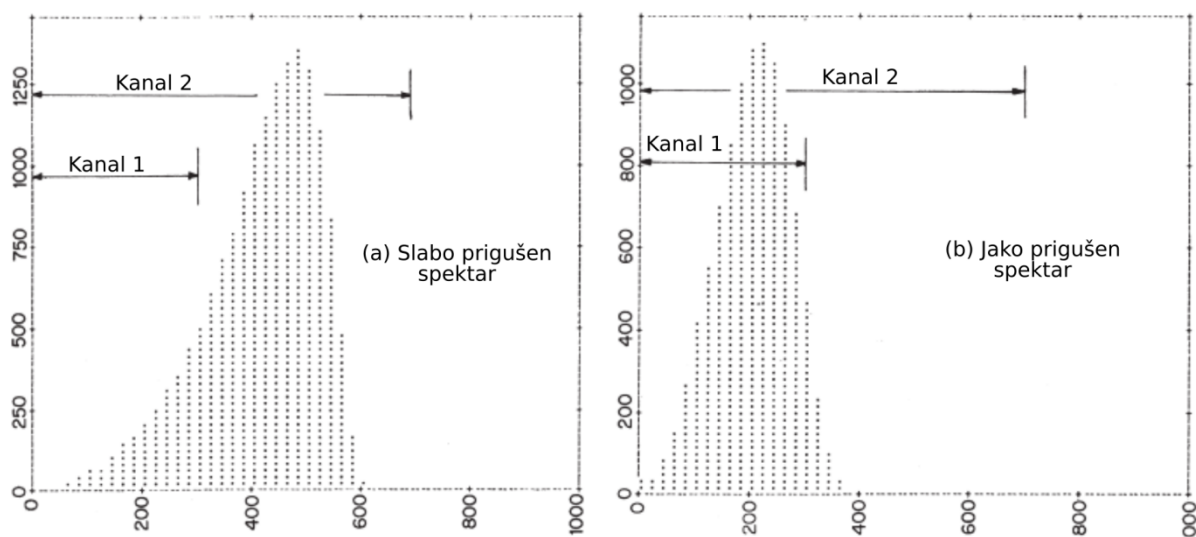
S obzirom da je prigušenje uvek u nekoj meri prisutno u uzorcima, veoma je važno kvantifikovati ga u procesu merenja i adekvatno korigovati. Metode na osnovu kojih možemo konvertovati izmereni CPM u aktivnost uzorka DPM (tj. precizno odrediti efikasnost detekcije) možemo podeliti na: (1) metodu internog standarda, (2) metodu na osnovu karakteristika spektra uzorka, (3) metodu eksternog standarda, i (4) direktnu metodu.

Metoda internog standarda (*Internal Standard*, IS). Ovaj postupak je najstarija metoda korekcije prigušenja. Procedura određivanja efikasnosti ima nekoliko koraka: najpre se izmeri radioaktivnost, tj. CPM uzorka (C_u), zatim se u taj uzorak dodaje radioaktivni interni standard (koji ne izaziva prigušenje) poznate aktivnosti (naravno, standard istog radionuklida koji se i meri), i na kraju se uzorak sa dodatim standardom ponovo izmeri (dobije se odbroj C_{u+i}). Ukoliko je poznata aktivnost dodatog internog standarda D_i , efikasnost detekcije ε i aktivnost uzorka D_u dobijaju se kao:

$$\varepsilon = \frac{C_{u+i} - C_u}{D_i} \Rightarrow D_u = \frac{C_u}{\varepsilon} \quad (1.24)$$

Radi dobre statistike aktivnost dodatog standarda treba da bude značajno veća (barem za faktor 100) od aktivnosti uzorka. Korekcija prigušenja je automatska ukoliko se pretpostavi da su uzorak i standard prigušeni do istog nivoa. Ova procedura, međutim, neće korigovati druge efekte tipa hemiluminescencije i slično. Postupak sa internim standardom primenjuje se često na ekološke uzorke sa niskom aktivnošću, za koje je vreme merenja mnogo veće od vremena merenja aktivnosti tog uzorka sa internim standardom. Opisana metoda je najtačnija i najpreciznija od svih metoda korekcija prigušenja; nedostak ove metode je dugo vreme merenja, te komplikovana procedura koju je potrebno sprovesti za svaki uzorak posebno.

2. Metode na osnovu karakteristika spektra uzorka. U ovoj kategoriji ustanovljeno je nekoliko metoda koje podrazumevaju korekciju prigušenja na osnovu nekih karakteristika spektra uzorka koje mogu poslužiti kao mera prigušenja u uzorku.



Slika 1.31 (a) Slabo prigušeni; (b) jako prigušeni spektri generisani izotopom ^{33}P u zavisnosti od stepena preklapanja prozora merenja (1. prozor: kanali 0–300, 2. prozor: kanali 0–700).

2.a Metoda SCR (*Sample Channels Ratio*) Ova metoda podrazumeva merenje uzorka u dva regiona (tj. dva prozora) definisana donjim (*lower-level*, LL) i gornjim nivoom (*upper-level*, UL) diskriminatora impulsa, kako je prikazano na Slici 1.31.

U prvom prozoru (kanali 0–300) definisan je uzak region merenja koji registruje impulse niskih amplituda. Nivoi diskriminatora drugog regiona (u kanalima 0–700) obuhvataju širu oblast koja registruje većinu impulsa i niskih i visokih magnituda. Odbroji u oba regiona zavisice od nivoa prigušenja u uzorku. Prigušenje redukuje intenzitet svakog impulsa svetlosti, pa će se odbroj pojaviti na nižim energijama. Što je veći stepen prigušenja, dolazi do većeg pomeranja spektra ka nižim kanalima i, samim tim, do porasta odnosa registrovanih impulsa u ova dva regiona, $\text{CPM}_1(\text{UL})/\text{CPM}_2(\text{LL})$. Pripremom i analizom seta uzoraka sa nekim radionuklidom u kojima sukcesivno raste nivo prigušenja, moguće je napraviti kalibracionu krivu prigušenja iz koje je za dati uzorak moguće odrediti efikasnost detekcije na osnovu izmerenog odnosa registrovanih impulsa u dva pomenuta regiona. Pomenute krive prikazane su na Slici 5.14⁴ (odjeljak 5.6.3). SCR tehnika nije korisna za niskoaktivne uzorke ili uzorke sa visokim stepenom prigušenja, jer odbroji u jednom ili čak i u oba prozora mogu biti neznatni, pa odnos $\text{CPM}_1/\text{CPM}_2$ nije indikativan ukoliko se ne meri dovoljno dugo vreme u cilju postizanja zadovoljavajuće statistike.

2.b Kombinovana metoda (*Internal Standard* i *Sample Channels Ratio*, IS-SCR). Ova metoda bi trebalo da ukloni nedostake prethodnih tehnika: (1) pre svega, veliku nesigurnost prilikom merenja niskih aktivnosti u SCR metodi izbegnute su zbog dodate aktivnosti

⁴ U pomenutom odeljku je primenjena nešto izmenjena SCR metoda – naime, na Slici 5.13 može se primetiti da je prvi region merenja izabran tako da obuhvati ceo ^{90}Sr spektar, dok drugi obuhvata visokoenergetski deo spektra. Dalje, indikator prigušenja je definisan kao odnos odbroja u drugom regionu i odbroja u prvom regionu, $\text{CPM}_2/\text{CPM}_1$. U tako definisanim spektralnim regionima, odnos $\text{CPM}_2/\text{CPM}_1$ će opadati sa porastom nivoa prigušenja.

internog standarda; (2) eliminisana je zavisnost pouzdanosti metode od preciznog dodavanja internog standarda u IS tehnici jer su SCR vrednosti one na osnovu kojih se prigušenje koriguje, a ne efikasnost detekcije koja treba da se izračuna nakon dodavanja IS.

2.c Parametri spektra uzorka koji su indikacija nivoa prigušenja. Razvoj višekanalnih analizatora MCA doveo je do razvoja sofisticirane tehnike merenja nivoa prigušenja na svim kanalima simultano preko parametara koji su indikatori prigušenja (*Quench Indicating Parameters*, QIPs). U ove parametre se ubrajaju spektralni indeks uzorka (*Spectral Index of the Sample*, SIS), parametar spektralnog prigušenja izotopa (*Spectral Quench Parameter of the Isotope*, SQP(I)), asimetrični parametar prigušenja izotopa (*Asymmetric Quench Parameter of the Isotope*, AQP(I)).

Fotoni generišu impulse koji se linearno pojačavaju, digitalizuju i čuvaju u MCA, stvarajući spektar uzorka kalibrisan na oblast 0–2000 keV. SIS parametar je mera srednje vrednosti visine impulsa ili težište spektra, odnosno, predstavlja meru prvog snimljenog spektra impulsa proporcionalnog srednjoj energiji β -spektra:

$$SIS = K \frac{\sum_{X=D}^G X \cdot n(x)}{\sum_{X=D}^G n(x)} \quad (1.25)$$

gde je:

X – broj kanala višekanalnog analizatora;

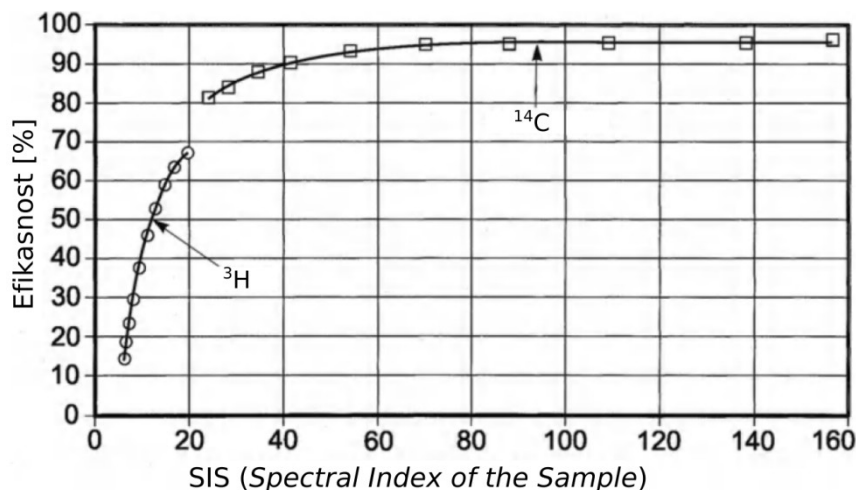
$n(x)$ – odbroj u kanalu X ;

D i G – donja i gornja granica spektra, respektivno;

K – faktor koji fiksira SIS parametar neprigušenog ^3H i ^{14}C na 18,6 i 156 keV, respektivno, što odgovara maksimalnim energijama emitovanih elektrona ovih izotopa.

Dakle, SIS ukazuje na krajnju ili maksimalnu energiju spektra uzorka, kao i magnitudu i oblik spektra. SIS je bezdimenzioni parametar (uvek > 1) i smanjuje se sa porastom prigušenja u datom radionuklidu, a na datom nivou prigušenja β -emiteri viših E_{max} generisaće više SIS vrednosti.

Metoda određivanja prigušenja na osnovu karakteristika spektra zavisi od odbroja, tj. što su veći odbroji, tačnije je merenje SIS parametra. Zbog toga je ova metoda pogodna za kvantifikaciju srednjo- i visokoenergetskih radionuklida (dakle, pogodnija je za ^{14}C nego za ^3H) i kada su odbroji daleko iznad odbroja koji potiču od pozadinskog zračenja (≈ 1000 CPM). S druge strane, QIP parametri dobijeni na osnovu metoda eksternih standarda imaju odličnu primenu i kod nisko- i kod visokoaktivnih uzoraka. Opisana metoda je korisna u slučaju kada je nemoguće primeniti korekciju na osnovu eksternih standarda (npr. kod obojenog prigušenja u Čerenkovljevim brojačima) ili u analizi smeše dva radionuklida β -emitera.



Slika 1.32 Kalibracione krive prigušenja za ³H i ¹⁴C merenja na osnovu SIS-parametra pomoću seta od 10 prigušenih standarda.

Primer metode korekcije prigušenja na osnovu karakteristika spektra uzorka prikazan je na Slici 1.32. Set uzoraka sa istom koncentracijom aktivnosti ³H, odnosno, ¹⁴C, ali sa rastućim nivoom prigušenja, meren je tako da su za svaki uzorak dobijeni odbroj CPM i vrednost SIS parametra. Za svaki uzorak je zatim izračunata efikasnost detekcije, te je njena zavisnost od SIS vrednosti prikazana na pomenutom grafiku za ³H, odnosno ¹⁴C merenja. Nadalje se kriva koristi prilikom merenja uzorka: na osnovu izmerene SIS vrednosti uzorka, dobija se efikasnost detekcije tog uzorka, što dalje omogućuje precizno računanje aktivnosti uzorka, tj. DPM vrednosti. Iz prikazanih krivih sa Slike 1.32 može se zaključiti sledeće: za ¹⁴C, koji emituje više energije od ³H, prigušenje ima značajan efekat na maksimalnu energiju, tj. ivicu spektra, jer vrednost SIS parametra opada sa 156 do 25, dok se efikasnost brojanja samo neznatno smanjuje (sa 95% na 83%). Što se tiče korekcije prigušenja za ³H, i ivica spektra i efikasnost detekcije se dramatično smanjuju sa porastom prigušenja, pa je dobijena kriva dosta strma. Zbog ovoga, računata vrednost DPM može imati značajnu mernu nesigurnost ukoliko se ne dobiju precizne SIS vrednosti. Što je veći odbroj, tačnije je merenje SIS vrednosti. Svi pomenuti argumenti zaista potvrđuju da je prezentovana metoda osetljivija što su veće emitovane energije, dakle pogodnija je za merenja ¹⁴C nego za merenja ³H.

Parametar spektralnog prigušenja izotopa (SQP(I)) takođe predstavlja srednju visinu impulsa spektra izotopa, slično kao SIS. Vrednost SIS je vrednost težišta spektra koji je prikazan na linearnoj skali intenziteta (tj. visina impulsa). S druge strane, SQP(I) predstavlja težište spektra prikazanog na logaritamskoj skali prema jednačini koja je analogna izrazu (1.25):

$$SQP(I) = K \frac{\sum_{i=D}^G i \cdot N_i}{\sum_{i=D}^G N_i} \quad (1.26)$$

gde je:

- i – broj kanala višekanalnog analizatora;
- N_i – odbroj u i -tom kanalu;
- L i U – donja i gornja granica spektra, respektivno;

Prednosti i nedostaci SQP(I) metode su isti kao i za prethodnu metodu merenja SIS parametra.

Asimetrični parameter prigušenja izotopa (AQP(I)) predstavlja unapređenu SQP(I) metodu koja je pogodna i za korekciju niskoenergetskih spektara poput ^3H . SQP(I) predstavlja broj kanala MCA na sredini spektra izotopa. U prisustvu prigušenja, pomeranje po kanalima MCA je ograničeno u spektru ^3H zbog malog energetskog opsega emitovanih elektrona. Međutim, AQP(I) koristi dva višekanalna analizatora, MCA1 i MCA2 u kojima se generišu spektri uzorka. MCA1 sadrži spektar koincidentnih događaja detektovanih u dve PMT cevi. MCA2 sadrži beta spektar događaja iz samo jednog MCA, pri čemu su događaji ispod kanala 150 odbijeni. Vrednost AQP(I) je odnos odbroja iz dva MCA, odnos odbroja MCA1/MCA2. Kako je spektar MCA1 uvek veći od spektra u MCA2, uvek je vrednost AQP(I) > 1 i ona opada kako stepen prigušenja raste. Prednost ove metode je što AQP(I) kao QIP ima širok opseg vrednosti pri širokom domenu stepena prigušenja, što obezbeđuje tačnije definisanje efikasnosti detekcije.

3. Metoda eksternog standarda. Ova metoda je vrlo popularna tehnika korekcije prigušenja u LSC uzorcima. U njoj se koristi eksterni izvor γ -zračenja koji generiše Komptonov spektar u scintilacionom koktelu, što olakšava merenje nivoa prigušenja u uzorku, jer spektar uzorka i spektar Komptonovih elektrona eksternog standarda treba da pokažu isti nivo prigušenja. Naime, eksterno γ -zračenje u interakcijama sa smešom scintilator+uzorak interaguje putem Komptonovog efekta, tj. izaziva sekundarnu emisiju Komptonovih elektrona. Ovi nadalje indukuju scintilacije u molekulima scintilatora u koktelu poput β -čestica i generišu širok karakterističan spektar energija Komptonovih elektrona. Taj spektar je uvek isti za sve neprigušene uzorke, međutim, ukoliko postoji prigušenje, ono će uticati na oblik Komptonovog spektra intenziteta scintilacionih fotona. Ovaj spektar će stvoriti QIP koji je indikacija nivoa prigušenja u homogenim uzorcima pomešanim sa koktelom. Uzorak sa scintilacionim koktelom prvo se meri u odsustvu, a zatim u prisustvu eksternog γ -izvora, koji je smešten u brojaču u blizini bočica koje je potrebno izmeriti. Odbroj koji potiče od radioaktivnosti uzorka se oduzima, pri čemu ostaje samo odbroj Komptonovih elektrona. Da bi se utvrdio nivo prigušenja Komptonovih elektrona, teorijska raspodela energija Komptonovih elektrona poredi se sa izmerenim spektrom.

Naravno, potrebno je pripremiti i izmeriti set standarda određenog radionuklida sa različitim (rastućim) nivoima prigušenja, na osnovu kojih je moguće izvesti korekcionu krivu prigušenja zavisnosti efikasnosti detekcije od QIP-a koji je generisan eksternim γ -izvorom. Instrument dakle meri odbroj u nekom uzorku, zatim pomoću eksternog γ -izvora meri QIP tog uzorka, preko čije vrednosti pomoću krive prigušenja automatski određuje efikasnost detekcije radionuklida u uzorku. Kalibracione bočice moraju sadržati visoku aktivnost radionuklida niskoenergetskih β -emitera, u slučaju ^3H zahteva se aktivnost od 200 000 dpm, odnosno 100 000 dpm za aktivnost ^{14}C . Korekcione krive prigušenja smeštaju se u memoriju instrumenta, i uglavnom su najpogodnije krive sa QIP određenim pomoću eksternih standarda jer ne zavise od aktivnosti merenih uzoraka i njihova upotreba je ograničena na uzorke čije su aktivnosti veće od neaktivnog uzorka (> 1000 CPM).

Neki od eksternih standarda koji služe kao γ -izvori u LSA su: ^{133}Ba ($T_{1/2} = 10,6$ god.), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ god.), ^{152}Eu ($T_{1/2} = 13,2$ god.), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1559$ god.), ^{241}Am ($T_{1/2} = 432$ god.). Primeri QIP-a koji se mere pomoću eksternih standarda ^{133}Ba , ^{137}Cs ($^{137\text{m}}\text{Ba}$), i ^{152}Eu su: transformisani spektralni indeks eksternog standarda (*Transformed Spectral Index of the External standard*, tSIE), Horokov broj $H\#$, spektralni parametar prigušenja eksternog standarda (*Spectral Quench Parameter of the External standard*, SQP(E)), relativna visina impulsa (*Relative Pulse Height*, RPH) i eksterni standardni impuls (*External Standard Pulse*, ESP). Prva grupa metoda definiše QIP na osnovu specifičnih karakteristika spektra eksternog standarda, npr. pomeranja impulsa srednjeg intenziteta, odnosno srednje visine Komptonovog spektra eksternog standarda (ESP i RPH tehnike), pomeranja kanala na kom se očitava intenzitet fotona sa E_{max} , tj. pomeranja Komptonove ivice ($H\#$) ili krajnjeg kanala spektra eksternog standarda (SQP(E)). U drugu grupu spada tSIE, koji podrazumeva transformaciju generisanog spektra eksternog standarda, a tSIE se definiše na osnovu svojstava tako dobijene spektralne distribucije (spektralnog pika, pravca tangenti u određenim tačkama ili maksimalne visine impulsa koji određuju težište spektra) i promena koje nastaju u prisustvu agensa prigušenja u uzorku.

Najstarija tehnika primenjivana na sve eksterne standarde je odnos kanala eksternog standarda (*External Standard Channels Ratio*, ESCR), i slična je prethodno opisanoj SCR tehnici. Osnovna je razlika što se kod ESCR određuje nivo prigušenja korišćenjem odnosa odbroja u kanalima u Komptonovom spektru interakcija eksternog standarda sa scintilacionim koktelom u uzorku, a ne odnosa odbroja u kanalima u spektru uzorka kao kod SCR. Postupak dobijanja ESCR korekzione krive prigušenja je sledeći: standardi sa različitim koncentracijama dodatog prigušivača se izmere u prethodno određenom prozoru i odrede se efikasnosti detekcije, zatim se vrši merenje uzoraka izloženih eksternom izvoru γ -zračenja u dva predodređena prozora. Ukupan odbroj u ovim prozorima koji potiče od eksternog izvora dobija se oduzimanjem odbroja koji potiču od uzorka, pa se dobija ESCR spektar eksternog izvora u dva prozora koji je funkcija efikasnosti detekcije. Prednost ove tehnike je njena uspešna primena i na niskoaktivne standarde bez narušavanja statističke tačnosti (pošto se razmatraju odbroji eksternog standarda), što nije bilo moguće u SCR tehnici. Nedostaci su zavisnost korekzione krive od zapremine uzorka, i velika razlika u dobijenim rezultatima ukoliko je prisutno obojeno ili hemijsko prigušenje. ESCR tehnika i dalje se koristi u instrumentima starijih generacija.

Uopšte gledano, prednost tehnika eksternih u odnosu na interne standarde su brzina određivanja nivoa prigušenja i činjenica da metode ne menjaju strukturu uzorka. Ovde će biti detaljno predstavljen SQP(E) parametar, kao predstavnik metoda na osnovu karakteristika spektra eksternog standarda, i tSIE, koji je indikator svojstava spektralne distribucije.

3.a Spektralni parametar prigušenja eksternog standarda, SQP(E). Ovaj parametar meri se pomoću ^{226}Ra ili ^{152}Eu kao eksternog izvora (u LKB i Wallac instrumentima), i vrlo je česta metoda korekcije prigušenja. SQP(E) predstavlja odnos centra mase izmerenog spektra i neprigušenog teorijskog spektra. MCA sa 1024 logaritamska kanala određuju poziciju 99% kraja spektra eksternog izvora u cilju definisanja SQP(E). U slučaju spektrometara sa logaritamskim pojačavačima, kraj Komptonovog spektra je dobro definisan.

Izvor γ -zračenja postavlja se ispod uzorka pomešanog sa scintilacionim koktelom, pri čemu SQP(E) predstavlja najviši kanal (kraj spektra) koji obuhvata 99% svih odbroja spektra eksternog izvora. Preostao 1% odbroja na kraju spektra je isključen.

SQP(E) neprigušenog uzorka definiše se kao

$$\text{SQP}(E) = P - 400 \quad (1.27)$$

i odgovara i -toj vrednosti jednačine:

$$\sum_{j=1}^n N_j \geq (1-r) \sum_{j=400}^n N_j > \sum_{j=i+1}^n N_j \quad (1.28)$$

gde su:

N_j – ukupni odbroj eksternog izvora na kanalu j ;

$r = 0,995$;

$n = 1024$ – ukupan broj kanala;

$\sum_{j=400}^n N_j = N_{tot}$ – ukupan odbroj ili površina u oblasti spektra iznad 400-og kanala, koji potiču od eksternog standarda.

Prema izrazu (1.28), deo spektra koji podrazumeva kanale 0–400 je isključen, s obzirom da tu upadaju događaji energije 0–20 keV i obično su posledica "efekta zidova" koji je opisan u odeljku 1.2.6. Vrednosti P i N_i dobijaju se u izrazima:

$$P = i + \frac{1}{N_i} \left[\sum_{j=1}^n N_j - (1-r)N_{tot} \right] \quad (1.29)$$

gde je:

$$N_i = \frac{1}{3} \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} N_j \right] \quad (1.30)$$

Potrebno je pripremiti i izmeriti set standarda sa podjednakom aktivnošću radionuklida, a sa rastućim nivoima prigušenja. Odbroji standarda i SQP(E) svakog standarda mere se tehnikama LSA, tako se dobija korekciona kriva prigušenja zavisnosti efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra. Ova kriva omogućuje da se uzorak nepoznate aktivnosti analizira pomoću LSA, pri čemu instrument meri i SQP(E), na osnovu čega se može utvrditi sa kolikom efikasnošću je uzorak meren. U odeljku 2.1.6. na Slici 2.14 prikazano je kako je definisan SQP(E) na tečnom scintilacionom brojaču Quantulus, koji prikazuje spektar uzorka u logaritamskoj skali 1024 kanala. Krajnja tačka spektra je dobro definisana, a kanal koji obuhvata 99% svih odbroja koji čine spektar eksternog izvora predstavlja SQP(E) parametar. Primer primene SQP(E) parametra u slučaju korekcije prigušenja pri merenju sadržaja tricijuma dat je u odeljku 4.2.3. na Slici 4.17.

3.b. Transformisani spektralni indeks eksternog standarda, tSIE. Prvi QIP koji je bio ustanovljen u ovoj grupi metoda korekcije prigušenja je SIE parametar, definisan kao:

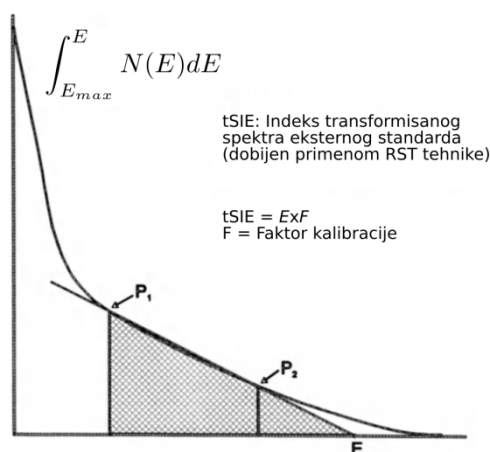
$$SIE = k \frac{\sum_{X=D}^G X \cdot n(x)}{\sum_{X=D}^G n(x)} \quad (1.31)$$

gde je:

k –faktor koji obezbeđuje maksimalnu vrednost SIE vrednost za neprigušeni standard.

Odmah se može primetiti analogija sa izrazom (1.25) za SIS parametar, jer su i veličine koje figurišu u SIS i SIE izrazu isto definisane. Donja granica D je postavljena dovoljno iznad nule kako bi se eliminisale promene u niskoenergetskim događajima koji su indukovani “efektom zidova”. SIE vrednost je bezdimenzioni broj >1 , i smanjuje se sa porastom nivoa prigušenja u uzorku. Razlika SIS i SIE parametra je da je SIE karakteristika spektra tj. težište spektra eksternog standarda, dok SIS karakteriše težište spektra merenog uzorka. SIE kvantitativno određuje promene u distribuciji spektra eksternog standarda, odnosno, promene njegovog težišta, koje su posledica prisustva prigušenja u uzorku. Prigušenje menja pik spektra, nagib na određenim tačkama spektra, maksimalni intenzitet (maksimalnu visinu impulsa), koji u konačnici određuju i težište spektra. Na Slici 1.37b ilustrovana je primena SIE parametra u određivanju efikasnosti detekcije, pri čemu se mogu zapaziti različite vrednosti efikasnosti koje se dobijaju u prisustvu hemijskog i obojenog prigušenja, što će biti diskutovano u odeljku 1.2.2.2.

Poboljšanje opisane metode je merenje tSIE parametra pomoću eksternog standarda ^{133}Ba . Nakon što se dobije Komptonov spektar ovog eksternog standarda u MCA i odredi vrednost SIE parametra, izvrši se transformacija spektra tehnikom povratne spektralne transformacije (*Reverse Spectral Transform, RST*) kako bi se dobio tSIE parametar prikazan na Slici 1.33. Iz transformisanog spektra, energetska granica određuje se na osnovu dve tačke iz spektra (P_1 i P_2 na Slici 1.33) uz pomoć kojih se dobijena prava ekstrapolira do energetske ose.



Slika 1.33 Transformacija spektra eksternog standarda ^{133}Ba . Parametar tSIE dobija se ekstrapolacijom vrednosti E pomnoženom sa kalibracionim faktorom F kako bi se dobio QIP u opsegu 1–1000. Vrednost 1000 odgovara neprigušenom ^{14}C standardu.

Pojednostavljen matematički izraz reverznog spektralnog transformata je:

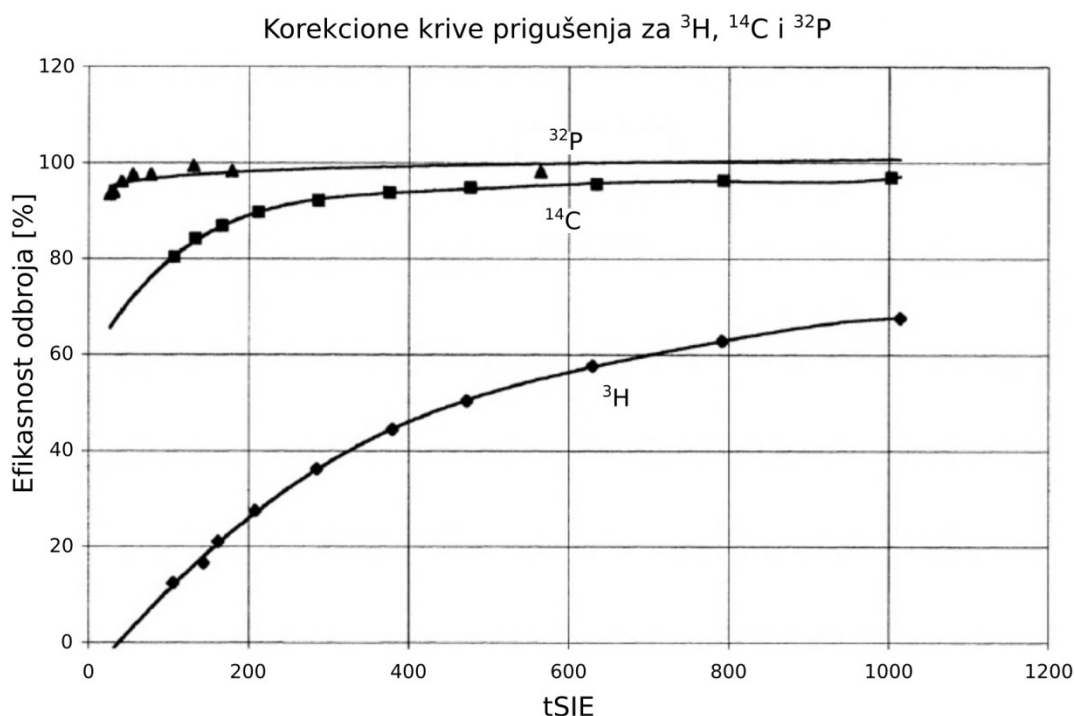
$$\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}} N(\hat{E})d\hat{E} = \left(\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_2} N(\hat{E})d\hat{E} - \int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_1} N(\hat{E})d\hat{E} \right) \times \frac{\hat{E} - tSIE}{\hat{E}_2 - \hat{E}_1} \quad (1.32)$$

gde je \hat{E} transformisana energija, a tSIE se računa kao jedan od parametara RST funkcije kao:

$$tSIE = \hat{E} - (\hat{E}_2 - \hat{E}_1) \frac{\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}} N(\hat{E})d\hat{E}}{\int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_2} N(\hat{E})d\hat{E} - \int_{\hat{E}_{max}}^{\hat{E}_1} N(\hat{E})d\hat{E}} \quad (1.33)$$

Konačna tSIE vrednost (ekstrapolirana granica spektra pomnožena kalibracionim faktorom) računa se na osnovu vrednosti za neprigušeni ^{14}C standard kojem je dodeljeno tSIE=1000, što se koristi za kalibraciju i normalizaciju instrumenta.

Prednosti upotrebe tSIE umesto nekog QIP-a koji je zasnovan na karakteristikama spektra uzorka (SIS parametra, na primer), mogu se uočiti na Slici 1.34, gde su prikazane korekzione krive prigušenja za tri radionuklida. Na Slici 1.34 vidi se vrlo velik dinamički opseg tSIE: od 1000 za neprigušeni standard do manje od 100 za uzorke sa visokim stepenom prigušenja. U literaturi je zabeleženo da tSIE daje reproducibilne vrednosti čak i pri izrazito visokim nivoima prigušenja u uzorcima. Takođe se zapaža da su na određenom stepenu prigušenja, efikasnosti detekcije ova tri β -emitera više što je veća energija raspada, odnosno njihovih emitovanih elektrona, i da prigušenje manje utiče na efikasnost detekcije radionuklida koji emituju β -čestice više energija. Pri ovome treba imati u vidu da je tSIE, kao i svi ostali indikatori prigušenja eksternih standarda, nezavisan od ispitivanog radionuklida, jer su funkcija kvaliteta ili nivoa prigušenja u koktelu. Druga prednost svih metoda sa eksternim standardom u odnosu na metode na osnovu karakteristika spektra uzorka jeste to što dobijeni QIP u spektru eksternog standarda ne zavisi od odbroja uzorka. Dakle, moguće je odrediti prigušenje uzoraka niskih aktivnosti bliskih neaktivnom uzorku, s obzirom da se QIP određuje na osnovu odbroja generisanih u koktelu od strane Komptonovih elektrona koji su nastali u interakcijama gama zraka eksternog standarda u uzorku. Jedini, ali ne i veoma važan nedostatak svih metoda jeste to što se prvo mora meriti uzorak sam, pa onda u prisustvu dovedenog eksternog standarda, što produžava vreme merenja do nekoliko minuta.



Slika 1.34 Korekcione krive prigušenja za ^3H ($E_{max} = 18,6 \text{ keV}$), ^{14}C ($E_{max} = 156 \text{ keV}$) i ^{32}P ($E_{max} = 1710 \text{ keV}$) na osnovu tSIE parametra koji je indikator prigušenja u spektru eksternog standarda.

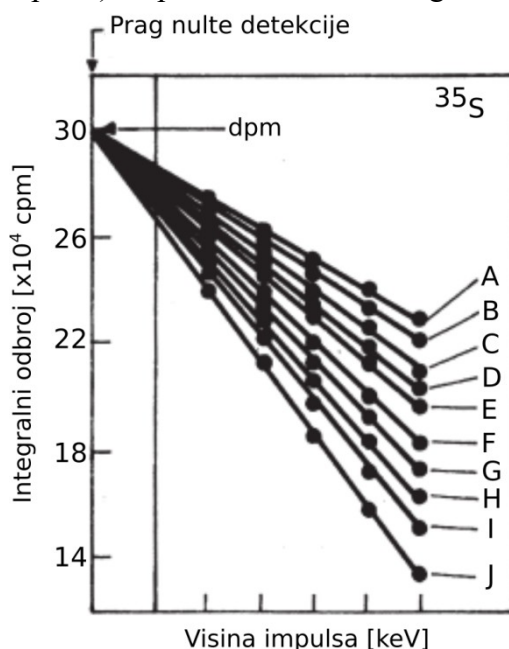
4. Direktna DPM metoda. Ove metode podrazumevaju LSA merenja apsolutne aktivnosti radionuklida (DPM), posebno β -emitera, pri raznim nivoima prigušenja bez upotrebe kalibracionih krivih prigušenja. Ovde će biti iznete tri tehnike direktnog merenja aktivnosti.

4.a Konvencionalni integralni metod detekcije (Conventional Integral Counting Method, CICM). Konvencionalna metoda podrazumeva ekstrapolaciju integralne krive odbroja do nultog prednaponskog diskriminatora radi utvrđivanja apsolutne aktivnosti (DPM) α - i β - emitera, i to bez interferencija γ -emisija. S obzirom na to da je efikasnost LSA za α -emitere približno 100%, ova metoda je našla primenu kod preciznog merenja aktivnosti radionuklida koji su β - ili β - γ -emiteri (efikasno se primenjuje i na emitere β -čestica sa $E_{max} > 200 \text{ keV}$ bez obzira na nivo prigušenja, u koje spadaju izotopi: ^{147}Pm , ^{45}Ca , ^{99}Tc , ^{36}Cl , ^{204}Tl , ^{89}Sr , ^{90}Sr (^{90}Y), ^{91}Y , ^{32}P , ^{131}I , ^{85}Kr , $^{131\text{m}}\text{Xe}$, ^{60}Co , i ^{226}Ra iz kojeg se izdvaja ^{222}Rn). Tehnika zahteva tri impulsa diskriminatora (AA', B i C): AA' je postavljen iznad nivoa šuma kako bi odbijao njegove impulse, C (gornja granica) je isključen da bi se beležili odbroji iznad nivoa B, koji variramo u opsegu 10–30 V u koracima od po 5 V. Za svaki podešen nivo B, registruju se odbroji generisani u scintilacionom koktelu od strane β -emitera u uzorku. U slučaju najnižeg nivoa B, dobijaju se najveći odbroji, koji se sa svakim novim povećanjem diskriminatora B za 5 V smanjuju, jer se sve manje odbroja registruje. Zavisnost odbroja na logaritamskoj skali od postavljene prednaponske vrednosti diskriminatora B u voltima (na linearnoj skali) biće linearna sa negativnim nagibom, i zatim se može ekstrapolirati do nulte vrednosti prednapona. U ovoj tački (0 V) ekstrapolirana vrednost CPM

predstavlja brzinu dezintegracija (DPM), odn. aktivnost uzorka. Korekcije na prigušenje u uzorku nisu potrebne, jer nivo prigušenja u uzorku utiče samo na nagib integralne krive, ne i na ekstrapoliranu vrednost u nultom prednaponskom diskriminatoru koja je ista na svim nivoima prigušenja (i za koju je statistička devijacija < 2%).

4.b Modifikovani integralni metod detekcije (*Modified Integral Counting Method, MICM*). Konvencionalna tehnika CICM je modifikovana 1994. godine, kako bi se omogućilo merenje apsolutne aktivnosti i niskoenergetskih β -emitera kao što su ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca , a zatim i ^{222}Rn i njegovih potomaka koji su α - i β -emiteri. Potrebno je ekstrapolirati integralnu krivu ne do nulte visine impulsa kao u CICM metodi, već do nultog praga detekcije tečnog scintilacionog spektrometra, koji se odnosi na prosečnu energiju neophodnu za produkciju merljivog impulsa, što je predstavljeno na primeru na Slici 1.35. A, B, C,... su uzorci ^{35}S sa rastućim nivoom prigušenja. Ekstrapolacijom samo do 0 V dobija se vrednost nešto niža od prave aktivnosti (DPM) radionuklida, dok ekstrapolacija integralne krive odbroja do nultog praga detekcije vodi do prave aktivnosti uzorka.

Procedura je sledeća: prvo je potrebno odrediti nulti prag detekcije LSA uređaja koji se koristi u analizi (preko neprigušenog standarda ispitivanog radionuklida prema integralnoj metodi CICM). Dalje, zavisnost izmerenih integralnih odbroja standarda radionuklida grafički se prikazuje za nekoliko vrednosti energija (visina impulsa) i kriva se zatim ekstrapolira do odbroja koji je ekvivalent aktivnosti tog standarda. Energija koja odgovara tom odbroju predstavlja nulti prag detekcije instrumenta u keV-ima. U literaturi se može naći da ovaj prag varira od 2,4–3,5 ($\pm 0,2$) keV-a, u zavisnosti od instrumenta. Drugi korak nakon određivanja praga je određivanje apsolutne aktivnosti uzorka ekstrapolacijom integralnog spektra intenziteta (visina impulsa) do prethodno definisanog nultog praga detekcije.

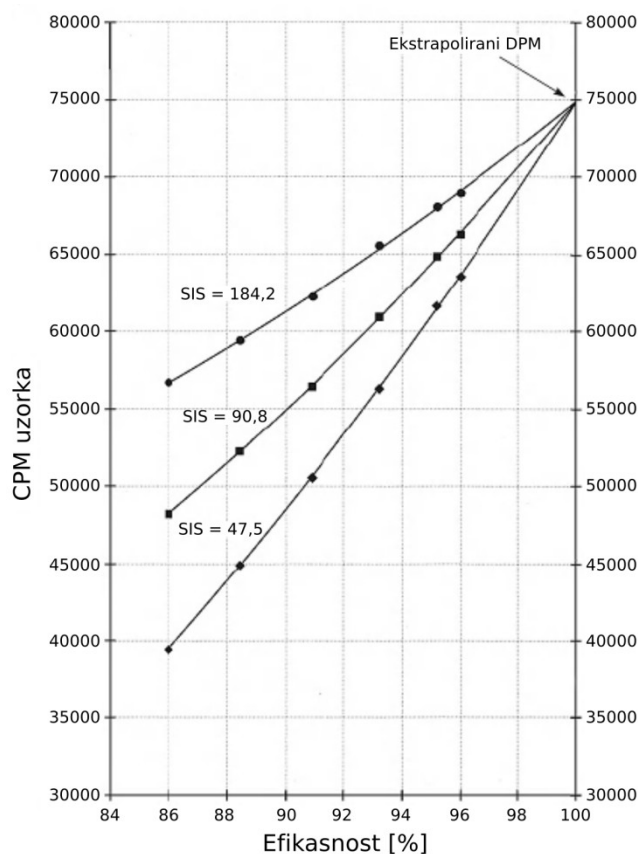


Slika 1.35 Ekstrapolacija integralnih odbroja prigušenog ^{35}S do nultog praga detekcije radi određivanja aktivnosti tog radionuklida (DPM devijacija je < 1%).

4.c. Indikator efikasnosti (*Efficiency Tracing, ET*) sa izotopom ^{14}C . Ova ekstrapolaciona metoda omogućuje merenje apsolutne aktivnosti svih β -emitera i β - γ -emitera izuzev ^3H : ^{14}C , ^{35}S , ^{32}P , ^{36}Cl , ^{46}Sc , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{86}Rb , ^{90}Sr (^{90}Y), ^{134}Cs , ^{131}I i ^{147}Pm , nezavisno od njihovog nivoa prigušenja.

Procedura obuhvata sledeće korake: meri se neprigušeni standard ^{14}C i beleže odbroji u šest različitih ispitivanih regiona (ROI, *Region Of Interest*), koji su definisani donjim diskriminatorima podešenim na 0, 2, 4, 6, 8, i 10 keV-a, dok je gornji diskriminator uvek postavljen na gornjoj granici generisanog spektra. U ovih šest prozora izračuna se efikasnost detekcije neprigušenog standarda ^{14}C . Dalje se meri uzorak nepoznate aktivnosti, i prikazuje grafik njegovih šest CPM vrednosti u pomenutim prozorima u zavisnosti od efikasnosti detekcije neprigušenog ^{14}C standarda. Nadalje se dobijena kriva ekstrapolira do 100% efikasnosti detekcije, tako da je CPM nepoznatog uzorka jednak njegovoj aktivnosti, DPM. Ekstrapolacioni fit treba da bude koliko je više moguće usklađen sa dobijenim podacima, tako da se u praksi dobijaju linearni ili polinomni fitovi. Pri niskim nivoima prigušenja podaci se uglavnom pokoravaju linearnoj funkciji, dok se pri višim nivoima prigušenja dobijaju i krive (najčešće kvadratne funkcije) kao što je prikazano na Slici 1.36. Na nagib ekstrapolacione krive utiču zapreminski odnos uzorak-koktel, hemijski sastav koktela, količina i vrsta agensa prigušenja prisutnog u uzorku, veličina i materijal od kojeg je napravljena merna bočica. U slučaju izrazito visokih prigušenja (SIS<70), moguća je velika merna nesigurnost u određivanju DPM vrednosti.

ET-DPM tehniku je moguće primeniti i u slučaju prisustva nekoliko β -emitera ili α/β -emitera u uzorku (pri čemu se dobija ukupna DPM vrednost smeše, a ne aktivnosti pojedinih radionuklida). Razlog neprimenjivosti ove metode na merenje aktivnosti ^3H je konkavna kriva koja daje netačne rezultate pri ekstrapolaciji do 100% efikasnosti. Metoda je korisna pri merenju aktivnosti kratkoživućih radionuklida za koje ne postoje komercijalni standardi sledivi do NIST-a.



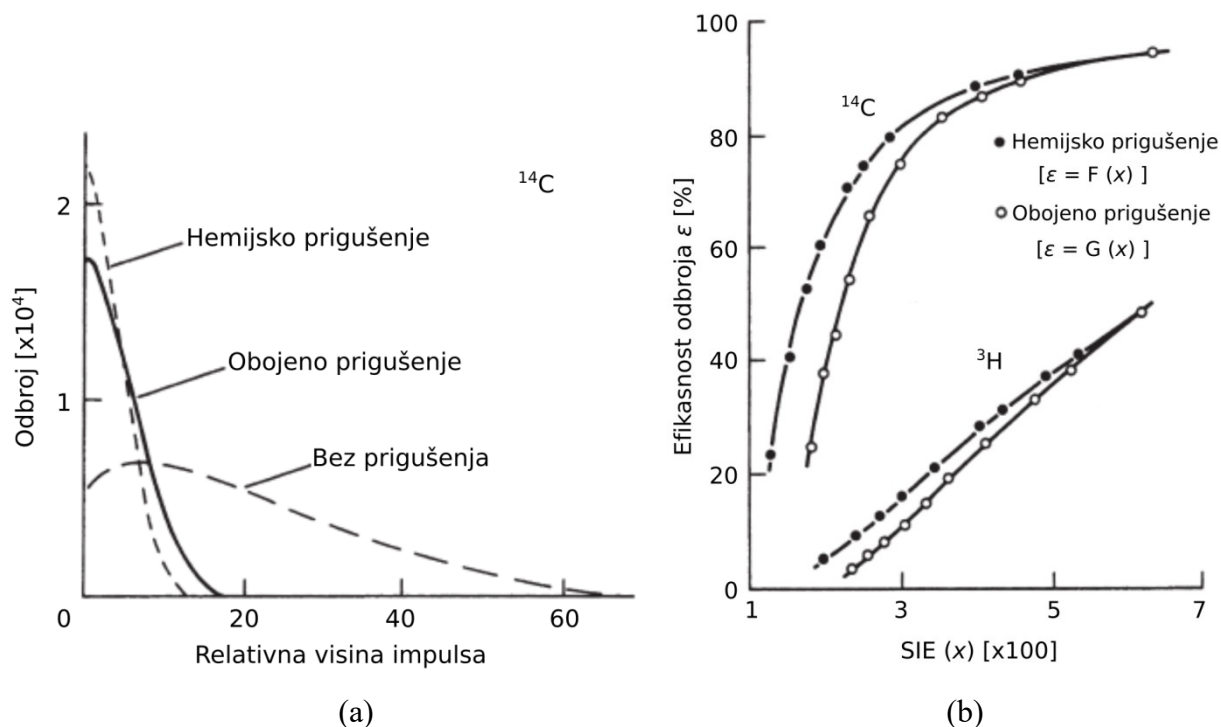
Slika 1.36 Krive ET procedure kojima se određuje aktivnost tri uzorka ^{35}S koja imaju tri različita nivoa prigušenja. Nivo prigušenja u uzorcima je takođe bio određen SIS parametrom, te se vidi da gornja kriva prikazuje najmanje prigušen uzorak. Jasno je da je za različite nivoe prigušenja dobijena ista aktivnost, što dokazuje valjanost metode i njenu nezavisnost od nivoa prigušenja.

Prednost ET-DPM metode je u tome što nije potrebno meriti standarde različitih nivoa prigušenja kako bi se kreirala korekciona kriva prigušenja, i neke generacije LS brojača imaju ugrađenu opciju automatskog merenja aktivnosti preko ET-DPM tehnike primenjive na β -emitere sa energijom $E_{max} > 70$ keV-a. Dakle, moguće je nakon merenja uzorka direktno dobiti DPM vrednost izborom unapred isprogramiranog ET-DPM načina detekcije. Standard i nepoznati uzorak moraju biti pripremljeni u istom zapreminskom odnosu koktel-uzorak i sa istim scintilacionim koktelom. Međutim, ovaj mod brojanja ne obezbeđuje podatke niti krivu na osnovu koje je dobijen rezultat DPM za mereni uzorak, te korisnik ne može izvršiti proveru dobijene aktivnosti; laboratorije treba da razviju svoje korekzione krive prigušenja za merenje radionuklida od interesa na osnovu merenja QIP-a koji je dostupan na instrumentu.

1.2.2.2. Korekcija u slučaju kombinacije obojenog i hemijskog prigušenja

Korekzione krive hemijskog i obojenog prigušenja ispoljavaju sve veće razlike pri: (1) sve višem nivou prigušenja prisutnih u uzorku, i (2) sve nižim energijama β -emitera, poput ^3H i ^{14}C , pošto su u pitanju različiti mehanizmi koji izazivaju prigušenje. Hemijsko prigušenje sprečava transfer od molekula rastvarača do rastvorenih scintilatora, a obojeno

prigušenje apsorbuje fotone emitovane iz koktela, Slika 1.37a. Ove razlike su istovetne bez obzira na QIP parametar kojim se prigušenje kvantifikuje.



Slika 1.37 (a) Spektralna raspodela LSC uzoraka identičnih ^{14}C aktivnosti prigušenih agensima hemijskog i obojenog prigušenja; (b) Korekzione krive hemijskog i obojenog prigušenja dobijene tehnikama eksternog standarda.

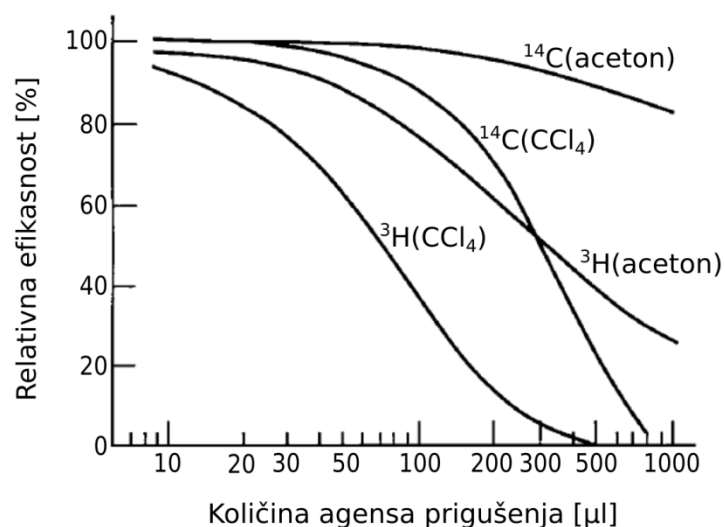
Agensi obojenog prigušenja (npr. plava, crvena, zelena ili žuta boja) imaju različit efekat na stepen prigušenja pošto fotokatode PMT cevi u LS brojaču imaju različite stepene osjetljivosti, tj. različit odgovor na određene talasne dužine. U slučaju obojenog prigušenja koje je rezultat rastvaranja, preporučuje se obezbojavanje uzorka hidrosid-peroksidom (izbeljivanje ili oksidacija organskih uzoraka do CO_2 i H_2O), nakon čega bi u uzorku bilo prisutno samo hemijsko prigušenje koje je neizbežno u svim uzorcima (osim u veštačkim neprigušenim standardima prečišćenim argonom). Ako je obojeno prigušenje posledica prirodne boje uzorka, uzorak se može razblažiti vodom ili koktelima otpornim na boje (*color-resistant*) (npr. neki od koktela iz grupe Ultima Gold).

Hemijsko prigušenje nastaje i zbog upotrebe rastvarača koji su jaki prigušivači, pa se u laboratoriji mogu izabrati rastvarači koji će manje doprinosti hemijskom prigušenju u uzorku (pregled rastvarača po jačini prigušenja koje izazivaju u LSA merenjima dat je u Tabeli 1.5). Na Slici 1.38 prikazane su korekzione krive prigušenja za ^3H i ^{14}C , dobijene pomoću dva agensa hemijskog prigušenja različitih jačina: karbon-tetrahlorid može znatno prigušiti dobijene odbroje, dok je aceton umeren po jačini prigušenja LSC uzoraka.

Tabela 1.5 Hemijski agensi prigušenja po jačini (L'Annunziata, 2012)

Jačina prigušenja	Rastvarač
najjači	nitro grupe (nitrometan)
↓	sulfidi (dietil-sulfid)
↓	halogenidi (hloroform)
↓	amini (2-metoksietilamin)
↓	ketoni (aceton)
↓	aldehidi (acetaldehyd)
↓	organske kiseline (azotna kiselina)
↓	estri (etil acetat)
↓	voda
↓	alkoholi (etanol)
↓	etri (dietil etar)
najslabiji	drugi ugljovodonici (heksan)

Ukoliko su uzorci koji se broje obojeni, preporuka je da se naprave dva seta prigušenih standarda za kalibraciju: jedan set treba da ima rastući nivo obojenog prigušenja po pripremljenim standardima (najbolje uzeti žutu jestivu boju ukoliko se analiziraju vode koje inače mogu biti žućkaste, ili se koriste indikatori poput bromtimol plavo, metil crveno, bromkrezol zeleno, itd.), dok drugi treba da sadrži rastući nivo hemijskog prigušenja (najčešće nitrometan ili CCl_4). Poređenjem dve dobijene korekzione krive, poput onih na Slici 1.37b, utvrdiće se da li ova dva tipa prigušenja različito utiču na efikasnost detekcije. Ukoliko su razlike značajne, i ukoliko su u merenom uzorku prisutni agensi i obojenog i hemijskog prigušenja u značajnoj meri (npr. pri $tSIE < 400$) i nije moguće obezbojavanje, preporuka je da se koriste programi za korekciju obojenog prigušenja (u nekim LS brojačima su ti programi ugrađeni) ili algoritmi koji uzimaju u obzir razlike između ova dva izvora prigušenja, koji su dostupni u većini modernih LSA brojača.



Slika 1.38 Korekzione krive hemijskog prigušenja u slučaju dva agensa hemijskog prigušenja različitih jačina za ³H i ¹⁴C.

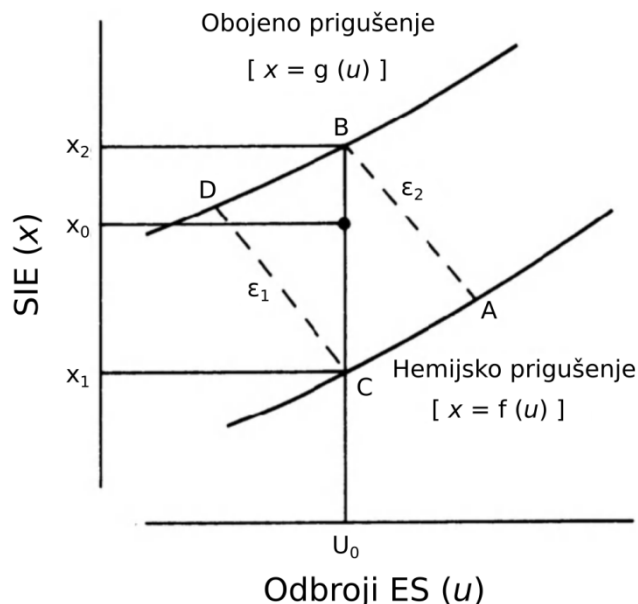
Princip na kojem je zasnovan takav jedan program biće predstavljen ovde. Najpre je potrebno meriti dva seta prigušenih standarda pripremljenih sa radionuklidom od interesa u slučaju obojenog i hemijskog prigušenja. Tako se mogu dobiti dve korekzione krive, tj. zavisnost efikasnosti detekcije od QIP-a (metodom eksternog standarda) koji se meri na datom LS brojaču (tSIE, SQP(E), #H, itd...), kao na Slici 1.37b. Nadalje, potrebno je dobijene podatke predstaviti kao na Slici 1.39, odnosno predstaviti funkcije odbroja eksternog standarda dvostrukog odnosa (*Double External Standard Relation*, DESR), (generisanog Komptonovog spektra od strane eksternog standarda) u zavisnosti od vrednosti QIP-a u slučaju obojenog i hemijskog prigušenja. Kada se neki uzorak u kojem je prisutno i obojeno i hemijsko prigušenje meri (dobija se odbroj u spektru eksternog standarda u_0 i vrednost QIP-a nepoznatog uzorka koja iznosi x_0), njegova efikasnost detekcije će imati vrednost između ε_1 i ε_2 , što odgovara u_0 , odbroju eksternog standarda ES prilikom merenja nepoznatog uzorka (kako je prikazano na Slici 1.39). Na osnovu prikazane geometrije, efikasnost detekcije nepoznatog uzorka ε_0 može se definisati kao:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_1} (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad (1.34)$$

pri čemu su x_1 i x_2 vrednosti QIP-a koje se dobijaju iz DESR krivih hemijskog i obojenog prigušenja, respektivno (Slika 1.39), gde je $x_1 = f(u_0)$ i $x_2 = g(u_0)$. Vrednosti efikasnosti ε_1 i ε_2 dobijaju se na osnovu korekcionih krivih obojenog i hemijskog prigušenja, Slika 1.37b, gde se vidi da je $\varepsilon_1 = F(x_1)$ i $\varepsilon_2 = G(x_2)$. Tada izraz (1.34) postaje:

$$\varepsilon_0 = F(x_1) + \frac{x_0 - f(u_0)}{g(u_0) - f(u_0)} [G(x_2) - F(x_1)] \quad (1.35)$$

U literaturi je zabeleženo da se DESR krive mogu fitovati polinomnim funkcijama, kako bi se definisali koeficijenti prigušenja. Predloženi program može poslužiti kao metoda korekcije obojenog i hemijskog prigušenja, ali je u praksi najbolje eliminisati obojeno prigušenje (dekolorizacijom, ukoliko je moguće) i dalje korigovati rezultate u skladu sa prisustvom samo hemijskog agensa prigušenja.

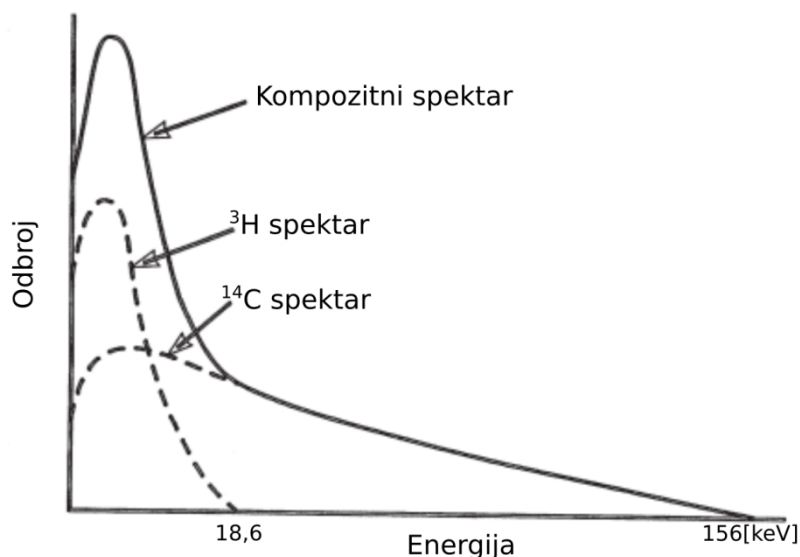


Slika 1.39 DESR krive hemijski i obojeno prigušenog radionuklida, u cilju određivanja efikasnosti detekcije nepoznatog uzorka u kojem su prisutni agensi oba tipa prigušenja. QIP nepoznatog uzorka je x_0 , a odbroj eksternog standarda prilikom merenja tog uzorka je u_0 .

1.2.3. Smeša radionuklida u jednom uzorku

S obzirom na to da svi radionuklidi β -emiteri generišu kontinualni spektar energija β -čestica od 0 do E_{max} , pojaviće se problem u analizi spektara amplituda ukoliko se uzorak sastoji od smeše više radionuklida, jer će se spektri preklopiti (primer kompozitnog spektra smeše ^3H i ^{14}C dat je na Slici 1.40). Da bi se kvantitativno izračunale aktivnosti svakog radionuklida posebno, moraju se izračunati odbroj i efikasnost za svaki radionuklid. Postoji nekoliko LSA metoda koje se mogu primeniti u slučaju smeše dva, tri ili čak i više radionuklida, ali koje neće biti razmatrane u daljem tekstu⁵.

⁵ Detaljno o analizi kompozitnih LSC spektara i kvantitativnom računanju aktivnosti pojedinih radionuklida u uzorku u knjizi L'Annunziata (2012).

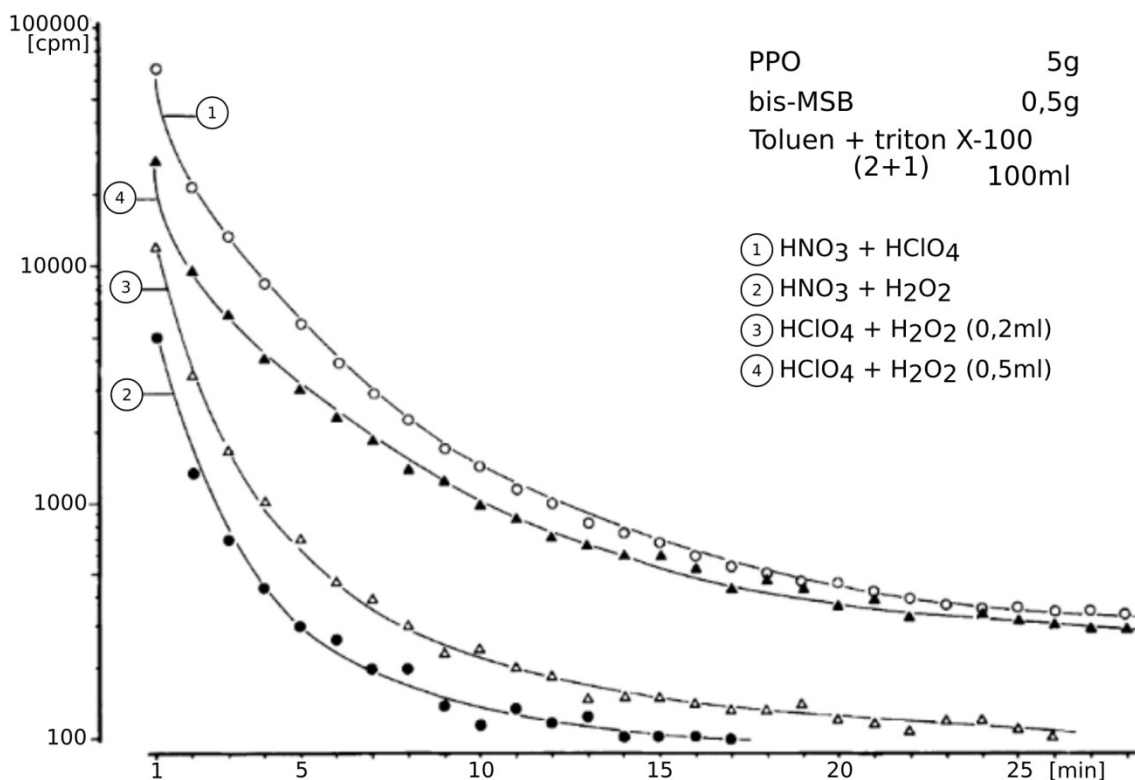


Slika 1.40 Kompozitni spektar smeše ^3H i ^{14}C , kao posledica preklapanja spektara ova dva radionuklida.

1.2.4. Luminescencija

Luminescencija u tečnim scintilacionim koktelima podrazumeva emisiju fotona koja prati proces ekscitacije i deekscitacije molekula nakon apsorpcije neke energije koja ne potiče od nuklearnog zračenja. Luminescencija uglavnom predstavlja interferenciju u procesu LSC merenja koju treba eliminisati, ali u nekim eksperimentima, istraživanjima biohemijskih reakcija, na primer, zapravo predstavlja impulse od interesa.

Bioluminescencija. Ovi događaji emisije fotona (energija 0–10 keV) posledica su biohemijskih reakcija, pa se u svrhu biohemijskih ispitivanja scintilacioni detektor može podesiti da detektuje samo luminescentne događaje u jednofotonskom načinu detekcije (*Single Photon Counting mode*, SPC), odnosno detekciji pomoću samo jednog aktivnog PMT-a, pri čemu je kolo za koincidentna merenja isključeno. Dakle, događaji luminescencije su događaji u kojima se emituje samo jedan foton, tako da bi ga sistem od dve PMT cevi, koje rade u koincidenciji, odbacio. Drugo, bioluminescentni događaji generišu viši intenzitet svetlosti od događaja koji je posledica radioaktivnosti, te se u SPC načinu detekcije snižava napon na PMT cevima, kako bi se sprečila saturacija PMT-a.



Slika 1.41 Hemiluminescentne reakcije izazvane oksidacijom usled dodavanja kiselina koktelu-emulziji (koktel sadži PPO i bis-MSB rastvorene u toluenu).

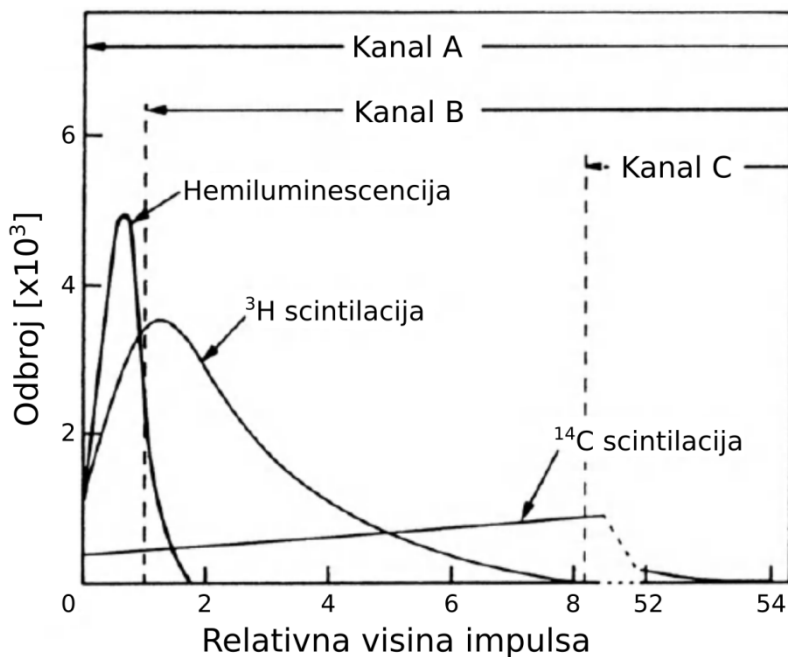
Fotoluminescencija i hemiluminescencija. Luminescentni spektar karakteriše se niskim energijama, opsega 0–6 keV. Fotoluminescencija je rezultat izlaganja smeše uzorak + scintilacioni koktel UV zračenju, predstavlja emisiju usamljenog fotona i traje svega nekoliko minuta. Njena potpuna eliminacija postiže se odlaganjem pripremljenih LSC uzoraka na tamnom mestu na 10–15 minuta pre brojanja. S druge strane, hemiluminescencija je često prisutan problem prilikom LSA merenja i predstavlja emisiju fotona koja nastaje neposredno nakon pripreme uzorka kao rezultat hemijskih reakcija. Naime, dodavanjem scintilacionog koktela uzorku, nastaju ekscitovani molekuli zbog promene pH-vrednosti rastvora i hemijske interakcije među komponentama rastvora. Primera radi, prisustvo vodonik-peroksida u uzorku će uvek indukovati hemijske reakcije. Na Slici 1.41 može se videti vreme trajanja i značajan intenzitet hemiluminescentnih reakcija indukovanih oksidacijom usled dodavanja kiselina koktelu-emulziji.

U toku hemiluminescentnih reakcija iz scintilacionog koktela emituju se pojedinačni fotoni. Stoga je većina LSC uređaja opremljena sa dva PMT-a, postavljena jedan naspram drugog. S obzirom da hemiluminescencija generiše samo jedan foton, aktiviraće se samo jedan fotomultiplikator. S druge strane, fotoni koji su posledica nuklearnih raspada u uzorku, aktiviraju oba PMT-a jer predstavljaju izotropne multifotonske događaje. Koincidentno brojanje eliminiše događaje emisije usamljenih fotona; ukoliko je prisutan veliki broj takvih fotona, neki mogu proći kroz koincidentno kolo brojača i biti registrovani kao niskoenergetski

odbroj koji potiče od radionuklida u uzorku. Detekcija ovog usamljenog fotona koincidentnim kolom sa dva PMT-a opisana je relacijom:

$$N_C = 2 \tau_R N_1 N_2 \quad (1.36)$$

gde je N_C koincidentni odbroj, τ_R je koincidentno vreme odlučivanja (30 ns), a N_1 i N_2 su odbroji usamljenih događaja iz 1. i 2. fotomultiplikatora, respektivno. Kako se povećava frekventnost hemiluminescentnih događaja, prema navedenom izrazu sledi da će se povećavati i verovatnoća da oni proizvedu koincidentni odbroj.



lika 1.42 Distribucija visina impulsa ³H, ¹⁴C i hemiluminescentnih reakcija uz prikaz ROI (mernih prozora) radi analitičkog merenja odbroja radionuklida i hemiluminescencije.

Poseban problem predstavlja hemiluminescentni odbroj tokom merenja uzorka niskog nivoa radioaktivnosti, koji može biti razlog velikih grešaka u dobijenim rezultatima. Otkrivanje hemiluminescencije je relativno lako u slučaju brojanja visokoenergetskih β -emitera ($E_{max} > 70$ keV-a). Kao što se može zapaziti i na Slici 1.42, već u slučaju merenja ¹⁴C jasno se može napraviti razlika između hemiluminescentnih događaja (u niskoenergetskom regionu 0–6 keV-a) u odnosu na događaje koje potiču od raspada ¹⁴C. Dakle, luminescencija se može prepoznati na osnovu tri metode: (1) posmatranjem generisanog spektra, (2) podešavanjem ROI (prozora merenja), i (3) koincidentnim brojanjem instrumenta. Noviji tečni scintilacioni brojači mogu da odrede stepen luminescencije u uzorku u procentima zajedno sa njegovim CPM i DPM vrednostima:

$$\text{luminescencija [\%]} = \frac{\text{mogući koincidentni događaji}}{\text{"pravi" koincidentni događaji}} \cdot 100 \quad (1.37)$$

Ukoliko se luminescencija detektuje ili se posumnja da je prisutna u uzorcima, postoje postupci koji je kontrolišu, koriguju ili potpuno eliminišu:

- odlaganje uzoraka nekoliko sati (maksimalno jedan do tri dana, zavisno od kompozicije i temperature uzoraka) u mraku pre brojanja, kako bi se luminescentne reakcije odigrale;
- hemijska metoda – neutralizacija jako alkalnih rastvora neoksidujućom (npr. sirćetnom) kiselinom;
- kontrola temperature – grejanje uzorka do 40 °C podstiče odvijanje hemiluminescentnih reakcija sve do njihovog prestanka (svako povećanje od 10 °C dvostruko povećava brzinu reakcija);
- podešavanje regiona detektovanih odbroja – region odbroja se podesi iznad ~10 keV, što osigurava da nijedan registrovan impuls neće poticati od luminescencije. Naravno, u cilju određivanja DPM, potrebno je pri izradi kalibracione krive prigušenja i merenja uzoraka takođe podesiti isti region odbroja. Metoda se primenjuje kod svih radionuklida β -emitera osim kod tricijuma zbog veoma niske energije njegovog raspada i kod nuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom i pritom emituju X-zrake ili Augerove elektrone (^{37}Ar , ^{49}V , ^{68}Ge , ^{131}Cs). Spektri pomenutih radionuklida i hemiluminescencije se delom preklapaju, kao što se vidi na Slici 1.42 u slučaju ^3H . Kod ovih radionuklida od odbroja uzorka moraju se oduzeti odbroji koje je LS brojač prepoznao kao hemiluminescentne događaje;
- odložena koincidentno detekcija (*Delayed Coincidence Counting mode*, DCC), ili nasumično koincidentno brojanje – metoda podrazumeva rad DCC kola sa 20 ns odloženim brojanjem koje je dodato jednom od dva fotomultiplikatora. Radioaktivni uzorak meri se istovremeno kada je ovo kolo uključeno i kada je isključeno. Kada se vrši koincidentno brojanje bez odlaganja, detektuju se odbroji koji potiču i od radioaktivnog raspada i od luminescencije. Događaji koji potiču od raspada detektuju se u koincidentnom kolu jer su zabeleženi kao izotropni multifotonski događaji, ali se i luminescentni događaji detktuju zbog njihovog visokog odbroja u uzorku i detektovani su u okviru vremena odlučivanja (*resolving time*) brojačkog kola. Ukoliko koincidentna detkcija radi sa odloženim DCC načinom detekcije koji je dodat jednom od PMT-a, samo će se detektovati fotoni koji potiču od luminescencije. Rezultujući spektar predstavlja događaje nuklearnog raspada bez hemiluminescentne interferencije. Detekcija i korekcija luminescencije na ovaj način omogućena je za sve radionuklide bez obzira na energiju njihovog raspada.

1.2.5. Statički efekat

Elektrostatičko pražnjenje generiše fotone koji takođe predstavljaju smetnju tokom LSC merenja. Statički elektricitet nastaje trenjem ili pritiskom između dva materijala; kada se neprovodni materijali razdvoje, jedan deo zadržava pozitivno, a drugi negativno naelektrisanje. Statički elektricitet se sastoji od naelektrisanih jona, atoma izvan ravnoteže u električnom smislu, koja nastaje kada se elektroni otpuste ili prime. Intenzitet statičkog elektriciteta meri se kao pozitivan ili negativan napon na površini materijala reda veličine nekoliko desetina hiljada volti. Pražnjenje statičkog elektriciteta je slučajan događaj, koji se

može desiti zbog materijala sa kojima uzorak dolazi u kontakt prilikom pripreme u bočicama, pogotovo u uslovima niske vlažnosti u laboratorijama koje se zagrevaju suvim vazduhom. Statički elektricitet je izrazito stabilan, i veoma dugo se zadržava na površini mernih bočica. Ukoliko dođe do elektrostatičkog pražnjenja prilikom merenja scintilacione bočice u detekcionoj komori, to izgleda kao električna svetlosna oluja u bočici ili na njenoj površini, zbog čega se detektuju nasumični impulsi. Statički elektricitet je češća pojava na plastičnim nego na staklenim bočicama.

Četiri metode redukuju ili eliminišu statički elektricitet sa LSC bočica: upotreba elektrostatičkog kontrolora (ta cev je smeštena u LS brojaču i kroz nju prolaze bočice da bi se neutralisale pre nego što dospeju u detekcionu komoru), adekvatan izbor bočica, upotreba krpa za antistatičko brisanje i održavanje odgovarajuće vlažnosti u laboratoriji tokom pripreme uzoraka i tokom njihovog merenja.

1.2.6. Efekat zidova

Efekat zidova mernih bočica može uticati na tačnost ispitivanja:

(1) Prilikom merenja uzoraka u plastičnim bočicama sa klasičnim koktelima (na bazi rastvarača ksilena, toluena ili pseudokumena), organski scintilatori mogu probiti zid plastične bočice. Ovo je poseban problem ukoliko se primenjuje metoda korekcije prigušenja na osnovu eksternog standarda, jer plastične bočice u čije zidove je prodro rastvarač mogu scintilirati, što bi izazvalo distorziju visina impulsa u spektru eksternog standarda. To bi dovelo do merenja netačnih QIP parametara, tj. do pogrešno određene efikasnosti detekcije, i najzad, do pogrešno izračunate aktivnosti uzorka. Ovaj problem je prevaziđen upotrebom ekološki bezbednih koktela u kombinaciji sa plastičnim ili staklenim bočicama, ili upotrebom klasičnih koktela u staklenim bočicama.

(2) Tokom LSC standardizacije radionuklida, može se desiti redukcija efikasnosti detekcije zbog raspada koji se događaju na zidu staklene merne bočice. Ovde se podrazumeva da sloj debljine 10 μm kod zida bočice daje samo 50% efikasnosti detekcije, jer elektroni interaguju sa staklom. Efekat zida u ovom slučaju je zanemarljiv za visokoenergetske β -emitere (^{89}Sr gde je $E_{max} = 1490 \text{ keV}$, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ gde je $E_{max} = 2280 \text{ keV}$) koji nisu prigušeni ili imaju nizak nivo prigušenja. Međutim, ukoliko se vrši standardizacija radionuklida pomoću β -emitera nižih energija ili α -emitera, ovaj efekat se mora uzeti u obzir pri proceni merne nesigurnosti sa kojom je efikasnost određena.

1.3. Statistika brojanja

S obzirom na to da merenja radioaktivnosti generišu podatke različitih stepena pouzdanosti i validnosti, pri analizi rezultata moraju se primeniti principi statistike brojanja. Poznato je da se rezultati merenja radioaktivnih raspada mogu predstaviti Poasonovom i normalnom Gausovom raspodelom, što je iscrpno predstavljeno u literaturi. U ovom delu biće reči samo o problemu praga detekcije koji treba definisati pri niskofonskim merenjima,

kao i o uticaju vremena merenja na postignutu preciznost, odnosno mernu nesigurnost rezultata.

1.3.1. Statističko zaključivanje

Kao uvod u problem definisanja minimalne detektabilne aktivnosti (*MDA*), potrebno je reći par reči o statističkom zaključivanju. Generalno govoreći, statističko zaključivanje je način odlučivanja zasnovan na određenoj verovatnoći. U užem smislu, statistički zaključak dozvoljava procene ili predviđanja iz dobijenih podataka.

Tabela 1.6 Moguće posledice donesene odluke. H_0 je hipoteza da uzorak nije radioaktivan, H_1 je hipoteza da je uzorak radioaktivan

Odluke	Realnost	
	H_0 je tačno	H_1 je tačno
Prihvatanje H_0	Tačna odluka	Greška tipa II
Odbijanje H_0	Greška tipa I	Tačna odluka

Testiranje hipoteza. Statistička hipoteza je tvrdnja o verovatnoći funkcije gustine neke slučajne varijable. Pod testiranjem statističkih hipoteza smatra se procedura odlučivanja da li odbaciti ili prihvatiti hipotezu. Neka je izvesna tvrdnja na osnovu izmerenih rezultata H_0 definisana kao *nulta hipoteza*. Njoj suprotstavljena je *alternativna hipoteza*, H_1 , tvrdnja koja se prihvata ukoliko se H_0 odbaci. Tada će *kritični region* biti deo distribucije sa vrednostima rezultata merenja koji dovode do odbacivanja H_0 , odnosno, to je region prihvatanja H_1 . Ovaj region je određen tzv. kritičnom vrednošću. Konkretno primer odlučivanja tokom ispitivanja nivoa radioaktivnosti u uzorcima, na osnovu kojeg se nakon merenja uzorka mogu doneti odluke da li je uzorak radioaktivan ili nije, prikazan je u Tabeli 1.6. Dalje, uvode se parametri: α -verovatnoća da se napravi greška I tipa (odbijanje hipoteze H_0 koja je tačna, tj. prihvatanje H_1 – odluka da je uzorak radioaktivan mada zapravo nije), i β -verovatnoća da se napravi greška II tipa (prihvatanje hipoteze H_0 koja nije tačna – odluka da uzorak nije radioaktivan mada zapravo jeste).

Ukoliko je cilj testirati istinitost nulte hipoteze, potrebno je prvo odabrati parametar α . Najčešće se za parametar α biraju vrednosti 0,01–0,05 (znači, pri merenju uzorka koji zapravo nije radioaktivan u 1-5% slučajeva donosi se pogrešan zaključak). Parametar α predstavlja veličinu kritičnog regiona, tj. površinu regiona odbacivanja (Slika 1.43). Verovatnoća α da se napravila greška I tipa predstavlja nivo statističkog značaja pri odbacivanju nulte hipoteze.

Intervali poverenja. Moguće je da procene intervala sadrže neki nepoznati parametar pri merenjima, i zbog toga ih treba izražavati preko verovatnoće. Neka je θ parametar koji treba

proceniti. Takođe, neka se iz merenja mogu dobiti informacije o dve slučajne varijable X_1 i X_2 , pri čemu važi $X_1 < X_2$. Ako je za te slučajne varijable ispunjen uslov o verovatnoći:

$$P(X_1 < \theta < X_2) = 1 - \alpha \quad (1.38)$$

tada su X_1 i X_2 intervali procene parametra θ sa nivoom poverenja $100(1 - \alpha)\%$. Ako su x_1 i x_2 realizacije obeju slučajnih varijabli, nazivamo ih intervalima poverenja, $x_1 < \theta < x_2$ na $100(1 - \alpha)\%$ za parametar θ . Veličina $1 - \alpha$ je nivo poverenja za dati interval. Drugim rečima, pri velikom broju merenja, parameter θ će biti u $100(1 - \alpha)\%$ slučajeva u okviru izračunatog intervala.

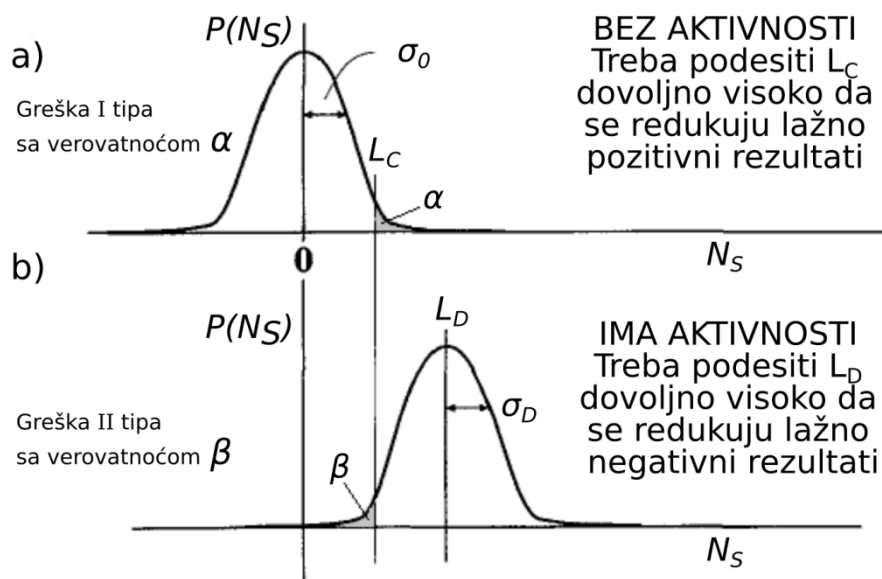
1.3.2. Detekcioni limiti

Pri ispitivanju uzoraka niskih aktivnosti, potrebno je odrediti granicu detekcije. U praksi se koriste sledeći statistički nivoi:

L_C – kritična granica, nivo odluke da li je neto odbroj statistički značajan, odnosno da li je uzorak radioaktivan ili nije;

L_D – granica detekcije, nivo odluke da li je analitički proces doveo do kvantifikovane detekcije.

Pri merenju uzoraka veoma niskih aktivnosti treba razmotriti dva fundamentalna problema; da li se na osnovu S , neto odbroja uzorka, zaključuje da je uzorak radioaktivan, i da li je parameter srednje vrednosti odbroja $\mu_S > 0$. U drugom pitanju možemo definisati hipoteze $H_0: \mu_S = 0$ i $H_1: \mu_S > 0$. U skladu sa statističkim varijacijama odbroja, pri zaključivanju se mogu napraviti dve greške: greška I tipa ukoliko se zaključi da je aktivnost uzorka veća od nule kad je zapravo ona jednaka nuli, i greška II tipa ukoliko se zaključi da je aktivnost nula kad je zapravo ona različita od nule. Verovatnoća da se napravi greška I tipa je jednaka α . Kritična granica L_C zavisi od maksimalne vrednosti α i od standardne devijacije raspodele neto signala za veliki broj merenja σ_0 , kada je prava vrednost $\mu_S = 0$. Da bi radioaktivnost uzorka bila detektovana, potrebno je da rezultat merenja bude $S > L_C$. Distribucija verovatnoće mogućih ishoda merenja, u slučaju da je prava vrednost neto signala nula, Slika 1.43a, ima presek u L_C tako da faktoru $1 - \alpha$ odgovara tačna odluka “radioaktivnost nije detektovana”. Verovatnoća da se napravi greška II tipa - β , takođe zavisi od dobijenog odbroja, Slika 1.43b.



Slika 1.43. Greške I i II tipa.

Kada se ustanovi kritična granica L_C , moguće je pretpostaviti detekcioni limit L_D na osnovu L_C , vrednosti β za II tip greške i standardne devijacije σ_D koja karakteriše distribuciju verovatnoće neto signala kada je njegova prava vrednost $\mu_S = L_D$. Na Slici 1.43 prikazane su krive I i II tipa grešaka, i statistički nivoi L_C i L_D . Srednja vrednost μ_S može biti u intervalu $(0, L_D)$. Kada je $\mu_S \in (0, L_C)$, donosi se odluka da uzorak nije radioaktivan. Kada je $\mu_S \in (L_C, L_D)$ uzorak može biti radioaktivan, ali je za slučaj $\mu_S = L_D$ greška II tipa minimalna. Dakle, u slučaju $L_C < \mu_S < L_D$ iako postoji detekcija radioaktivnosti, ona se ne može smatrati pouzdanom jer greška II tipa nije minimalna.

Kritična granica i detekcioni limit definisani su kao:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 \quad (1.39)$$

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_D \quad (1.40)$$

gde su $k_\alpha \equiv z_\alpha$, $k_\beta \equiv z_\beta$ i $k \equiv z$ – vrednosti normalne raspodele koja odgovara nivoima verovatnoće $1 - \alpha$ i $1 - \beta$, respektivno.

Prilikom analize signala koji se detektuju usled radioaktivnih raspada, pretpostavlja se da se odbroj pozadinskog zračenja (B) i ukupnog odbroja pozadinskog zračenja i ispitivanog uzorka ($B + S$) pokoravaju Poasonovoj raspodeli. Za dovoljno visoke odbroje, dobijaju se približno normalne distribucije, pa je u tim uslovima varijansa neto odbroja data kao:

$$\sigma^2 = \sigma_{S+B}^2 + \sigma_B^2 = \mu_S + \mu_B + \frac{\mu_B}{n} \quad (1.41)$$

gde se σ_B dobija iz n merenja bez izvora. Veličina σ zavisi od visine signala. Ukoliko je σ_0^2 varijansa kada je $\mu_S = 0$, a σ_D^2 varijansa u slučaju $\mu_S = L_D$, dobija se:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 = k_\alpha (\mu_B + \sigma_0^2)^{1/2} \quad (1.42)$$

$$\sigma_D^2 = \sigma_{S+B}^2 + \sigma_B^2 = \mu_S + \mu_B + \sigma_0^2 = L_D + \sigma_0^2 \quad (1.43)$$

Iz izraza (1.40) sledi:

$$L_D = L_C + k_\beta(L_D + \sigma_0^2)^{1/2} \quad (1.44)$$

Rešavanjem jednačina (1.42) i (1.44), dobija se:

$$L_D = L_C + \frac{k_\beta^2}{2} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{4L_C}{k_\beta^2} + \frac{4L_C^2}{k_\alpha^2 k_\beta^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (1.45)$$

Na osnovu srednje vrednosti i standardne devijacije dobijene pri merenjima bez izvora, moguće je izračunati L_C i L_D za odabrane vrednosti α i β pomoću izraza (1.42) i (1.45). U slučaju $k_\alpha = k_\beta = k$, izraz (1.40) se znatno uprošćava:

$$L_D = k^2 + 2L_C \quad (1.46)$$

Prema izrazu (1.39) zaključujemo da odbroj u nekom uzorku postoji ako je veći od nekog broja standardnih devijacija raspodele odbroja, pri čemu se taj faktor k_α može odabrati tako da obezbedi unapred određeni stepen poverenja u zaključak. Ukoliko se dogodio odbroj baš na kritičnoj granici, na primer, veoma je mala šansa, samo 5%, da je postojao odbroj iako ga ustvari nije ni bilo (tj. 95% smo sigurni da odbroj nije statistički značajan), pišemo da je $\alpha = 0,05$, a iz statističkih tabela za jednostranu verovatnoću normalne raspodele nalazimo $k_\alpha = 1,645$. Jednostrana verovatnoća je izabrana jer nas interesuje prekoračenje nivoa samo na jednoj, višoj strani raspodele. Odavde sledi:

$$L_C = 1,645 \sigma_0 \text{ (granica poverenja 95\%)} \quad (1.47)$$

Uvedimo još neka pojednostavljenja: na osnovu merenja uzorka i pozadinskog zračenja, ukoliko uzorak nije radioaktivan, $\sigma_{S+B}^2 = \sigma_B^2$, u izrazu (1.41) dobija se $\sigma = \sqrt{2\sigma_B}$. Ukoliko su značajne samo fluktuacije na osnovu statistike brojanja, $\sigma_B = \sqrt{B}$, sledi da je kritična granica za nivo poverenja 95%:

$$L_C = 1,645 \sqrt{2B} = 2,33\sqrt{B} \quad (1.48)$$

Time se izraz (1.46) svodi na:

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{B} \quad (1.49)$$

gde je pretpostavljeno da je šansa da ne detektujemo aktivnost, kada je ustvari ima, takođe 5% ($\beta = 0,05$).

Prethodni odeljak je poslužio kao uvod za definisanje donje granice deekcije (*Lower Limit of Detection*, LLD) ili najniže detektabilne aktivnosti (*Minimal Detectable Activity*, MDA) ili minimalne detektabilne koncentracije (*Minimal Detectable Concentration*, MDC), računate za neto odbroj sa 95% verovatnoćom iznad osnovnog nivoa zračenja, koja se, u opštem slučaju i u LSC merenjima računa prema relaciji:

$$MDA [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{L_D}{60 \varepsilon V T X} \quad (1.50)$$

u kojoj figurišu:

L_D – (granica detekcije), signal detektovan sa određenim stepenom verovatnoće;

60 – faktor konverzije DPM u Bq (60 DPM/1 Bq);

ε – efikasnost detekcije [CPM/DPM];

V [l] – zapremina uzorka;

T [min] – vreme merenja;

X – faktor relevantan u slučaju korekcije na raspad, hemijski prinos itd.

Ukoliko je vreme merenja aktivnosti uzorka i pozadinskog zračenja isto, i ukoliko su dobijeni odbroji pozadinskog zračenja $B > 70$, (ovde se veličine B i L_D smatraju ukupnim brojem registrovanih signala tokom nekog dužeg perioda merenja), granica detekcije sa 95% nivoom poverenja se izražava kao:

$$L_D = 4,65\sqrt{B} \quad (1.51)$$

Kao ilustraciju primene i interpretaciju izračunatih granica detekcije MDA i detekcionog limita L_D razmotrićemo sledeći primer: neka se pri analizi sadržaja ^3H prvo merio neaktivni uzorak, pri čemu je tokom $T = 500$ min merenja dobijen ukupni odbroj $B = 1300$. Ovo znači da je nivo pozadinskog zračenja jednak $2,6 \text{ min}^{-1}$. Ukoliko je efikasnost detekcije $\varepsilon = 35\%$, a zapremina uzorka $V = 10$ ml, uvrštavanjem pomenutih vrednosti u izraz (1.50) dobija se $MDA = 1,6 \text{ Bq l}^{-1}$. U ovim uslovima, na osnovu izraza (1.51) bi detekcioni limit iznosio $L_D = 168$ registrovanih signala. Dakle, da bi se postigla minimalna granica detekcije od $1,6 \text{ Bq l}^{-1}$ (sa nivoom poverenja 95%) potrebno je da u uzorku od 10 ml tokom 500 min merenja bude registrovan minimalan odbroj $L_D + B = 168 + 1300 = 1468$ signala.

1.3.3. Vreme merenja

Duže vreme merenja svakako doprinosi boljoj statistici i mogućnosti da se izmere niže koncentracije aktivnosti, što se može pokazati na sledeći način: ako pretpostavimo da je neto odbroj nekog uzorka $S = S' - B$ (nakon oduzimanja odbroja osnovnog zračenja), merna nesigurnost odbroja će biti:

$$\sigma_S^2 = \sigma_{S'}^2 + \sigma_B^2 \quad (1.52)$$

Deobom sa S^2 i koristeći izraz $\sigma_a = \frac{\sqrt{a \Delta t}}{\Delta t}$ ($a = S$ ili B) dobija se:

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{S'}}{S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{S}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{S'}}{S'}\right)^2 \frac{S'^2}{S^2} + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2 \frac{B^2}{S^2} = \frac{1}{S' \Delta t} \frac{S'^2}{S^2} + \frac{1}{B \Delta t} \frac{B^2}{S^2} \quad (1.53)$$

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = S^{-2} \left(\frac{S'}{\Delta t} + \frac{B}{\Delta t} \right) = (S' - B)^{-2} \frac{S' + B}{\Delta t} \quad (1.54)$$

U situaciji kada je S' blisko ali veće od B , dobijeni izraz se može razviti u red:

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = \left[S' \left(1 - \frac{B}{S'} \right) \right]^{-2} \frac{S' + B}{\Delta t} = \frac{1}{S'^2} \frac{S' + B}{\Delta t} \sum_{k=1}^{\infty} k \left(\frac{B}{S'} \right)^{k-1} \quad (1.55)$$

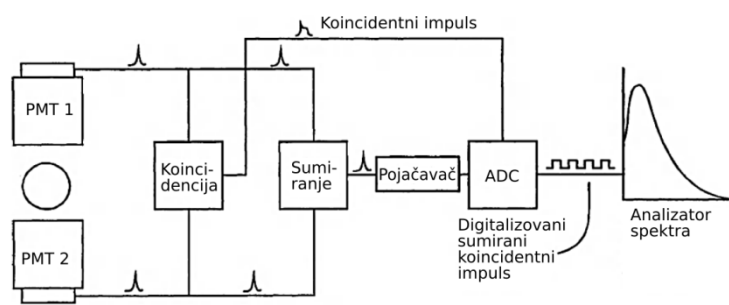
odakle sledi da povećanje vremenskog intervala merenja smanjuje mernu nesigurnost. Iz izraza (1.55) sledi da je iz zahteva nivoa preciznosti, σ_S/S , moguće proceniti potrebno vreme merenja Δt .

2. LSC detektorski sistemi

LSC tehnike kvantifikacije radioaktivnosti zasnivaju se na pojavi fluorescentne emisije u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji. Mehanizam rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula rezultuje fluorescentnom emisijom. Fluorescentnu svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, moguće je konvertovati fotomultiplikatorskim cevima u električne impulse. Tečni scintilacioni brojač se u načelu sastoji od scintilatora, fotomultiplikatora i elektronskog uređaja za pojačavanje i obradu impulsa.

Kako bi se detektovala i kvantitativno odredila aktivnost nekog uzorka, uz zahtev automatizacije merenja sa većim brojem različitih mernih protokola koje korisnik može zadati, performanse tečnog scintilacionog brojača moraju da zadovolje sledeće funkcije:

- 1) mogućnost detekcije svetlosnih impulsa koji se emituju iz bočica, određivanje njihovog broja i intenziteta;
- 2) merenje velikog broja uzoraka smeštenih u merne vočice različitih zapremina (20 ml, 8 ml, 7 ml, 4 ml i Eppendorfovih cevi);
- 3) automatizacija režima rada detektora: merenje više tipova uzoraka preko različitih mernih protokola, tj. na različitim parametrima i uslovima brojanja tako da se u nekim uzorcima može kvantifikovati Čerenkovljevo zračenje, u drugim ukupna alfa/beta aktivnost, ili sadržaj ^3H ili ^{14}C .



Slika 2.1. Šematski dijagram komponenti jednostavnog tečnog scintilacionog analizatora. Krug između dve PMT cevi predstavlja bočica u kojem je uzorak i scintilacioni koktel.

Osnovni princip konstrukcije konvencionalnog LS brojača sa dva fotomultiplikatora dat je na Slici 2.1, gde vidimo tri osnovne komponente: detektor(e), brojačko kolo i kolo za razvrstavanje impulsa. Kako bi se kvantitativno odredila aktivnost uzorka, on se smešta u komoru brojača koja je iznad tacne sa uzorcima pomoću mehanizma spuštanja i podizanja bočica, tako da spoljašnja svetlost ne može ući u komoru.

Svetlosne impulse koji potiču od interakcija zračenja (što je posledica radioaktivnih raspada) unutar bočica sa uzorkom detektuje par PMT cevi. Ova dva fotomultiplikatora služe da otklone komponentu pozadinskog zračenja, što se sprovodi na osnovu koincidentne detekcije svetlosti. Naime, u brojaču se prihvataju i sumiraju koincidentni impulsi iz obe

PMT cevi, čime obezbeđuju detekciju niskoenergetskih radionuklida kao što je tricijum ($E_{max} = 18,6$ keV). U slučaju upotrebe samo jednog fotomultiplikatora, za region detekcije 0–2000 keV-a, fon instrumenta bi iznosio oko $10\ 000\ \text{min}^{-1}$, s obzirom na visok faktor pojačanja PMT-a. Većina ovih događaja dešava se u regionu detekcije od 0-10 keV (termalni i elektronski šum). Zbog toga LS brojači imaju dve PMT cevi i koincidentno kolo, kako bi se razlikovali pozadinski signali i signali koji potiču od radioaktivnih raspada u bočici.

Osnova koincidentnog brojanja je činjenica da je nastala svetlost koja je posledica radioaktivnog raspada izotropna, podjednako emitovana u svim pravcima. Proces raspada i rezultujuća scintilacija uzrokuju događaje sa više fotona (oko 10 fotona po keV-u nuklearne energije koja se predaje scintilacionom koktelu) koji se emituju u svim pravcima iz scintilacione bočice. Proces raspada i emitovanih scintilacija je brz (vreme emitovanja fotona je 2–10 ns). Dakle, zbog multifotonskih događaja i brzih scintilacija, većina fonskih događaja može se razlikovati od stvarnih raspada u bočici. Fotoni se mogu detektovati u PMT cevima tokom kratkog vremena od 2–10 ns. Ukoliko je signal detektovan u oba fotomultiplikatora u okviru koincidentnog vremena odlučivanja od 18 ns, prihvata se kao pravi događaj radioaktivnog raspada. S druge strane, događaj pozadinskog zračenja dešava se u jednoj od dve PMT cevi ili u elektronskom kolu (termalni i elektronski šum) i najčešće biva detektovan samo u jednom od fotomultiplikatora u okviru vremenskog intervala od 18 ns. Ovakav usamljeni događaj se odbacuje kao spoljašnji ili *background* događaj. Na ovaj način, sistem od dve PMT cevi i koincidentnog kola ima fon od oko $30\ \text{min}^{-1}$ za region 0–2000 keV-a. Signal koji PMT šalje koincidentnom kolu je analogan, sa visinom impulsa koja je proporcionalna energiji radioaktivnog raspada.

Kolo za sumiranje sa Slike 2.1 ima dvostruku ulogu: da skupi dva koincidentna signala u jedan signal sa sumiranim intenzitetom, što optimizuje odnos signal-šum. Druga svrha je kompenzacija varijacija svetlosnog intenziteta zbog različitih mesta u bočici u kojima se desio raspad u prisustvu obojenog prigušenja u uzorku. Ukoliko bi pri brojanju obojenog uzorka bio korišćen samo jedan fotomultiplikator, visina (ili amplituda) impulsa bi zavisila od pozicije raspada u bočici. Što je foton koji se emituje bliži zidu bočice, PMT će detektovati jači signal. Sa dva fotomultiplikatora i kolom za sumiranje, finalna visina impulsa ne zavisi od pozicije radioaktivnog raspada u slučaju merenja uzorka sa obojenim prigušenjem. Nakon sumiranja impulsa, signal se dodatno pojačava i odvodi na analogno-digitalni konverter (ADC). Tako se od analognog signala, impulsa koji ima određenu visinu, dobija samo odbroj koji predstavlja njegovu amplitudu. Tako dobijeni digitalni impulsi se na kraju sortiraju na osnovu odbroja, pomoću dve metode: analize visine impulsa (*Pulse Height Analysis*, PHA) i višekanalnim analizatorom (*MultiChannel Analysis*, MCA).

Starija tehnika, PHA, koristi dva diskriminatora. Prvi je diskriminator gornje energije koji je podešen tako da svi impulsi od interesa imaju energiju koja je ispod ovog nivoa. Drugi je diskriminator donje energije koji odbacuje signale sa energijom ispod nekog odabranog nivoa, što snižava pozadinsko zračenje i druge događaje koji mogu interferirati sa niskoenergetskim događajima raspada od interesa. Dakle, pri detekciji događaja, prihvataju se samo događaji koji imaju energiju unutar nivoa ova dva diskriminatora. Druga, savremenija metoda sortiranja impulsa izvodi se pomoću višekanalnog analizatora MCA. Postoje linearni

i logaritamski višekanalni analizatori, dakle, MCA može da daje spektar amplituda impulsa (odbroja) prikazanih po kanalima koji su kalibrisani tako da predstavljaju energiju u keV-ima na linearnoj ili logaritamskoj skali. S obzirom na to da impulsi sakupljeni u MCA ne daju samo podatak o određenom broju detektovanih impulsa, već se analiziraju i po visini amplituda, tečni scintilacioni brojači nazivaju se zbog toga i tečnim scintilacionim analizatorima (*Liquid Scintillation Analyzer*, LSA).

Današnji LS brojači sadrže mehanizam sa držačima uzoraka, tako da je moguće postaviti nekoliko desetina uzoraka u instrument i zadati različite protokole na kojima se mere pojedini uzorci (odabrati vrstu signala, odnosno, vrstu radioaktivnosti koja treba da se detektuje, sa proizvoljnim redosledom merenja, brojem ponavljanja brojanja za određene uzorke, individualno podešenim vremenom merenja uzoraka itd.), a sam proces merenja je automatizovan i odvija se po zadatim protokolima.

LSC tehnike su veoma popularne u detekciji prirodnih i antropogenih radionuklida u uzorcima životne sredine. Kako su u većini ovih uzoraka koncentracije radionuklida male, doprinos šuma elektronike je značajan kada je u pitanju preciznost merenja. Tokom 1980-ih počela je proizvodnja nove generacije komercijalnih tečnih scintilacionih analizatora, koji su nazvani niskofonski detektori. Naime, redukcija pozadinskog zračenja u ovim instrumentima obezbedila je mnogo niže minimalne granice detekcije (MDA), kao na primer:

- 1) povećanje efektivne starosti uzoraka koji se mogu datirati radiokarbonom sa približno 40 000 godina na 55 000, pa čak i na 70 000 godina;
- 2) prag detekcije za sadržaj ^3H u prirodnim vodama je redukovan na 1 Bq l^{-1} , pri čemu se za postizanje ove vrednosti MDA ne zahteva priprema uzoraka elektrolitičkim obogaćenjem, a za elektrolitički obogaćene uzorke taj prag se pomerio sa $0,01 \text{ Bq l}^{-1}$ do $0,001 \text{ Bq l}^{-1}$, pri čemu su faktori obogaćenja 26 i 175, respektivno.

Pored redukcije pozadinskog zračenja, inkorporacija MCA i mikrokompjuterske tehnologije u moderne LSA uređaje omogućila je raspolaganje sofisticiranim spektrometrijskim podacima, što je LSC tehnike učinilo vrlo poželjnim analitičkim alatom za ekološke analize. Navešćemo najčešće primene niskofonskih LS brojača danas:

- 1) Merenje uzoraka različitih matrica (voda, sedimenti, zemljište, vazduh itd.) radi utvrđivanja sadržaja radionuklida iz prirodnih nizova, najčešće u cilju procene bezbednosti i uticaja na čovekovo zdravlje. Ovde spadaju izotopi Ra, U i Th, kao i ^{210}Pb i ^{222}Rn ;
- 2) Monitoring okoline koji se sprovodi radi otkrivanja kontaminacije životne sredine zbog slučajnog otpuštanja radioaktivnog otpada tokom rada nuklearnih postrojenja. Ove analize u principu podrazumevaju detekciju β -emitera koji nemaju značajnije γ -linije: ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{90}Y , ^{99}Tc i ^{241}Pu , mada mogu uključiti i analize α -emitera. i to uglavnom u uzorcima voda, kao i u nekim drugim matricama. Sadržaji mnogih radionuklida poput ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{55}Fe , ^{63}Ni , ^{59}Ni , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{93}Zr , ^{93}Mo i ^{241}Pu mogu biti izmereni pomoću LSC sistema;
- 3) Brzi skrining testovi razvijeni u slučaju nuklearnog akcidenta ili kontrole nacionalne bezbednosti. LSC tehnike su se pokazale odlične u brzim Sr/Y analizama uzoraka

mleka, hrane, vazduha, urina, zemljišta i vode. Postoje brze metode za analizu ukupne α/β -aktivnosti, sadržaja ^{226}Ra , ^{234}U , ^{238}U i ^{235}U pijaćih voda;

- 4) Proučavanje geohemijskih i hidrogeoloških procesa u životnoj sredini, kao i monitoring ispuštanja radionuklida iz rudnika i industrije za preradu mineralnih sirovina, što uključuje: ^{14}C datiranje, proučavanje tokova podzemnih voda i njihovo datiranje pomoću ^3H , datiranje sedimenata u morima i jezerima pomoću ^{210}Pb , proučavanje mešanja morskih sedimenata i fluks čestica pomoću ^{234}Th , kao i merenje sadržaja $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}/^{210}\text{Po}$;
- 5) Analiza sadržaja ^{14}C u smešama fosilnih goriva i biogoriva, biomaterijalima, kao i analiza CO_2 emisije.

Većina tečnih scintilacionih detektora je opremljena sa diskriminatorom oblika impulsa (*Pulse-Shape Discrimination*, PSD), kolom koje dozvoljava simultano određivanje α/β -aktivnosti. Konvencionalni LS spektrometri imaju odličnu α - α -energetsku rezoluciju, od 300 do >500 keV FWHM, u zavisnosti od nivoa prigušenja. Najbolju rezoluciju ima Quantulus 1220TM, 270 keV na energiji 5,5 MeV-a.

2.1. Niskofonski tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220TM

Niskofonskim tečnim scintilacionim spektrometrom Quantulus 1220TM (*Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Wallac 1220TM Quantulus*) mogu se ispitivati i veoma niski nivoi radioaktivnosti (veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida), Slika 2.2a. Detektor je dimenzija $1,01 \times 1,56 \times 0,92$ m³ i mase oko 1000 kg. Koristi se za detekciju α - i β -zračenja, Čerenkovljevog zračenja, X-zraka, Augerovih elektrona, luminescencije i γ -zračenja. Quantulus 1220TM ima stabilnu i visoku efikasnost za detekciju α -, β - i niskoenergetskih β -čestica, kao i nizak i stabilan nivou pozadinskog zračenja, pa je pogodan za niskofonska merenja i dostizanje niskih granica detekcije.



Slika 2.2. (a) Quantulus 1220TM (Wallac) (b) Raspored uzoraka na tacnama u Quantulusu

Quantulusa je konstruisan od niskoaktivnih materijala, omogućio je precizna merenja niskih nivoa radioaktivnosti u okolini, kao i datiranje izotopom ^{14}C . Na primer, tricijum se može meriti tehnikama tečne scintilacione spektroskopije (LSC) i u gasnim proporcionalnim brojačima (GPC). LSC metoda je pogodnija od GPC tehnike prilikom analize voda zbog direktnog kombinovanja uzorka sa tečnim scintilacionim koktelom, zbog manje zahtevne pripreme uzorka i veće efikasnosti brojanja. Osnovne prednosti Quantulusa u odnosu na druge tipove detektora su:

- visoka stabilnost, karakteristična i tokom dugog vremena merenja;
- napredno razdvajanje α - i β -spektara, zahvaljujući klasifikaciji nezavisnih amplituda impulsa na osnovu njihovog oblika;
- pasivna atenuacija zračenja iz okoline (olovna zaštita sa dovoljno niskom radioaktivnošću), i aktivna zaštita od kosmičkog zračenja i zračenja iz sredine, koja sprečava gubitke u efikasnosti detekcije (čini je zaštitni detektor scintikator na bazi mineralnog ulja, i dve dodatne PMT cevi koje rade u antikoincidenciji, i okružuju komoru sa uzorkom i sistem od dve PMT cevi).

Fotomultiplikatori u Quantulusu pokazuju niske inherentne pozadinske efekte i spektralnu stabilnost, i karakterišu se visokom kvantnom efikasnošću.

U cilju što tačnijeg merenja niskih aktivnosti, u narednom tekstu biće reči o optimizaciji uslova merenja kod Quantulusa, koju omogućuju sofisticirane metode redukcije pozadinskih efekata, merenje zasnovano na tehnologiji višekanalnih analizatora, fleksibilno vreme merenja, sposobnost smanjenja elektronskog šuma i velik kapacitet smeštanja i obrade podataka u memoriji računara. Koncept totalne optimizacije, realizovan kroz konstrukciju i

dizajn Quantulusa, omogućio je tačna i precizna merenja niskih nivoa radioaktivnosti, koja su karakteristična za datiranje radiokarbonom ili analizu uzoraka u životnoj sredini.

Detektor mora biti povezan sa kompjuterom, kako bi se podaci dobijeni brojanjem uzorka unutar merne komore smeštali u memoriju računara. Štaviše, rad Quantulusa kontroliše se kompjuterskim softverom WinQ, a analiza spektara vrši se u programu EasyView. Za svaki mereni uzorak dobija se informacija o odbroju, prikaz generisanog spektra unutar 1024 kanala, ID uzorka, vreme merenja, kao i neke dodatne informacije koje je korisnik tražio tokom merenja, kao što je indikator nivoa prigušenja uzorka.

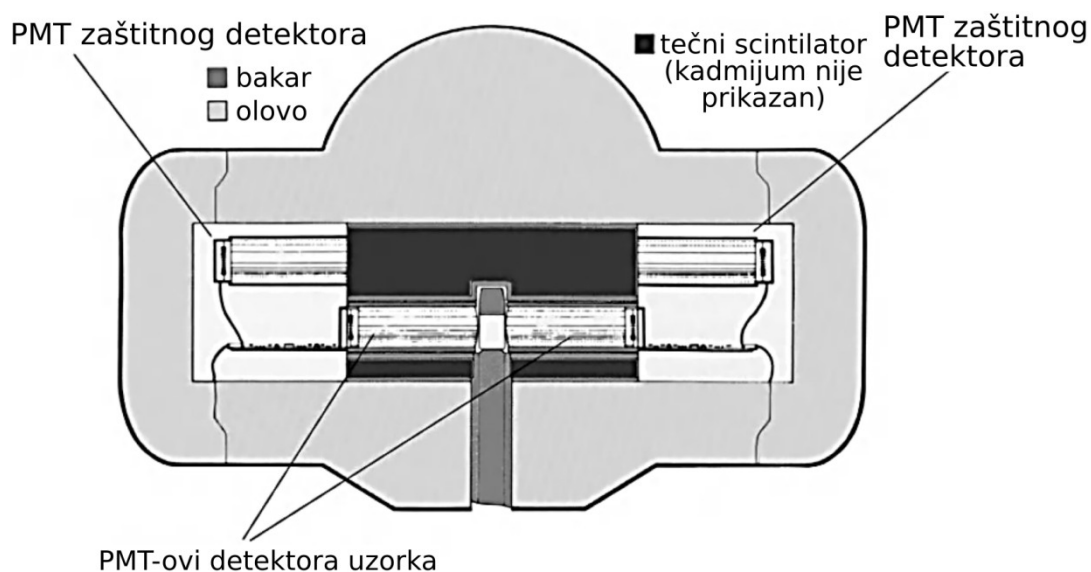
Rad sa uzorcima. Maksimalna zapremina uzorka je 20 ml, mada se ekstrakcijom i tehnikama za obogaćivanje uzoraka može prekoncentrisati i samim tim, postići veća osetljivost. Fleksibilno rukovanje sa uzorcima uspostavljeno je pomoću tri, programski kontrolisana, 4×5 matična niza za uzorke (tri tacne na koje se postavljaju uzorci prikazane su na Slici 2.2b). Uzorci se obično mere u ciklusima po nekoliko puta uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja, a na kraju merenja se određuje prosečna vrednost odbroja. Moguće je zadati različito vreme merenja individualno za svaki uzorak. Često se u laboratorijskoj praksi mere kalibracioni i neaktivni uzorci zajedno sa setom nepoznatih uzoraka. Na taj način, efikasnost i nivo pozadinskog zračenja mogu se proveriti tokom merenja nepoznatih uzoraka, što omogućuje monitoring stabilnosti i uzorka i instrumenta, kao i detekciju eventualnih varijacija pozadinskih efekata, pa je samim tim i merenje pouzdanije. Moguć je i rad pod ekstremnim ili promenljivim uslovima, s obzirom na to da se unutrašnjost instrumenta održava na konstantnoj temperaturi u okviru 12 °C razlike u odnosu na temperaturu okoline. Hlađenje pomoću 4 elektronski bešumna Peltierova elementa može se i poboljšati uvođenjem cirkulacije vode.

2.1.1. Detektorska zaštita

Radi postizanja što niže granice detekcije, instrument mora biti stabilan tokom dugih perioda brojanja, a pozadinski efekti moraju biti maksimalno umanjeni. Niski nivoi pozadinskog zračenja karakteristični za rad Quantulusa uporedivi su sa nivoima koji se postižu na instrumentima u podzemnim laboratorijama. Za ovakav režim Quantulus ima ugrađen sistem redukcije pozadinskog zračenja oko komore sa bočicama, koji se sastoji od pasivne i aktivne zaštite (slike 2.3 i 2.4).

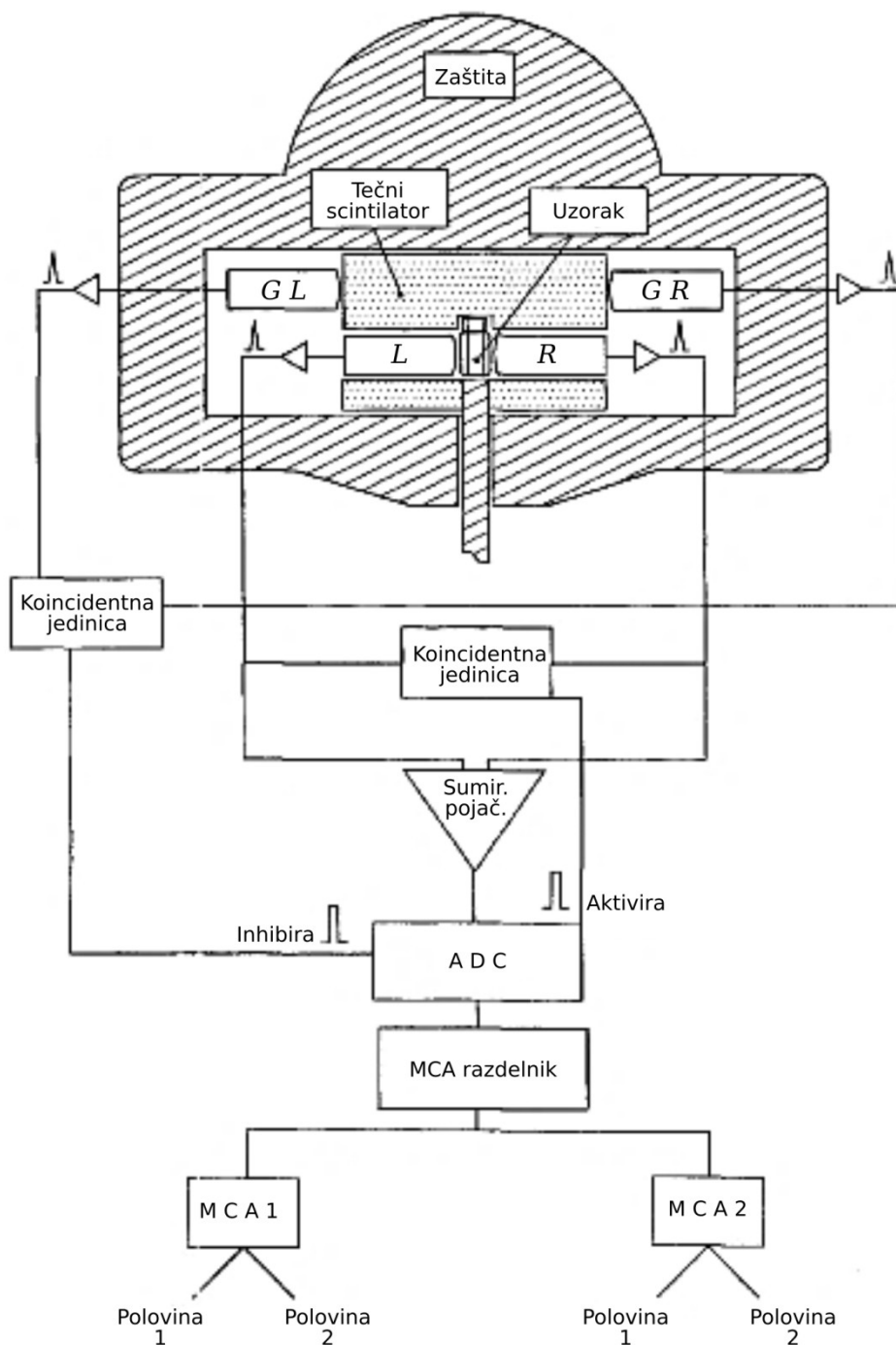
Pasivna zaštita sačinjena je od nekoliko slojeva: (1) masivne asimetrične olovne zaštite (sa niskim nivoom radioaktivnosti) koja atenuira veći deo γ -zračenja iz okoline i meku mionsku komponentu kosmičkog zračenja, i (2) sloja bakra koji apsorbuje X-zračenje i sloja kadmijuma koji apsorbuje termalne neutrone koji nastaju u olovu interakcijom kosmičkih zraka. Olovna zaštita težine 630 kg, najdeblja je direktno iznad komore za merenje, oko 20 cm (tu je i najveći intenzitet kosmičkog zračenja koje je potrebno prigušiti), dok terestrijalno zračenje sa donje strane komore atenuira zaštita debljine 15 cm. Bočne strane komore zaštićene su od γ -zračenja iz okruženja detektora slojem 7–11 cm olova. Prag signala podešen je ispod nivoa termalnih efekata PMT-a, pri čemu je dozvoljena detekcija najslabijih signala izazvanih spoljašnjim zračenjem u zaštitnom veto detektoru (tj. u detektoru aktivne

zaštite). Pasivna zaštita ne uklanja tvrdi mionsku komponentu kosmičkog zračenja, ni visokoenergetsko γ -zračenje.



Slika 2.3 Šema detektorske komore sa aktivnom i pasivnom zaštitom u Quantulusu 1220TM.

Aktivna zaštita od detekcije koincidentnih događaja (uspostavljanjem antikomptonovske zaštitne tehnologije) zasnovana je na scintilatoru na bazi mineralnog ulja i predstavlja veto detektor. Služi otklanjanju prirodnih fluktuacija koje potiču od pozadinskih efekata. Otklanja signale koji se registruju od uzorka a poreklom su od γ -zraka iz okoline i 100% miona energija reda GeV-a, čiji fluks varira u skladu sa promenama atmosferskog pritiska i vlažnosti vazduha. Ako merenje traje duže, nema potrebe za korekcijom atmosferskog pritiska u Quantulusu.



Slika 2.4 Uloga višekanalnog analizatora MCA1 u aktivnoj antikoincidentnoj zaštiti.

Aktivnu zaštitu čini asimetrični štít sa tečnim scintilatorom, odnosno cilindar u čijoj cevi je postavljen veto detektor aktivne zaštite, tečni scintilator koji okružuju dve PMT cevi. Ova cev je izvan ose, pa je debljina scintilatora najveća iznad komore za merenje i fotomultiplikatorskih cevi. Aktivni element u zaštiti je scintilator na bazi mineralnog ulja, čije scintilacije registruju dva dodatna PMT-a, kao što je prikazano na Slici 2.4.

U Quantulusu su upotrebljena dva fotomultiplikatora za detekciju pozadinskih efekata i dva zasebna za odbroj koincidentnih događaja. Komora sa uzorkom je zatvorena unutar veto

detektora aktivne zaštite, a uzorak, kao i štít detektora, optički su izolovani jedan od drugog i tako doprinose redukciji pozadinskih efekata, koja je nezavisna od stepena prigušenja u uzorku i od dužine impulsa. Svaki događaj detektovan ovim veto detektorom simultano sa detektorom uzorka ne može se pripisati događaju u uzorku, te je kao takav odbijen. Znači da detektor uzorka, odnosno dva PMT-a oko uzorka, rade u antikoincidenciji sa zaštitnim veto detektorom – tj. sa dva fotomultiplikatora oko aktivne zaštite.

Brze čestice kosmičkog zračenja mogu izazvati i Čerenkovljevo zračenje u staklu PMT-a. Da bi se prihvatanje ovih signala u instrumentu izbeglo, aktivna zaštita takođe okružuje PMT cevi koje su oko komore sa uzorkom. Ukoliko jonizujuće zračenje tokom prolaska kroz detektor stvori ekscitovane atome i molekule, oni u aktivnoj zaštiti izazivaju scintilacije koje se mogu detektovati i u PMT cevima oko uzorka. Impuls u zaštitnom detektoru aktivira logički signal. Ukoliko je signal iz detektora uzorka u koincidenciji sa impulsom koji registruju dve PMT cevi oko aktivne zaštite, to se može iskoristiti na dva načina: da se spreči A/D konverzija impulsa (analognog u digitalni signal), ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora i omogući da konvertovani impuls bude smešten u drugom delu (Half 2) MCA, čineći spektar pozadinskog zračenja.

Funkcionisanje aktivne zaštite i monitoring intenziteta pozadinskog zračenja u toku merenja mogu se uspostaviti primenom dve metode:

(a) MCA 2 (drugi višekanalni analizator) meri energetski spektar pozadinskog zračenja u zaštiti, pošto je elektronika detektora uzorka ista kao i kod detektora aktivne zaštite. Konfiguracija MCA 2 može se podesiti tako da drugi deo (Half 2) ovog analizatora meri impulse iz PMT-a oko uzorka, koji su u koincidenciji sa impulsima detektora iz aktivne zaštite, dok se u prvom delu (Half 1) mere svi ostali antikoincidentni impulsi. Fonski signali nisu stabilni jer variraju u zavisnosti od kosmičkog fluksa, tj. od Sunčeve aktivnosti, atmosferskog pritiska ili mase vazduha koja je iznad instrumenta.

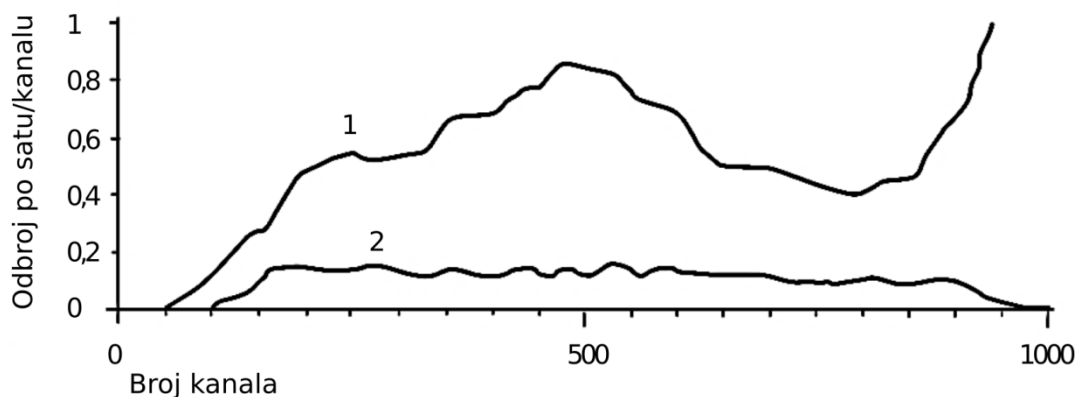
(b) Ako se koristi logički signal iz zaštite kao memorijski podeljen signal za prvi dualni višekanalni analizator MCA 1 (Slika 2.4), prvi deo MCA 1 (Half 1) će sadržati spektar uzorka u antikoincidenciji sa zaštitom – prihvaćene odbroje iz uzorka, a MCA 1 (Half 2) će sadržati spektar impulsa iz detektora aktivne zaštite koji su u koincidenciji sa zaštitom – odbijene odbroje.

Izmereni neaktivni uzorci u alfa prozoru⁶ niži su do 2,9 puta, a u beta prozoru i do 4,4 puta ukoliko je antikoincidentni štít aktivan. Antikoincidentna zaštita ne samo što redukuje pozadinsko zračenje, nego i različito utiče na odbroje različitih radionuklida: na α -, β - i β/γ -emitere bez β/γ -kaskadnih događaja njen uticaj je zanemarljiv, međutim, kod β/γ -emitera sa β/γ -kaskadnim emisijama značajno redukuje odbroje. Prikaz izmerenog spectra pozadinskog zračenja sa i bez uključene aktivne zaštite dat je na Slici 2.5.

Aktivna zaštita redukuje pozadinske efekte bez gubitaka u efikasnosti detekcije, a obezbeđuje odlične performanse brojača čak i u području sa značajnom aktivnošću u okruženju (u okolini Černobila, na primer). Osnovni napredak tehnike primenjene na

⁶ Podešavanje optimalnog mernog prozora pri analizi alfa i beta spektara razmotreno je u odeljku 2.3.

Quantulusu za koincidentno brojanje događaja je u tome što omogućuje izolaciju između zaštitnog veto detektora i detektora uzorka. To znači da kvalitet uzorka i scintilatora ne utiče na uspešnost redukcije pozadinskih efekata, jer signal koji potiče od samog uzorka ne prodire u zaštitni detektor.

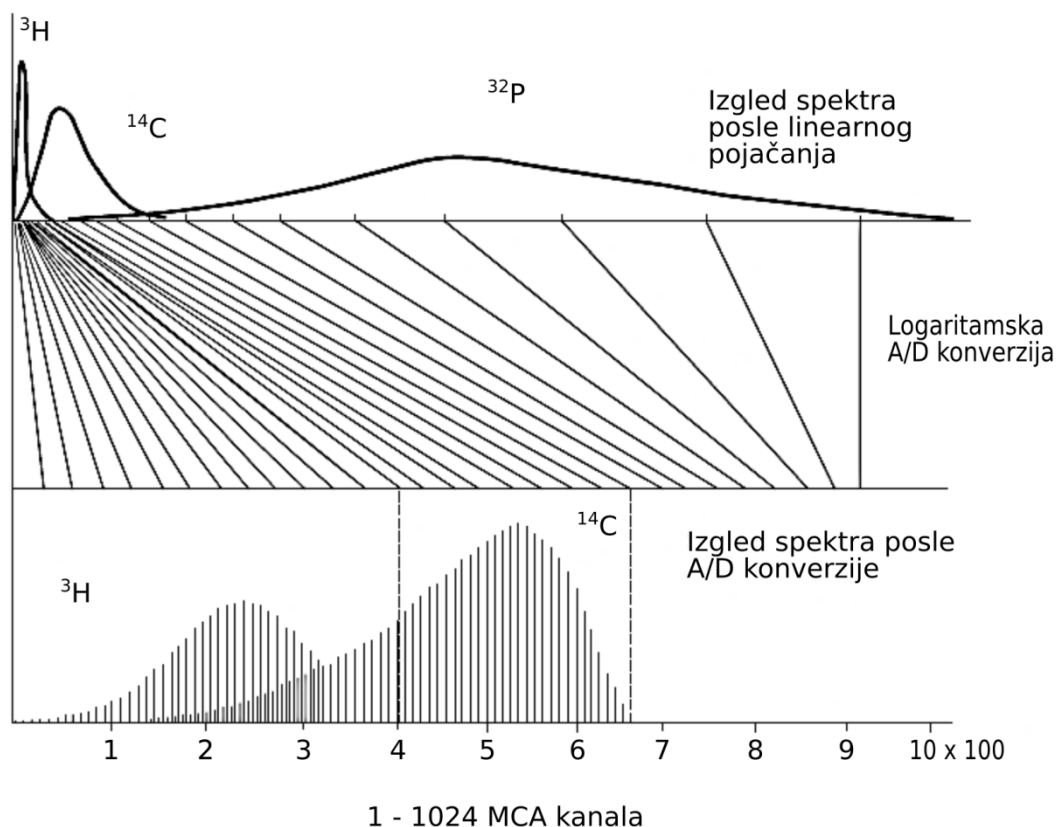


Slika 2.5 Nivo pozadinskog zračenja u Quantulusu bez aktivne zaštite (1) i sa aktivnom zaštitom (2).

2.1.2. Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA)

Kako bi se postigla tačnost u prikupljanju podataka na Quantulusu, ne uzimaju se u obzir samo parametri koji su povezani sa statistikom brojanja, već i parametri koji opisuju okruženje instrumenta – varijacije fluksa, kontaminacija radonom i slično. Tokom dugog perioda brojanja neophodnog za merenje niskih aktivnosti, moraju se takođe pratiti stabilnost uzorka i eventualne promene u efikasnosti detekcije. Dalje, često je neophodno detektovati i korigovati hemiluminescenciju i statički elektricitet. S druge strane, efikasnost aktivne zaštite takođe utiče na rezultate brojanja, pa se i njene eventualne varijacije moraju pratiti. Sve ove zahteve ne mogu ispuniti brojači bazirani na diskriminaciji visine impulsa ili tehnologija sa jednim višekanalnim analizatorom, te je uveden princip merenja pomoću višekanalnog analizatora (*MultiChannel Analyzer, MCA*).

U Quantulusu se nalaze dva višekanalna analizatora, jedan služi kao aktivna zaštita, a drugi beleži spektre. Oni su podeljeni na dve polovine (Half 1, Half 2) i omogućuju simultano merenje četiri spektra, svakog sa rezolucijom od 1024 kanala. Možemo ih podesiti tako da logički signal koji dolazi iz koincidentnog kola, elektronike analizatora impulsa, aktivne zaštite ili zaštitnih fotomultiplikatora, može biti selektovan tako da se pokrene ili zaustavi A/D konverziju impulsa ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora (konvertovani impuls se smešta u drugu polovinu MCA).



Slika 2.6. Funkcija višekanalnog analizatora. Izgled spektara nakon linearnog pojačavanja i A/D konverzije.

Pojačavač impulsa daje seriju linearno pojačanih impulsa raznih amplituda koji se konvertuju iz analognih u digitalne signale. Višekanalni analizator prikazuje podatke kao spektar amplituda impulsa po energetskim kanalima. A/D konverzija je logaritamska. Logaritamsko predstavljanje spektara obezbeđuje konstantnu energetsku rezoluciju, a za niskoenergetske izotope (^3H) poboljšava mogućnosti optimizacije odnosa signala prema pozadinskom zračenju. Logaritamski prikaz proširuje niskoenergetski deo spektara, prikazujući ga u većem opsegu kanala u odnosu na linearni spektar amplituda impulsa višekanalnog analizatora. Ovo je posebna pogodnost za merenja niskoenergetskih emitera kao što su ^3H i ^{14}C (njihovi spektri nakon A/D konverzija su prikazani na Slici 2.6). Visokoenergetski deo spektara će nakon konverzije biti zgusnut.

Nakon izvršene optimizacije uslova merenja moguće je podesiti opseg merenja (tj. odrediti granice prozora) u manjim koracima, što povećava rezoluciju spektara (Slika 2.6). Softverski paket WinQ daje mogućnost odabira granica spektra (granica prozora) postavljanjem gornjeg i donjeg kursora, čime se postavljaju granice analiziranog spektara, i u okviru tih granica dobija odbroj uzorka.

U softverskom paketu WinQ postoje tri ugrađene postavke MCA konfiguracije, koje su podešene za merenje ^3H , ^{14}C i ukupne alfa/beta aktivnosti. Konstruisane su na osnovu jednostavnih Bulovih logičkih komandi. One se selektuju prilikom zadavanja protokola merenja i daju optimalne uslove merenja sa maksimalnom zaštitom. Na primer, kod

konfiguracije za merenje tricijuma, eliminiše se šum iz fotomultiplikatora i koincidentni signali iz zaštite i uzorka, snima se hemiluminescentni spektar preko kola sa zakasnelom koincidencijom (*Delayed Coincidence Circuit*, DCOS) kola u drugu polovinu MCA, a zadržava spektar koji potiče od aktivnosti uzorka u prvoj polovini. Koincidentno kolo sa zakasnelom koincidencijom postavljeno je za tricijum i druge niskoenergetske beta emitere, da bi se detektovao interferirajući proizvoljan koincidentni signal, poput hemiluminescencije. Zakasneli koincidentni impuls je usmeren na višekanalni analizator MCA i čuva se kao hemiluminescentni spektar, kojim se zatim vrši korekcija koincidentnog spektra (oduzimanjem ova dva spektra) po svim kanalima.

Međutim, moguće je kreirati postavke oba višekanalna analizatora i odabrati signale koji će generisati četiri snimljena spektra (spektar hemiluminescentnih događaja, događaja pozadinskog zračenja generisanih u zaštitnom detektoru itd.). Na ovaj način, moguće je, na primer, snimiti i spektar Čerenkovljevog zračenja. Ovde će biti detaljno prikazana postavke MCA za snimanje alfa/beta spektara.

Alfa/beta konfiguracija (WinQ), Tabela 2.1, podrazumeva da se samo koincidentni događaji iz uzorka analiziraju uz PSA diskriminator α/β -impulsa. Impulsi duži od postavljenog PSA nivoa (α -događaji) usmeravaju se u drugu polovinu MCA1 (spektar SP12), dok kraći (β -događaji) formiraju spektar u prvoj polovini MCA1 (SP11). Kada je PSA pravilno postavljen, SP11 sadrži čist beta spektar, a SP12 čist alfa spektar. MCA2 služi za monitoring performansi zaštitnog (*guard*) detektora. SP22 sadrži događaje u zaštiti koincidentne sa događajima iz uzorka (tj. događaje u zaštiti koji su ili aktivni ili su redukovali pozadinske događaje poreklom iz kosmosa ili okruženja, i uglavnom ga formiraju mioni koji prolaze kroz olovnu zaštitu). SP21 sadrži ostale događaje, tj. antikoincidentne događaje koji čine većinu odbroja iz zaštite, budući da su dimenzije zaštite daleko veće od uzorka (sadrži visokoenergetski mionski pik, kontinuum uzmaknutih komptonovskih elektrona nakon interakcije sa gama fotonima koji su prošli kroz olovnu zaštitu, kao i niskoenergetski deo spektra šuma fotomultiplikatorskih cevi).

Tabela 2.1 WinQ konfiguracija za snimanje alfa/beta spektara

	ADC ulaz	ADC okidač	Zabrana	Podela memorije
MCA 1	LRSUM	L*R	G	PSA
MCA 2	GSUM	G	N	L*R

Input – selekcija analognih signala koji će biti konvertovani

LRSUM – sumirani signal iz levog i desnog PMT-a (=L+R)

GSUM – sumirani signal iz levog i desnog PMT-a u detektoru zaštite (=GL+GR)

A/D conversion Trigger pulse – logički signal koji će izvršiti A/D konverziju

L*R – koincidentni signal iz levog i desnog PMT-a

G – koincidentni signal iz levog i desnog PMT-a u detektoru zaštite

Conversion inhibit pulse – zabrana konvertovanja signala

G – signal iz detektora zaštite

N – nema zabrane konvertovanja signala

Memory split selection (selection of MCA half for converted pulse) – logički uslov koji usmerava konvertovani impuls u prvu ili drugu polovinu MCA

PSA – analizator oblika signala

L*R – koincidentni signal iz levog i desnog PMT-a

Dva višekanalna analizatora u Quantulusu obezbeđuju čuvanje potpunih informacija o spektru; ukoliko je potrebno, može se snimiti i spektar odbijenih odbroja usled koincidentne detekcije na oba para fotomultiplikatora.

2.1.3. Analiza impulsa na Quantulusu

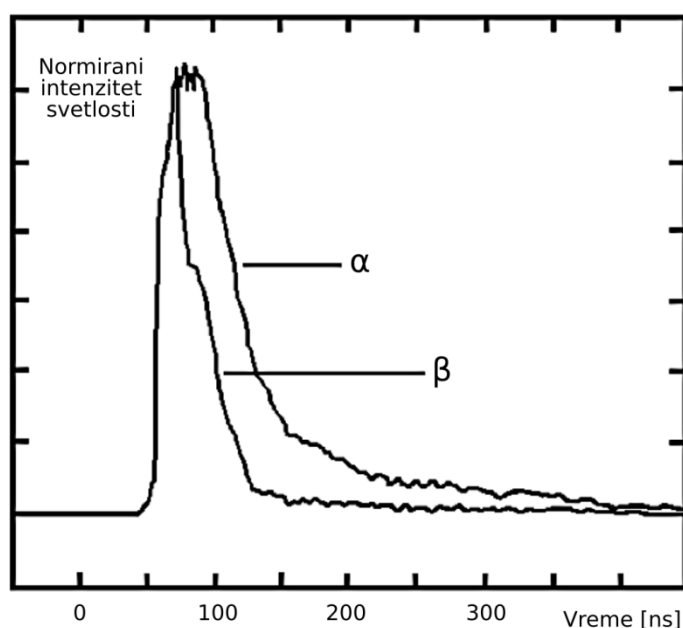
Korisnicima su dostupna dva kola analize impulsa: analizator oblika impulsa (*Pulse Shape Analysis*, PSA) koji vrši separaciju alfa i beta spektara, kao i dodatnu redukciju pozadinskih efekata; i komparator amplituda impulsa (*Pulse Amplitude Comparator*, PAC), koji se koristi da se izbegne mešanje elektromagnetnih signala između fotomultiplikatora, što dodatno umanjuje uticaj pozadinskih efekata.

2.1.3.1. Analiza oblika impulsa (PSA kolo)

PSA kolo obezbeđuje identifikaciju čestica jonizujućeg zračenja, što omogućuje simultano snimanje čistih α - i β -spektara i detekciju veoma malih α -aktivnosti u prisustvu visoke β -aktivnosti. Takođe obezbeđuje znatnu redukciju β -pozadinskog zračenja, pogotovo u staklenim bočicama, jer dodatno smanjuje nivo pozadinskog zračenja koji je već redukovan aktivnim antikoincidentnim zaštitnim detektorom.

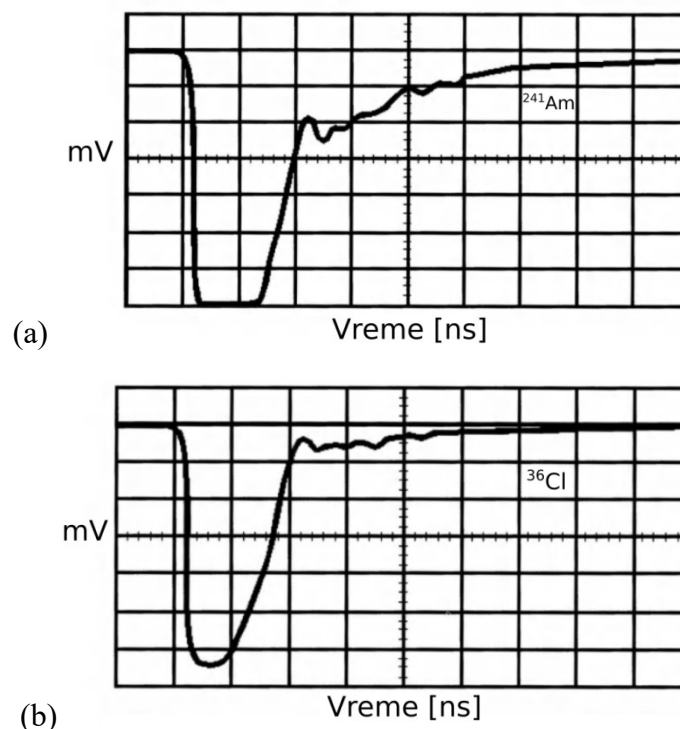
Alfa čestice emituju energiju oko 5 MeV ili više, što omogućuje nastanak tipletnih stanja u rastvaraču, koja se zatim deekscituju do osnovnog stanja sporije od singletnih stanja

produkovanih β -česticama. U literaturi se mogu pronaći istraživanja koja potvrđuju da je odložena komponenta (“rep” signala) funkcija broja singletnih i tripletnih ekscitovanih stanja π -elektrona koji se generišu prolaskom jonizujućeg zračenja kroz scintilacioni koktel, pri čemu alfa čestice (tj. teške naelektrisane čestice) produkuju više tripletnih stanja od lakih beta čestica. Samim tim merenje vremena trajanja ili dužine impulsa obezbeđuje identifikaciju čestice koja je izazvala taj impuls, i predstavlja osnovu mogućnosti za simultanim snimanjem čistih α - i β -spektara nekog uzorka. Razlike u obliku impulsa izazvanih interakcijama α - i β -čestica u scintilacionom koktelu mogu se zapaziti na slikama 2.7 i 2.8. Na Slici 2.7 prikazani su normirani impulsi α - i β -čestica u opštem slučaju (kao pozitivni signali), dok Slika 2.8 prikazuje signale kakvi se zaista dobijaju u slučaju detekcije ^{241}Am i ^{36}Cl . Vreme trajanja impulsa (deekscitacije u scintilacionom koktelu⁷) je za 35–40 ns duže ukoliko je izazvano interakcijom sa α -česticama.



Slika 2.7 Oblici normiranih impulsa za α - i β -događaje u opštem slučaju.

⁷ Vreme trajanja deekscitacija takođe zavisi od rastvarača koji čini osnovu nekog koktela. Brže vreme deekscitacija karakteristično je za isparljive rastvarače kao što su ksilen, pseudokumen, toluen i dioksan. Klasa „bezbednijih“ koktela koji su danas pretežno u upotrebi, ima sporije deekscitacije, kao što je slučaj sa svim koktelima zasnovanim na diizopropil-naftalenu (DIN).

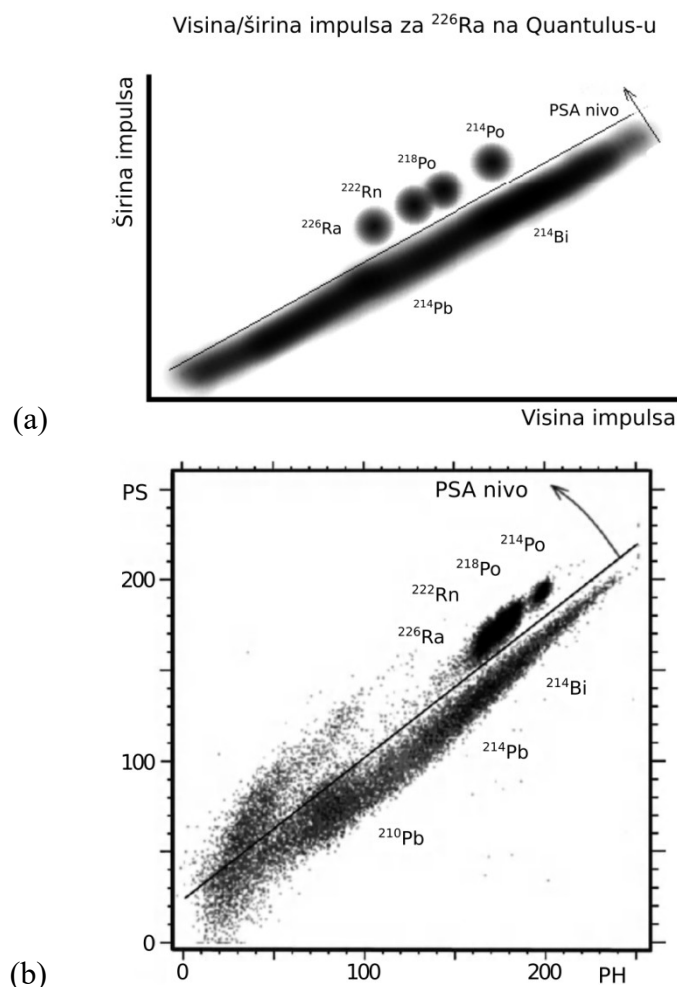


Slika 2.8 Oblici impulsa: (a) za α -emiter, ^{241}Am , i (b) za β -emiter, ^{36}Cl .

Alfa pozadinski efekti su prilično redukovani primenom PSA kola u odnosu na ukupne pozadinske efekte u uzorku, pri čemu je spektar pozadinskog zračenja sastavljen većinom od kratkih impulsa beta tipa.

Princip rada analizatora oblika impulsa. Integracijom završnog dela signala za dovoljno dug vremenski period postaje moguće razlikovati kratke i duge impulse (što se zapaža i na Slici 2.7). Dobijena mera dužine impulsa (tj. mera površine ispod krive) normira se zatim na visinu impulsa, čime se postiže nezavisnost amplitude.

U ovom procesu spektar amplituda (energija) α/β -impulsa transformiše se u trodimenzioni grafik: odbroj u zavisnosti od amplitude impulsa (ukupnog signala) i spektra impulsa, tj. dužine završnog dela signala. Odgovarajući prikazi su dati na slikama 2.9 i 2.10. Elektronsko razdvajanje impulsa na α - i β -spektar postiže se deljenjem ravni amplituda/dužina impulsa na dva dela pomoću prave koju korisnik može sam podesiti. Impulsi iznad nje se usmeravaju na spektar dugih impulsa (ako je ova prava korektno odabrana, dobijamo čist α -spektar), a impulsi ispod nje se smeštaju u spektar sa kratkim impulsima (ako je ova prava korektno odabrana, dobijamo čist β -spektar). Položaj linije podele kontroliše se podešavanjem PSA vrednosti, i zavisice od vrste rastvarača, scintilatora i nivoa prigušenja. Naravno, PSA kolo ima odlične performanse za širok spektar scintilacionih koktela. Za analizu oblika impulsa α - i β -događaja može poslužiti ^{226}Ra , koji je idealan radioizotop jer ima potomke koji su i α - i β -emiteri.



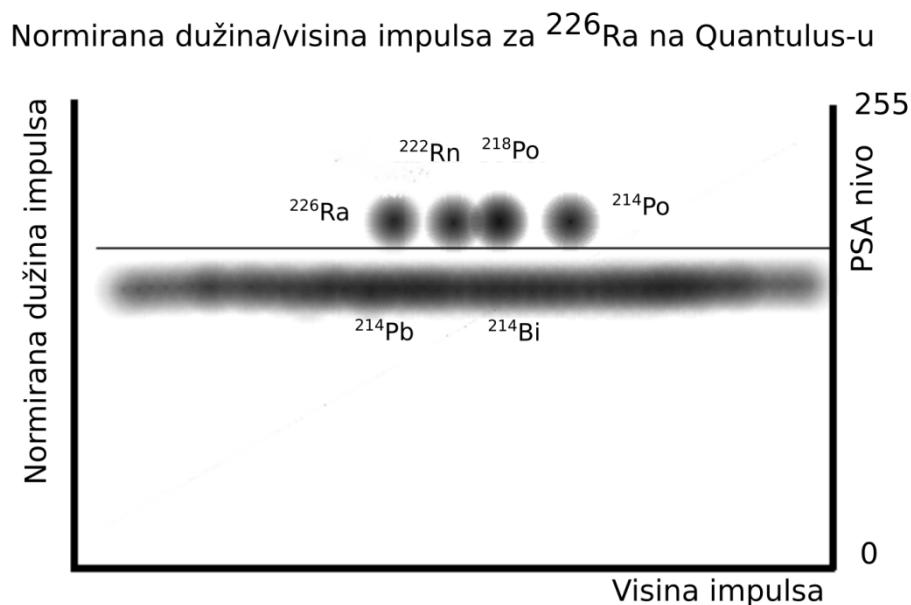
Slika 2.9 (a) Teorijski 3D spektar ^{226}Ra u zavisnosti od amplitude ukupnog impulsa i dužine završnog dela impulsa, (b) Razdvajanje α - i β -događaja poreklom iz ^{226}Ra izvora u LSC instrumentu i njihov prikaz u koordinatama visine impulsa (*pulse-height, PH*) i oblika impulsa (*pulse-shape, PS*).

Interesantno je uporediti teorijsko predviđanje izgleda opisanog 3D grafika i eksperimentalno dobijenih rezultata na slikama 2.9a i 2.9b. Na Slici 2.9b spektri su iz 1024 kanala sačuvani u rezoluciji od 256 kanala. Razlika grafika 2.9a i 2.9b nastaje na nižim kanalima. Naime, na eksperimentalno dobijenom grafiku, Slika 2.9b, događaji niskih energija generisani iznad PSA nivoa potiču od sporih fluorescentnih prelaza u staklu bočice, koje izaziva kosmičko zračenje ili zračenje iz okoline.

PSA kolo radi simultano sa antikoincidentnim zaštitnim detektorom (ali nezavisno od njega), od kojeg je detektor oko uzorka optički izolovan. Dakle, tokom rada PSA kola, niskofonsko brojanje je i dalje omogućeno. U procesu razdvajanja spektara, u uzorku od 8 ml vode + 12 ml koktela, pogrešno klasifikovanih α/β -impulsa ima manje od 0,2%.

PSA nivo moguće je podesiti tako da "odseče" efikasnost brojača za β -impulse za npr. 5%, što bi redukovalo nivo β pozadinskog zračenja pogotovo u slučaju upotrebe staklenih bočica, pri čemu bi se i dodatno redukovao već nizak nivo pozadinskog zračenja postignut

radom antikoincidentnog zaštitnog detektora. Softver omogućuje podešavanje PSA nivoa na osnovu vrednosti faktora doberte (*Figure Of Merit, FOM*) definisane u izrazu (2.19). Analogno prethodnom, nivo α -pozadinskog zračenja se redukuje se "odsecanjem" efikasnosti brojača za α -impulse.



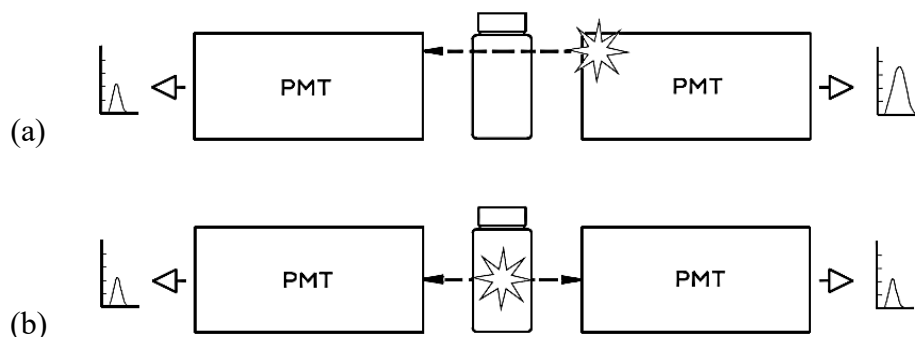
Slika 2.10 Teorijski 3D spektar ^{226}Ra u zavisnosti od amplitude impulsa i dužine završnog dela impulsa normirane na amplitudu impulsa.

Primena PSA kola. Kolo se dominantno koristi za separaciju α/β -spektara i za dodatnu redukciju pozadinskog zračenja tokom snimanja i α - i β -spektara. Pozadinsko zračenje kod LSC detektora se većim delom sastoji od kratkih impulsa i stoga pripada β -spektaru, dok su impulse koji potiču od α -pozadinskog zračenja obično mnogo manji od $0,1 \text{ min}^{-1}$. Zato se raspad iz nizova prirodnih radionuklida mogu meriti sa većom osetljivošću ako se broje samo njihove alfa emisije, a ne njihova ukupna α/β -aktivnost. Druga primena je merenje izrazito niskih α -aktivnosti u prisustvu daleko značajnih β -aktivnosti. Na primer, Wallacovi brojači mogu registrovati manje od 1 min^{-1} α -aktivnosti u prisustvu 60 000 puta veće β -aktivnosti.

Uticao prigušenja na analizu oblika impulsa. Dužina impulsa zavisi od prigušenja u uzorku – što je veće prigušenje, kraći je impuls, i to je fizički fenomen, ne zavisi od instrumenta. Kada je nivo prigušenja konstantan u merenim uzorcima, nema potrebe podešavati PSA nivo za svaki uzorak ponaosob jer efikasnost ostaje ista. Ako je razlika u nivou prigušenja velika (> 50 kanala), moguće je izabrati dva rešenja: (1) optimalni PSA nivo podesi se pre merenja uzorka za dati stepen prigušenja; (2) pri merenju uzorka PSA nivo se ostavi na optimalnoj vrednosti dobijenoj za uzorke sa najnižim nivoom prigušenja, ali se mora koristiti kalibraciona kriva prigušenja (zavisnost efikasnosti od SQP(E) pošto efikasnost za alfa čestice opada kod višeg stepena prigušenja. Kod Quantulusa važi da što je PSA nivo za optimalnu separaciju α/β niži, tim je viši stepen prigušenja.

2.1.3.2. Poređenje amplituda impulsa (PAC)

PAC kolo smanjuje komponentu pozadinskog zračenja koja je izazvana mešanjem elektromagnetnih signala fotomultiplikatorskih cevi u toku LSC merenja.



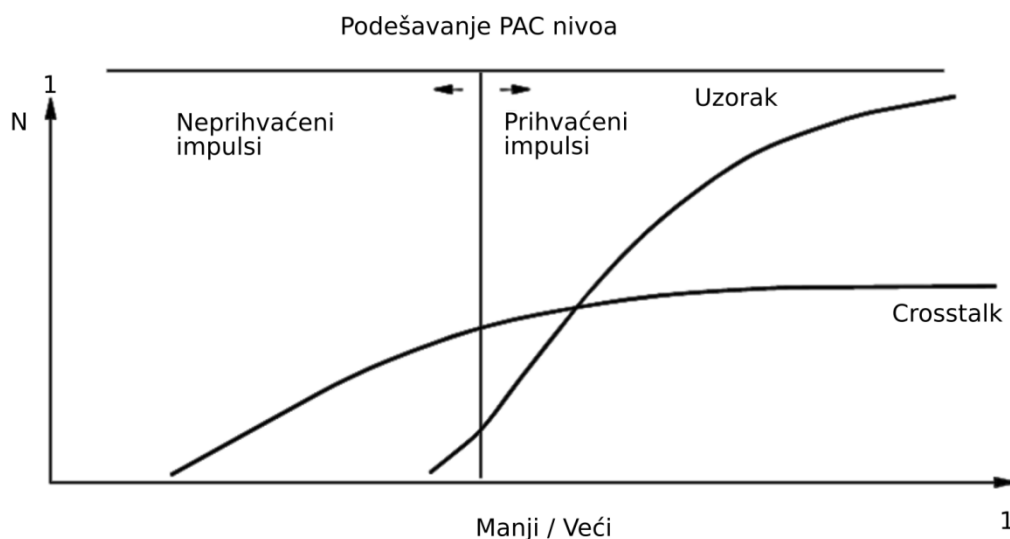
Slika 2.11 Amplitude generisanih signala u fotomultiplikatorima u slučaju: (a) fonški događaja izvan uzorka - u staklu PMT-a, koji će biti odbačen, (b) događaja od interesa ili fonški događaja u radioaktivnom uzorku koji će biti registrovan.

Dobar deo pozadinskih događaja u LSC merenjima nastaje zbog fluorescencije i Čerenkovljevog zračenja u fotomultiplikatorima, koji potiču od kosmičkog zračenja, γ -zračenja iz okoline i rezidualnih radioaktivnih nečistoća u materijalima od kojih su konstruisani detektori. Tipično za sve ovakve događaje (koji su se desili izvan bočice sa uzorkom), a koji mogu proizvesti i koincidentni impuls te biti snimljeni u spektru uzorka, jeste da oni sadrže komponentu sa relativno velikom amplitudom iz pogođenog PMT-a i malu amplitudu iz drugog PMT-a, jer ova druga PMT cev takođe može detektovati neke od emitovanih fotona (tzv. *crosstalk*), Slika 2.11a. Scintilacije u uzorku u bočici mogu poticati od radionuklida koji se meri ili od fonških događaja; sa druge strane, one proizvode koincidencije sa mnogo manjim relativnim razlikama između komponenti amplituda iz pojedinačnih PMT-a jer je raspodela fotona izotropna, Slika 2.11b.

Koincidentni impuls sastoji se od izlaznih komponenti iz oba zasebna PMT-a. Očigledno je da će manji ili veći odnos amplituda ovih dvaju komponenti imati neku vrednost unutar opsega približno od 0, u slučaju da se amplitude značajno razlikuju, do 1, kada su amplitude iste. U zavisnosti od konvencije (uzmimo, na primer, da je usvojeno da se amplituda signala u levom PMT-u deli amplitudom signala u desnom PMT-u), možemo da očekujemo da dobijeni odnos amplituda signala može biti veći od 1 (ako je, recimo, registrovani signal u levom PMT-u veći od signala u desnom PMT-u) ili manji od 1 (u obrnutom slučaju). U skladu sa navedenim, manji od 1, odnosno veći od 1 odnosi koincidentnih signala u uzorku biće raspoređeni mnogo bliže jedinici, za razliku od koincidencija ostvarenih među fotomultiplikatorima.

Pristupom PAC kolu brojača selektuje se PAC kao deo sistema koji učestvuje u postavljanju uslova za propuštanje, zaustavljanje ili deobu signala na višekanalnom analizatoru. Korisnik može da podesi PAC nivo od 1–256 (1 znači da je PAC kolo

isključeno), koji odgovara nižim ili višim vrednostima amplituda, koje su u opsegu od približno 0 do približno 0,8.

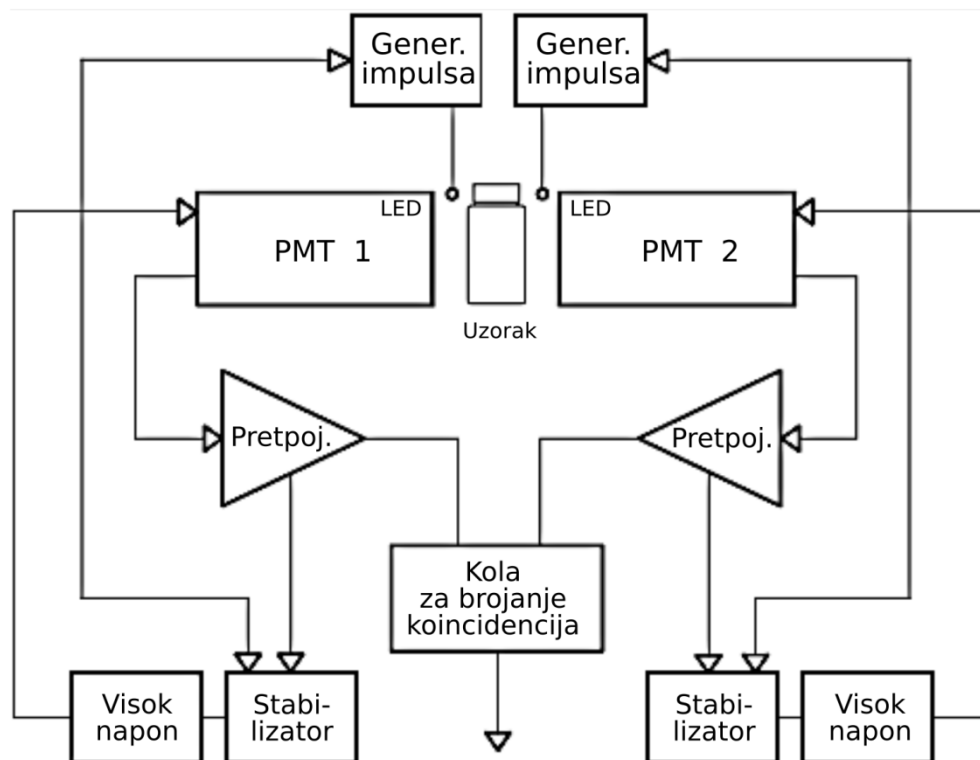


Slika 2.12 Uloga PAC kola kao diskriminatora.

PAC se ponaša kao diskriminator – što je viši PAC nivo selektovan, to međusobno moraju biti bliže amplitude signala iz pojedinačnih PMT-a da bi detektovani koincidentni impulsi bili prihvaćeni (Slika 2.12). Optimalno podešen PAC nivo može se naći merenjem referentnog standarda ispitivanog izotopa i odgovarajućeg neaktivnog uzorka na raznim PAC nivoima, a najbolji nivo će biti onaj sa najvećom postignutom FOM vrednosti. Poređenje amplituda impulsa posebno je efikasno u slučaju upotrebe staklenih bočica u kojima se mere ^{14}C uzorci sa niskim nivoom prigušenja; u ovakvim uzorcima pokazalo se da PAC nivoi > 180 imaju velik uticaj na FOM vrednost.

2.1.4. Automatska stabilizacija kontinualnog spektra (ACSS)

Automatska stabilizacija kontinualnog spektra (*Automatic Continuous Spectrum Stabilizer*, ACSS) obuhvata GaAsP LED-diodu (koja zasvetli oko 60 puta u sekundi) i povratnu spregu do visokonaponskog napajanja fotomultiplikatora. Izlazni signal iz PMT-a poredi se sa unapred postavljenim referentnim nivoom; ukoliko se dogodi bilo kakva promena u visini signala, vrednost visokog napona na PMT cevi se tome prilagođava, kao što prikazuje šema na Slici 2.13. Tako se koriguju promene u detekciji svetlosti ili u fotomultiplikatorskoj elektronici, što, konačno, obezbeđuje stabilnost odbroja (CPM) uzorka do 0,2% u toku 24 h (jer je uzeta u obzir normalna statistička varijacija CPM vrednosti koja je u samoj prirodi radioaktivnog raspada).



Slika 2.13 ACSS sistem - Wallac instrumenti.

Visoki napon automatski podešava izmerenu vrednost (tj. visinu impulsa, odnosno dobijeni CPM), te ga je moguće isključiti kada nije neophodan, a u Quantulusu uključiti samo kada je uzorak u komori za merenje, što produžava trajanje PMT-a i poboljšava njegove performanse. Sledeća pogodnost ACSS sistema je da nema potrebe za komplikovanim dvostrukim zatvaračima svetlosti koji bi zaštitili detektore kada se uzorak ubacuje u komoru, zato što je tada isključen visok napon na detektoru. Podloga koja podiže uzorak sama se ponaša kao zaštita svetlosti kada je uzorak u komori za merenje, što čini sistem pouzdanijim i jednostavnijim u mehaničkom smislu.

ACSS, dakle, pruža visoku stabilnost bez gubitaka u vremenu prilikom merenja, i procesa zagrevanja (npr. posle pada napona). Dvostruki sistem povratne reakcije vrši proveru 100 puta u minuti i, ukoliko je potrebno, podešava odgovor fotomultiplikatora. ACSS daje veliku prednost Quantulusu u poređenju sa drugim brojačima koji se oslanjaju na referentne uzorke.

2.1.5. Redukcija elektronskog šuma

Moderne laboratorije su opremljene različitom elektronskom opremom čije uključivanje i isključivanje može izazvati smetnje u radu LSC brojača, zbog čega se mogu registrovati kratki ali intenzivni impulsi, tj. pikovi sa visokim odbrojem. Dalje, upotreba plastičnih bočica može izazvati probleme sa statičkim elektricitetom ukoliko se one

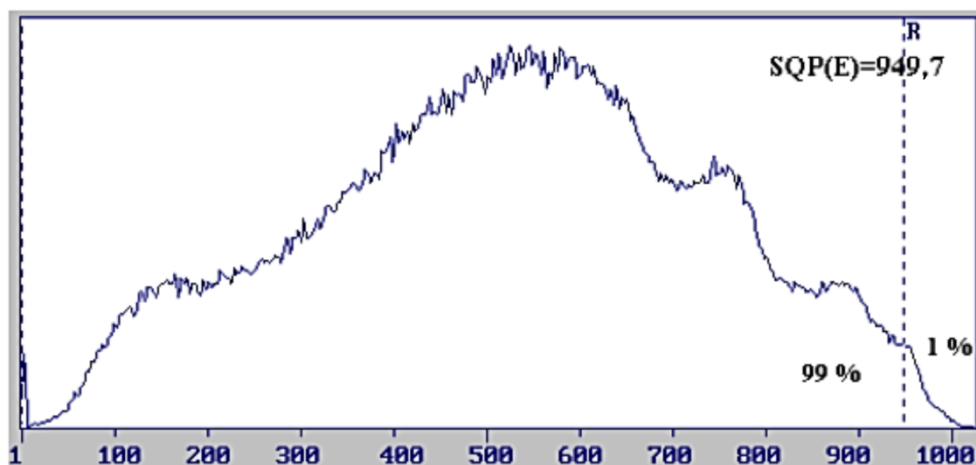
naelektrišu prilikom pripreme uzoraka ili pomeranja unutar brojača. I statički elektricitet se registruje u vidu nasumičnih pikova sa visokim odbrojem. Iz ovih razloga su konstrukciji Quantulusa dodati:

- Peltierov sistem za hlađenje zato što se pri niskim temperaturama redukuju termalne smetnje u fotomultiplikatorima;
- impulsna elektronika, pretpojačavač i pojačavač impulsa dizajnirani su tako da maksimalno pojačaju odnos signala naspram fona i tako ga izdvoje, čemu služe i visok prednapon, PSA kolo i PAC kolo;
- prigušivači radio-frekvencija registruju pomenute smetnje i sprečavaju rad brojača sve dok traju smetnje;
- Visoki napon naizmjenične struje (*Alternating Current High-Voltage*, AC HV) jonizator neutrališe statički elektricitet sa površine bočica; metalni cilindri, postavljeni kao držači bočica sa uzorcima u kasetama i svetlosnim zastorima eliminišu statički elektricitet, a prilikom uvlačenja uzorka u detekcionu komoru, visoki napon razelektriše i dejonizuje preostali statički elektricitet;
- mehanizam izmene uzoraka na tacnama, konstruisan je tako da izazove minimalno trenje među njima; bočice su postavljene unutar metalnih posudica koje štite od svetlosti i potpomažu eliminaciju statičkog elektriciteta;
- naponsko napajanje reguliše visine signala dobijene iz PMT-a; na primer, odabirom visokokoincidentnog načina rada (*High coincidence bias*) mogu se eliminisati niskoenergetski pozadinski efekti, posebno događaji kod staklenih bočica ispod 300-og kanala (samim tim se povećava vrednost FOM), što ima veliku prednost kod merenja visokoenergetskih β -emitera tipa ^{14}C . Naime, signali ispod praga prednapona ne pokreću koincidentno kolo. Dodatni fonski događaji koje stvara staklo bočica u kanalima 1–300 su izazvani beta česticama emitovanih iz ^{40}K , npr. Čerenkovljevo zračenje ili fluorescencija, tako da se ovi događaji efikasno otklanjaju visokim prednaponom sa veoma malim gubitkom događaja koji potiču od ^{14}C . S druge strane, prilikom merenja ^3H , odabire se niskokoincidentnog načina rada (*Low coincidence bias*).

2.1.6. Korekcija prigušenja na Quantulusu

Logaritamska krajnja tačka spektra dobro je definisana pa se zbog toga SQP(E) koristi u Quantulusu kao parametar prigušenja. Kako je rečeno u odeljku 1.2.2.1 (u opisu metode eksternog standarda), višekanalni analizator koji sadrži 1024 logaritamska kanala određuje poziciju 99-og procenta na kraju spektra eksternog izvora. Dakle, SQP(E) predstavlja najviši kanal koji obuhvata 99% svih odbroja koji čine spektar eksternog izvora (što je prikazano na Slici 2.14). Korekcija na prigušenje može se izvršiti upotrebom kalibracione krive zavisnosti efikasnosti detekcije od stepena prigušenja, tj. nivoa eksternog standarda SQP(E). Ova korekciona kriva prigušenja dobija se merenjem seta standarda, serije uzoraka koji sadrže isti radionuklid u scintilacionom koktelu, sa istim koncentracijama aktivnosti, ali sa različitim nivoom prigušenja, što postepeno smanjuje njihove odbroje. Ova metoda određivanja

prigušenja u uzorku je nedestruktivna, brza i ne zahteva dodavanje poznate aktivnosti u uzorak.



Slika 2.14 Izmeren SQP(E) pomoću ^{226}Ra na neprigušenom uzorku.

Visokoenergetski γ -izvor sa niskom aktivnošću (^{152}Eu , 1 μCi ili 37 kBq) nalazi se u kapsuli od nerđajućeg čelika u blizini komore za merenje. Kada se meri odbroj koji potiče od spoljašnjeg standarda, konfiguracija višekanalnih analizatora ne može se menjati. Merenje SQP(E) sprovodi se u dve faze:

- Eksterni standard ^{152}Eu dovodi se do uzorka, spektar koji je suma odbroja iz uzorka i Komptonovih uzmaknutih elektrona iz γ -interakcija ^{152}Eu snima se i čuva;
- Eksterni standard ^{152}Eu se uklanja, samo se broje događaji poreklom iz uzorka tokom istog vremena kao i u fazi (a). Spektar spoljašnjeg standarda ^{152}Eu i SQP(E) računaju se na osnovu razlike snimljenih spektara.

Prilikom merenja uzoraka nepoznatog nivoa prigušenja koristi se vrednost SQP(E) koju Quantulus automatski izbacuje za svaki uzorak i na osnovu kalibracione krive prigušenja određuje se efikasnost detekcije u datom uzorku.

Quantulus je automatski podešen na SQP(E) merenje u pomenuta dva koraka u trajanju od 1+1 min, mada je moguće i manuelno podesiti vreme merenja. Statističke fluktuacije na izmeren SQP(E) uzorka uglavnom mogu da se zanemare, ali za uzorke sa izuzetno visokom aktivnošću ($>10^6 \text{ min}^{-1}$), izmeren SQP(E) dobija se sa većim greškama i relativnim odstupanjem od realne vrednosti $\sim 3\%$, stoga je za uzorke sa odbrojima $\geq 1 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ preporuka da se SQP(E) meri u trajanju 10+10 min (duže vreme od 10 min ne dovodi do preciznijeg merenja), kako bi se redukovao uticaj statističkih fluktuacija.

Merenja na aktivnim standardima $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ pokazala su odstupanja za (1–4)% veće SQP(E) vrednosti od realnih. Problem pravi ^{90}Y , čiji se kraj Komptonovog spektra zbog visoke energije nalazi na kanalu višem i od kraja Komptonovog spektra samog eksternog standarda ^{152}Eu , pa onda prilikom merenja SQP(E) uzorka prividno pomera granicu spektra tj. dobijenu SQP(E) vrednost, što je očiglednije ukoliko je aktivnost $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ veća.

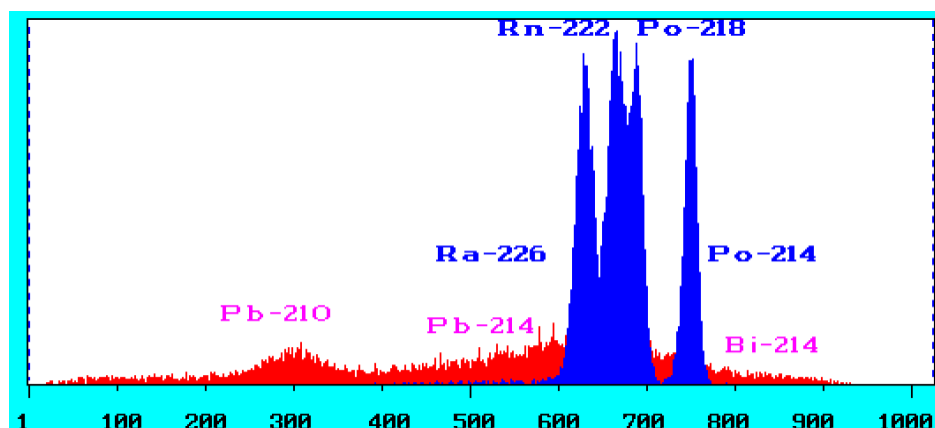
Zaključeno je da merenja duga od 1+1 min do 5+5 min na β -emiterima aktivnosti > 100 Bq sa $E_{max} > 1,5$ MeV dovode do preuveličanih SQP(E) vrednosti i do 6%. Problem se može rešiti ili dužim merenjima (preporuka 15+15 min), ili merenjem vršenim na standardima nižih aktivnosti i nižih energija emitovanih beta čestica.

2.1.7. Prednosti brojanja α -čestica na LSC sistemima

Među prednostima α -spektrometrije na LS brojačima su: 4π geometrija, nema pojave samoapsorpcije u uzorcima, visoka efikasnost detekcije blizu 100% za α -čestice, jednostavna priprema uzoraka (mešanje sa koktelom), značajna poboljšanja u tehnikama pripreme uzoraka poslednjih godina, automatizacija merenja velikog broja uzoraka koja uključuje kompjutersku obradu podataka, velik kapacitet uzorka, simultano α/β merenje sa razdvajanjem spektara pomoću PSA kola uz mogućnost određivanja energije nuklearnog zračenja, nizak nivo pozadinskog zračenja uz veliku osetljivost na detekciju α -čestica, velika brzina i kratko vreme razlaganja, i na kraju, velika mogućnost izbora različitih geometrijskih formi u izvođenju eksperimenata.

Efikasnost detekcije α -čestica može ostati blizu 100% i pri visokim nivoima prigušenja, što, pre svega, znači da je PSA nivo dobro podešen, da je broj emitovanih fotona po raspadu reda nekoliko hiljada, te da mogući gubitak fotona ne onemogućuje registrovanje raspada. Sa povećanjem nivoa prigušenja α -spektar se pomera ka nižim kanalima i zbog toga prozor detekcije mora da pokrije opseg alfa kanala pri promenljivom nivou prigušenja.

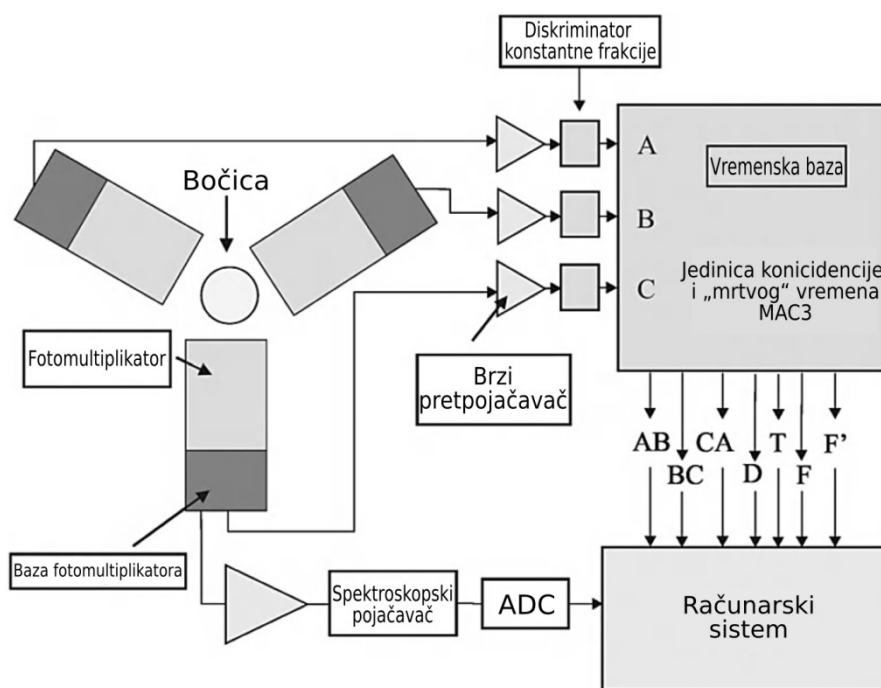
Najbolja energetska rezolucija za α -čestice u LSC brojačima je oko 300 keV FWHM. Primer postignute energetske rezolucije može se uočiti na Slici 2.15, u α/β -spektaru ^{226}Ra , s obzirom na to da se izdvajaju pikovi svih potomaka. Naravno, što je viši nivo prigušenja, slabija je rezolucija. Na primer, visok nivo prigušenja može dovesti do toga da pikovi koje generišu α -čestice iz ^{226}Ra , ^{222}Rn i ^{218}Po budu spojeni u jedan (mada bi u tom slučaju i dalje bio odvojen pik poreklom od ^{214}Po , koji ima daleko veću energiju). Na rezoluciju utiče i tip bočice: prozirne bočice rasejavaju svetlost i daju bolju rezoluciju (teflonske su najbolji izbor, staklene imaju slabiju energetska rezoluciju). Tokom dugog stajanja uzoraka dolazi do pogoršanja energetske rezolucije zbog akumuliranih α -emitera na površini bočica. Zbog toga je geometrijski faktor manji od 1 za raspad koji se dešava na površini bočice. α -čestice mogu biti i delimično apsorbovane u zidovima bočica. Slabija energetska rezolucija i efikasnost će rezultovati stvaranjem niskoenergetskog repa od α -pikova; ovaj efekat može se sprečiti dodavanjem HCl koncentracije 0,1–0,5 M.



Slika 2.15 Alfa i beta spektri ^{226}Ra .

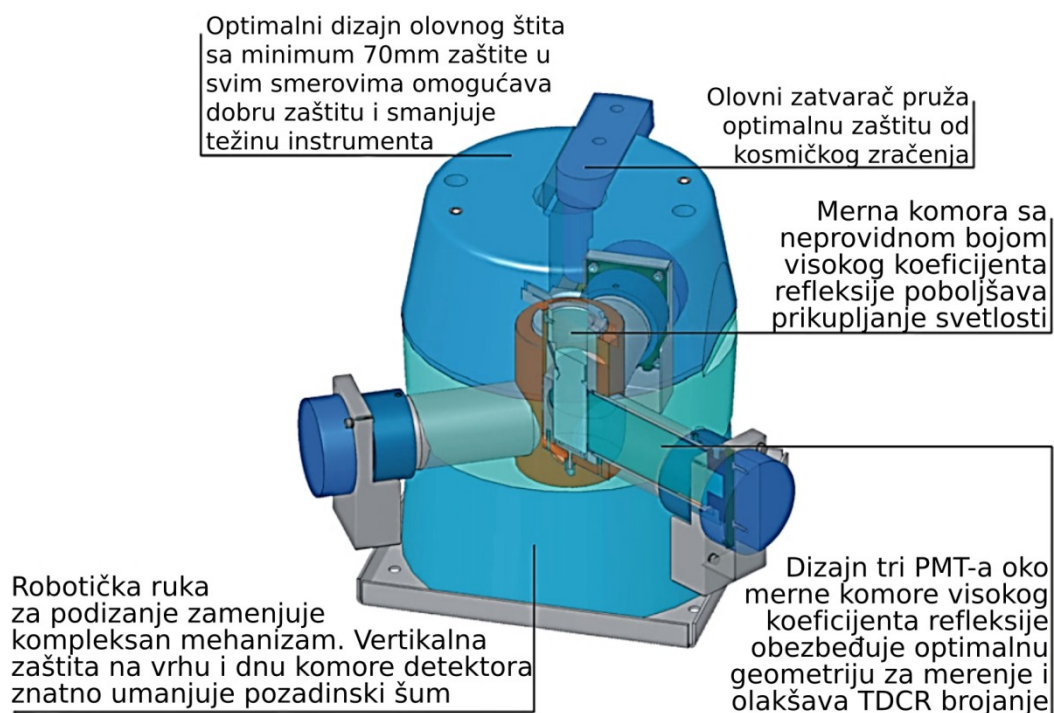
2.2. Odnos trostrukih i dvostrukih koincidencija (Triple-To-Double-Coincidence-Ratio, TDCR)

Mogućnost korišćenja LS analizatora radi apsolutnih merenja aktivnosti β -emitera počela se istraživati 60-ih godina prošlog veka. Tada je konstruisan i prvi LSC sistem sa tri fotomultiplikatora i elektronskim kolom koje daje dva različita koincidentna izlazna signala.



Slika 2.16 Dijagram TDCR sistema ⁸.

⁸ Arenillas and Cassette, 2006.



Slika 2.17 Struktura komercijalnog Hidex 300 SL detektora.

TDCR tehniku apsolutnog merenja efikasnosti čistih β -emitera i radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom objavili su 1979. godine poljski fizičari Pochwalski i Radoszewski. Princip rada ovog sistema dat je na Slici 2.16. Izgled komercijalno dostupnog tečnog scintilacionog analizatora (plasiran na tržište 2008. godine) sa tri PMT cevi, čiji rad se bazira na TDCR tehnici, prikazan je na Slici 2.17.

U optičku komoru se postavlja standardna 20 ml bočica sa uzorkom, oko koje su tri PMTcevi (A, B i C) međusobno postavljene pod uglovima 120° , a ta geometrija omogućuje dvostruko i trostruko koincidentne izlazne signale. MAC3 (Slika 2.16) je elektronski koincidentni modul za obradu impulsa koji daju tri PMT cevi, uključujući dvostruke koincidentne izlazne signale AB, BC i CA, logičnu sumu dvostrukih koincidencija D, i trostruke koincidencije T. Dva koincidentna izlazna signala su: (1) odbroji iz trostrukih koincidencija (ABC), tj. tri dvostruke koincidencije AB, BC i AC, i (2) odbroji logične sume tri različite dvostruke koincidencije (AB+BC+CA).

TDCR tehnika je kombinacija eksperimentalnih podataka i teorijskog računa efikasnosti detekcije radionuklida. Kompletni podaci sa šeme raspada nekog radionuklida upotrebljavaju se kako bi se izračunale efikasnosti brojanja zasnovane na fizičkom i statističkom modelu interakcija beta čestica, Augerovih i Komptonovih elektrona u scintilacionom koktelu. Dakle, TDCR koristi fizički i statistički model distribucije fotona nastalih u scintilacionom koktelu, kao i verovatnoće njihove detekcije u sistemu sa tri PMT cevi. U proračun teorijske efikasnosti brojanja uzimaju se u obzir i fenomeni jonizujućeg prigušenja, koji predstavljaju nelinearnost odgovora scintilatora u funkciji linearnog energetskog transfera ili napona zaustavljanja interagujućih elektrona u koktelu.

U slučaju izvora koji je čist β -emiter i čiji je odbroj N_0 , koincidentni odbroj dve PMT cevi N_d i koincidentni odbroj tri PMT cevi N_t definisani su kao:

$$N_d = N_0 \varepsilon_d ; \quad N_t = N_0 \varepsilon_t \quad (2.1)$$

gde su ε_d i ε_t efikasnosti brojanja dvostrukih PMT i trostrukih PMT cevi. Ove efikasnosti se apsolutno određuju na osnovu odnosa odbroja N_t/N_d , eksperimentalno određenog na LS brojaču:

$$TDCR = \frac{N_t}{N_d} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_d} \quad (2.2)$$

TDCR tehnika je zasnovana na tri fundamentalne pretpostavke: statističkoj raspodeli emitovane svetlosti, pragu detekcije brojača i nelinearnom teorijskom odgovoru scintilatora. Razmotrićemo prvo teorijsku funkciju efikasnosti detekcije fotomultiplikatora. Ukoliko elektron energije E u scintilatoru proizvede srednji broj fotona m (koji je funkcija E), a broj emitovanih fotona iz bočice pokorava se Poasonovoj raspodeli, tada je verovatnoća emisije x fotona iz bočice za srednju vrednost generisanih $m(E)$ fotona:

$$P(x/m) = \frac{m^x e^{-m}}{x!} \quad (2.3)$$

Verovatnoća detekcije predstavlja efikasnost detekcije i ona je komplementarna verovatnoći da foton neće biti detektovan. Zbog ovoga smatramo da je ova nulta verovatnoća zapravo verovatnoća da se detektuje 0 fotona iz bočice ukoliko imamo srednji broj fotona m . Kada se ovaj rezon primeni zajedno sa Poasonovom raspodelom, dobija se efikasnost detekcije jednog fotodetektora:

$$\varepsilon_1 = 1 - P\left(\frac{0}{m}\right) = 1 - e^{-m} \quad (2.4)$$

Uočena fotoelektrična distribucija je rezultat kaskade tri slučajna procesa: Poasonove raspodele za emisiju svetlosti, multinomne raspodele fotona unutar optičke komore i binomne raspodele za fotoelektrični proces na fotokatodama. Može se pokazati da se ovi procesi svode na jednu Poasonovu distribuciju.

U daljem tekstu biće iznete osnove modela slobodnih parametara (*Free-Parameter Model*) za teorijske vrednosti efikasnosti detekcije u slučaju beta emitera i radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom u sistemima sa dve ili tri PMT cevi. Za simetrični brojač koji sadrži tri fotodetektora koja imaju istu kvantnu efikasnost Q , efikasnost detekcije pojedinačnog fotodetektora je:

$$\varepsilon = 1 - e^{-\frac{Qm}{3}} \quad (2.5)$$

Dakle, efikasnost detekcije je funkcija slobodnog parametra Qm , za koji možemo reći da predstavlja srednji broj fotoelektrona koji su proizvedeni u PMT cevi nakon apsorpcije nuklearne energije E . Zbog toga su efikasnosti detekcije za dva ili tri fotodetektora koji rade u koincidenciji, respektivno, jednake:

$$\varepsilon_2 = \left(1 - e^{-\frac{Qm}{3}}\right)^2 \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_3 = \left(1 - e^{-\frac{Qm}{3}}\right)^3 \quad (2.7)$$

Nadalje, efikasnost detekcije za signal logične sume dvostrukih koincidencija u sistemu od tri PMT cevi iznosi:

$$\varepsilon_d = 3 \left(1 - e^{-\frac{Qm}{3}}\right)^2 - 2 \left(1 - e^{-\frac{Qm}{3}}\right)^3 \quad (2.8)$$

Ukoliko se ne može pretpostaviti ista kvantna efikasnosti fotodetektora, izrazi (2.6)–(2.8) postaju:

$$\varepsilon_{XY} = 3 \left(1 - e^{-\frac{Q_X m}{3}}\right)^2 - 2 \left(1 - e^{-\frac{Q_Y m}{3}}\right)^3, \quad XY = [AB, BC, AC] \quad (2.9)$$

$$\varepsilon_{ABC} = \left(1 - e^{-\frac{Q_A m}{3}}\right) \left(1 - e^{-\frac{Q_B m}{3}}\right) \left(1 - e^{-\frac{Q_C m}{3}}\right) \quad (2.10)$$

$$\varepsilon_d = [\varepsilon_{AB} + \varepsilon_{BC} + \varepsilon_{AC} - 2\varepsilon_{ABC}] \quad (2.11)$$

Emitovan energetski spektar (prema Fermijevoj teoriji) od strane radionuklida, koji je transferovan koktelu, uključujući beta čestice, Augerove, Coster-Kronigove i konverziona elektrone, foto- i Comptonove elektrone koji nastaju u interakcijama X- i γ -zraka u koktelu, opisan je normalizovanom funkcijom gustine $S(E)$. Odgovarajuće vrednosti efikasnosti detekcija u dvostrukim i trostrukim koincidencijama ε'_{XY} i ε'_{ABC} linearne su kombinacije izraza (2.9) i (2.10), te otežane funkcijom $S(E)$ postaju:

$$\varepsilon'_{XY} = \int_0^{E_{max}} \varepsilon_{XY} S(E) dE \quad (2.12)$$

$$\varepsilon'_{ABC} = \int_0^{E_{max}} \varepsilon_{ABC} S(E) dE \quad (2.13)$$

gde su ε_{XY} i ε_{ABC} definisani izrazima (2.9) i (2.10), a m (koji se nalazi unutar tih izraza) predstavlja funkciju korekcije jonizujućeg prigušenja i uzima u obzir nelinearnost odgovora scintilatora:

$$m = m(E) = \int_0^E \frac{P dE}{1 + kB \frac{dE}{dx}} \quad (2.14)$$

Funkcija $m(E)$, srednji broj fotona emitovan nakon apsorpcije energije E , definisana je Birksovom formulom redukcije fluorescencije usled jonizujućeg prigušenja. Kao što je bilo ranije rečeno, proces emisije svetlosti nije linearan, dakle srednji broj emitovanih fotona nije proporcionalan oslobođenoj energiji u scintilatoru od strane jonizujućeg zračenja. Svetlosni prinos je funkcija linearnog energetskog transfera incidentnog zračenja u sredini. Na datoj energiji broj emitovanih fotona kao posledica interakcija sa alfa česticama manji je od broja emitovanih fotona u slučaju beta čestica. Birksov izraz (1.2) (up. odeljak 1.1.2) kao najjednostavniji semiempirijski model uvršten je u funkciju datu izrazom (2.14) pošto opisuju

srednji broj emitovanih fotona koji zavisi od energije predate scintilatoru i linearnog energetskog transfera dE/dx .

Dakle, u slučaju različitih kvantnih efikasnosti tri fotomultiplikatora, potrebno je rešiti tri jednačine za slobodne parametre za svaki od A, B i C fotodetektora, a te jednačine su izrazi: $\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{AB}}$, $\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{BC}}$ i $\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{AC}}$. Algoritam efikasnosti detekcije usmeren je ka nalaženju seta slobodnih parametara Q_A , Q_B i Q_C , kao i P parametra (*figure of merit*), koji je dobijaju kao vrednosti za koje je naredni izraz minimalan:

$$\Delta = \left(\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{AB}} - \frac{T_{exp}}{AB_{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{BC}} - \frac{T_{exp}}{BC_{exp}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon'_{ABC}}{\varepsilon'_{AC}} - \frac{T_{exp}}{AC_{exp}} \right)^2 \quad (2.15)$$

Signali trostrukih i dvostrukih koincidencija, T_{exp} i XY_{exp} , dobijaju se tokom rada LS brojača. Za velik broj događaja, odnos njihovih frekvencija konvergira ka odnosu njihovih verovatnoća.

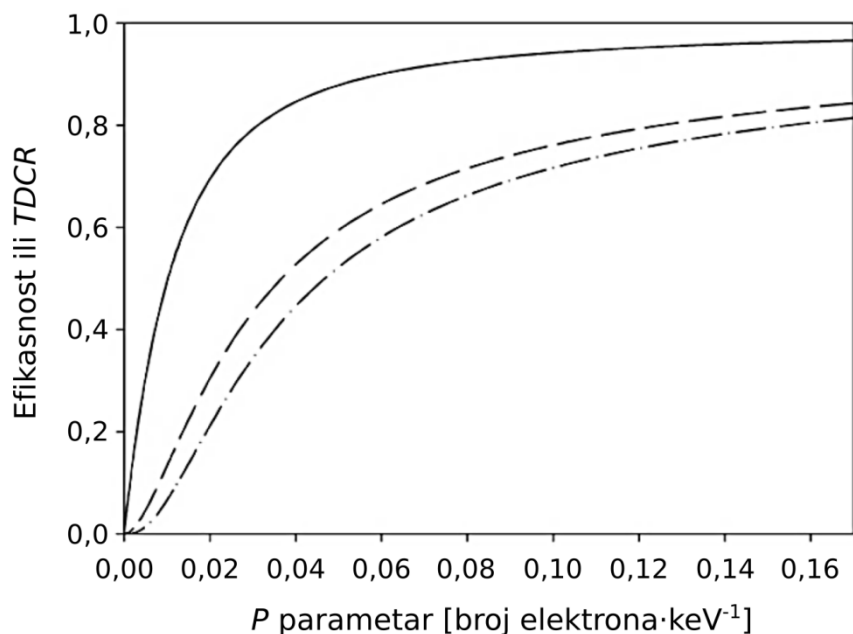
Slobodni parametar, P , sistema je jedina nepoznata varijabla u teorijskim jednačinama efikasnosti, a predstavlja meru procesa emisije elektrona i izlaznog svetlosnog signala, dakle, meru broja fotona emitovanih po jedinici energije elektrona oslobođene u scintilatoru. Možemo definisati da je P , sa jedinicom [broj elektrona/keV], inverzna veličina energije β -čestica u keV-ima potrebne da se generiše jedan fotoelektron na izlazu fotokatode. Izraz (2.2) zavisi dakle od vrednosti parametra P i njegova vrednost može se odrediti iterativno, tako da odgovara eksperimentalno dobijenom odnosu:

$$TDCR = \frac{N_t}{N_d} = \frac{\varepsilon_t(P)}{\varepsilon_d(P)} \quad (2.16)$$

Veličina $TDCR$ predstavlja, dakle, odnos odbroja trostrukih i dvostrukih koincidencija u radu tri PMT cevi ili odnos njihovih efikasnosti detekcije. Postupak metode je da se teorijske vrednosti efikasnosti, koje su inače funkcija parametra P , izračunaju, a vrednost P se potom pronade u matematičkim iteracijama do najboljeg fita eksperimentalno izmerene vrednosti $TDCR$, odnosno N_t/N_d . Za čist beta spektar, treba da postoji jedinstveno rešenje, te je efikasnost detekcije monotona funkcija eksperimentalno dobijene vrednosti $TDCR$. Za dati uzorak odredi se parametar P , te se aktivnost radionuklida dobija:

$$N_0 = \frac{N_d}{\varepsilon_d} = \frac{N_t}{\varepsilon_t} \quad (2.17)$$

Osnovna prednost $TDCR$ tehnike pri analizi aktivnosti nekog beta emitera je da $TDCR$ vrednost sama po sebi predstavlja indikator prigušenja, te nije potrebno pratiti nivo prigušenja u uzorcima pomoću eksternog standarda. Naime, bilo koja promena u efikasnosti brojanja usled prisustva hemijskog prigušenja, na primer, ogleda se u izmerenoj vrednosti $TDCR$, tj. u odnosu N_t/N_d , i u dobijenoj vrednosti parametra FOM. Zbog ovoga, efekti hemijskog ili obojenog prigušenja nemaju uticaj na tačnost dobijene aktivnosti merenog uzorka, N_0 .



Slika 2.18 TDCR (puna linija) kao funkcija parametra P (za vrednost $kB=0,01 \text{ g}/(\text{cm}^2\text{MeV})$ uzetu prilikom određivanja korekcije na jonizaciono prigušenje). Na grafiku je rezultat proračuna za ε_d , efikasnost detekcije dvostrukih koincidencija ^{35}S , prikazan isprekidanom linijom, a rezultat proračuna za ε_t , efikasnost detekcije trostrukih koincidencija ^{35}S linijom crta-tačka-crta.

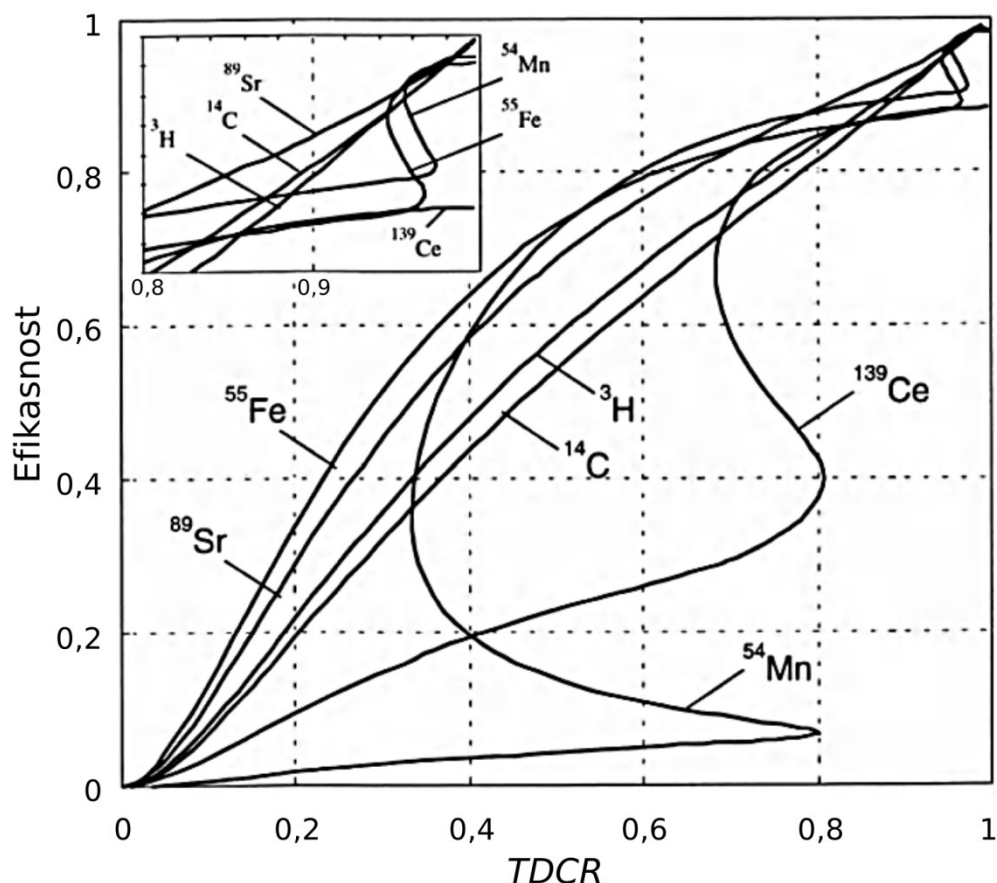
U literaturi se može pronaći dosta objavljenih rezultata računa ε_d i ε_t za različite radionuklide, koji su izvršeni u različitim računarskim programima. Ove programe i simulacije razvijaju istraživači za potrebe svojih laboratorija. Jedan takav primer je prikazan na Slici 2.18, gde je generisana funkcija TDCR, zavisna od parametra P , za visokoenergetski β -emiter. U proračunima za efikasnost radionuklida za koje je karakterističan elektronski zahvat, programi uzimaju u obzir i podatke o verovatnoći interakcije elektrona koje generišu X- i γ -zrake u scintilatoru. Ovakvi programi često obuhvataju i proračun funkcije jonizacionog prigušenja $m(E)$ za dati parametar kB koji figuriše u Birksovoj formuli. Faktor kB ne zavisi od hemijske konfiguracije koktela i optičkog dizajna TDCR sistema, a sam uticaj kB je zanemarljiv za sve visokoenergetske radionuklide (počev od ^{14}C i svih beta emitera viših energija). Za niskoenergetske nuklide koji se raspadaju elektronskim zahvatom (npr. ^{55}Fe), efikasnost brojanja je praktično nezavisna od kB vrednosti, jer je emisioni spektar skoro monoenergetski, a nelinearan odgovor scintilatora ne utiče na emisiju svetlosti. Međutim, za niskoenergetske emitere kao što su ^3H , ^{63}Ni i ^{241}Pu , izračunata efikasnost značajno zavisi od kB vrednosti, pa je i adekvatno podešavanje kB parametra od ključne važnosti za tačnost dobijenih rezultata efikasnosti i, konačno, aktivnosti u TDCR modelu.

Određivanje efikasnosti preko TDCR metode može se zakomplikovati u slučaju radionuklida za koje je karakterističan elektronski zahvat. Naime, za jednu TDCR vrednost dobijenu prema izrazu (2.16), kod nekih radionuklida, npr. ^{55}Fe , ^{54}Mn i ^{139}Ce , mogu se pronaći dve ili tri vrednosti efikasnosti detekcije. Ovi primeri su prikazani na Slici 2.19.

Uzrok tog fenomena su razlike u obliku spektara, odnosno šema raspada. Kod raspada pri elektronskom zahvatu, spektri raspada nisu kontinualni, pa se u njima izdvaja nekoliko grupa scintilacionih energija: događaji iz K-ljuske, L-ljuske, emisija γ -zračenja, i emisija konverzionih elektrona. Diskontinuitet u rezultujućoj krivoj efikasnosti javlja se usled različitih verovatnoća pojavljivanja pomenutih grupa scintilacija. Dakle, u slučaju elektronskog zahvata, oblik funkcije $\varepsilon_d(\text{TDCR})$ komplikuju pojedinačni računi efikasnosti za svaku eksperimentalnu TDCR vrednost. Rešenje problema je u definisanju novog parametra, TDCR3:

$$\text{TDCR3} = \frac{\varepsilon_t}{\varepsilon_d^3} = \frac{N_0^2 N_t}{N_d^3} \quad (2.18)$$

koji se uvodi u algoritam za određivanje efikasnosti brojanja. Ovaj parametar, odnos efikasnosti trostrukih koincidencija ε_t i trećeg stepena efikasnosti sume dvostrukih koincidencija ε_d , daje novu funkciju $\varepsilon_d(\text{TDCR3})$, krivu efikasnosti koja ima jednoznačna rešenja za sve TDCR3 vrednosti.



Slika 2.19 Izračunate efikasnosti brojanja, ε_d , kao funkcija TDCR vrednosti za neke radionuklide koji se raspadaju čistim β -raspadom ili elektronskim zahvatom. Na umetnutom grafiku je prikazan uveličan deo iz gornjeg desnog ugla $\varepsilon_d(\text{TDCR})$ zavisnosti.

2.3. Optimizacija LSC merenja

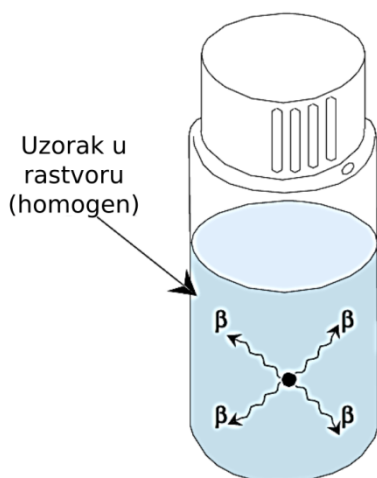
U narednom tekstu biće iznete metode optimizacije performansi LSC sistema. Ovi postupci mogu značajno poboljšati osetljivost merenja instrumenta i obezbediti pouzdane i reproducibilne podatke.

Kalibracija i normalizacija instrumenta. Kako bi osigurali tačne rezultate merenja aktivnosti radionuklida, potrebno je kalibrisati LSC detektor referentnim materijalima. Uobičajena procedura sprovodi se merenjem standarda poznate koncentracije aktivnosti sa visokom preciznošću koji je pripremljen sa scintilacionim koktelom u bočici. Ovaj izvor predstavlja neprigušeni standard kalibrisan tako da ima sledivost do primarnog etalona, i koji generiše svetlosne signale slične onima u realnim uzorcima. Brojanjem ovog standarda, određuje se efikasnost instrumenta za dati radionuklid. U sklopu dobre laboratorijske prakse, preporuka je da se pomenuta merenja vrše rutinski, npr. jednom nedeljno ili mesečno, kako bi se otkrile eventualne devijacije performansi rada i pratila stabilnost samog instrumenta.

Veličina i tip bočica. Jedna od prednosti LSC tehnika je 4π geometrija brojanja, što je prikazano na Slici 2.20a. Ova geometrija uzorka omogućuje homogenost kompletnog uzorka: s obzirom na to da je analizirani uzorak potpuno rastvoren u scintilacionom koktelu, fotoni (scintilacije) emitovani u svim pravcima biće detektovani, tako da radijacija obrazuje sferu površine $4\pi r^2$ ⁹.

Na tržištu je dostupan velik broj staklenih i plastičnih bočica različitih zapremina, što je predstavljeno na Slici 2.20b. Izbor pogodne bočice predstavlja uvek kompromis između svrhe i specifičnih zahteva merenja, s jedne, i mogućnosti laboratorije, sa druge strane. Što se tiče tipa bočice, poznato je da plastične bočice indukuju manji odbroj pozadinskog zračenja od staklenih, a FOM plastičnih bočica može biti veći i za (15–30)%. Ovaj efekat dolazi usled prirodne radioaktivnosti koju staklo sadrži. Istraživanja potvrđuju 5–7 puta veći odbroj u staklenim bočicama u beta kanalima, što je posledica prisustva ^{40}K u staklu, čiji produkt raspada, ^{40}Ar , emituje X-zrake (sa pikom na 6 keV). Druga prednost plastičnih bočica je u tome što su jeftinije i nelomljive, pa su pogodne za rutinska merenja. S druge strane, staklene bočice su transparentne pa se lakše uočavaju neželjena svojstva uzoraka – obojenost, nehomogenost, talog nakon pripreme itd. Komercijalno su dostupne i staklene bočice sa nižim sadržajem ^{40}K , pa je i njihov nivo pozadinskog zračenja niži. Što se tiče veličine bočica, bočice manjih zapremina imaju niži nivo osnovnog zračenja uz istu efikasnost kao i veće bočice. Problem sa malim bočicama je u malom kapacitetu uzorka, pa se u eksperimentima koji zahtevaju maksimalnu zapreminu uzorka koriste veće. Takođe, poklopci nekih tipova bočica mogu imati teflonski sloj koji sprečava emanaciju radona, ali je njihova cena na tržištu viša.

⁹ Treba imati u vidu da PMT registruje samo deo svetlosnog signala, što ograničava 4π geometriju brojanja.



(a)



(b)

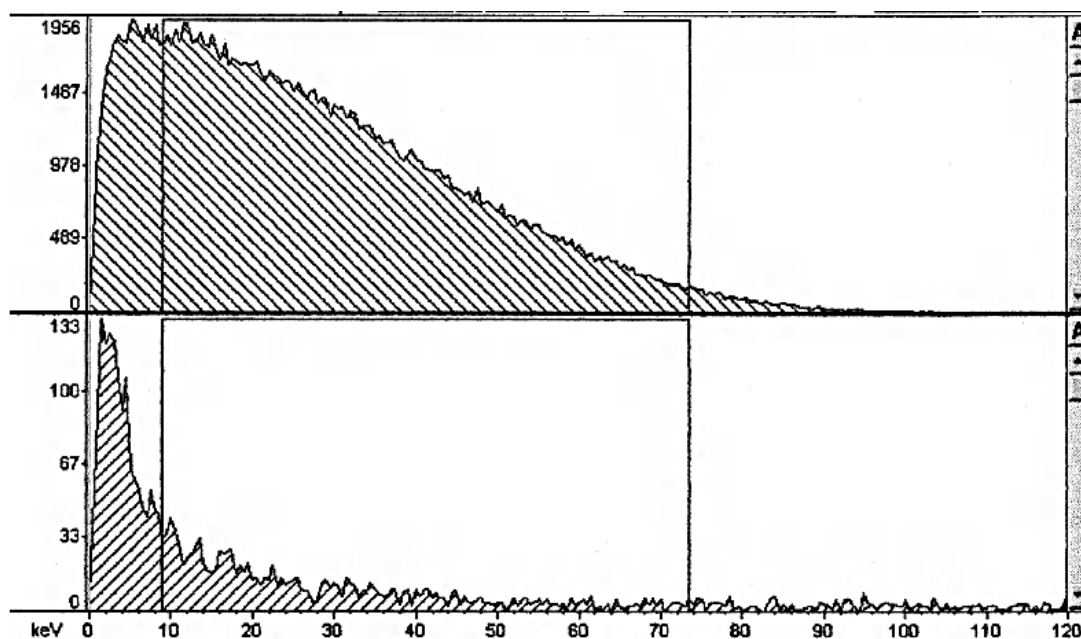
Slika 2.20 (a) 4π geometrija LSC uzorka; (b) tipovi bočica.

Izbor koktela. Na tržištu je dostupan velik broj scintilacionih koktela različitih namena, fizičkih i hemijskih svojstava. Pogodno izabran koktel značajno poboljšava performanse LS brojača. Ukoliko je aktivnost uzorka niska, tj. odbroji mali, potrebno je izabrati koktel koji ima što veći kapacitet u smislu maksimalne zapremine uzorka, uz održavanje maksimalne efikasnosti detekcije i minimalnog nivoa osnovnog zračenja.

Optimizacija spektralnog prozora-regiona brojanja ROI (*Region Of Interest*). Najbolje performanse brojača i najveća osetljivost instrumenta, koji su posebno potrebni za niskofonska merenja, postižu se optimizacijom FOM parametra. Pre merenja je potrebno podesiti prozor brojanja (ROI), tj. odrediti donji i gornji nivo diskriminatora u spektru amplituda (visina) impulsa; optimizacija prozora vrši se na osnovu izmerene vrednosti FOM parametra koji određuje kvalitet metode merenja za izabrani region:

$$FOM = \frac{(\varepsilon [\%])^2}{B [\text{min}^{-1}]} \quad (2.19)$$

gde je B odbroj pozadinskog zračenja, a ε je efikasnost detekcije.



Slika 2.21 Spektar amplituda impulsa ^{14}C uzorka (gore) i neaktivni uzorak (dole), pri čemu je optimalni prozor određen pomoću diskriminatora 9,0–73,5.

Optimizacija se sprovodi na osnovu snimanja spektara: (1) standard ispitivanog radionuklida poznate aktivnosti, i (2) nivoa pozadinskog zračenja. Izbor regiona, tj. optimalnog ROI, vrši se na osnovu dobijene maksimalne vrednosti FOM. Računanje FOM vrednosti treba započeti na osnovu odbroja standarda i neaktivnog uzorka u celom spektru. Zatim se FOM određuje dok se u adekvatnim koracima gornji i donji diskriminatori pomeraju tako da se merni prozor redukuje. Svako smanjenje prozora doprineće i smanjenju efikasnosti detekcije, ali može znatno redukovati background. Za sve izabrane spektralne regione računa se FOM vrednost, a selekciju optimalnog prozora određiće maksimalna dobijena FOM vrednost. Podešeni region je optimalan isključivo za dati radionuklid, odabranu veličinu uzorka, vrstu bočice i hemijski sastav koktel-uzorak, kao i nivo prigušenja i korišćeni LSA instrument.

Na Slici 2.21 demonstrirano je da optimalan prozor u slučaju merenja ^{14}C u uzorcima iznosi od 9,0–73,5 keV-a. Usvojeni optimalni ROI važiće isključivo za dati radionuklid, kao i hemijsku kompoziciju uzoraka, nivo prigušenja usled zapreminskog odnosa uzorak-koktel i tip bočice. Važno je uočiti da se redukcijom ROI smanjuje efikasnost detekcije – u ovom primeru, postavljanjem diskriminatora u opseg 9,0-73,5 keV-a efikasnost brojanja ^{14}C se smanjila za 18%, ali su se odbroji pozadinskog zračenja smanjili čak za 54%. Konačni efekat je to što je redukcijom mernog prozora FOM vrednost porasla.

Redukcija nivoa pozadinskog zračenja. Pored optimizacije prozora, izbora bočica i koktela, nivo pozadinskog zračenja može se redukovati na još nekoliko načina.

Prvi način je kontrola temperature. Hlađenje radi redukcije termalnog pozadinskog zračenja PMT-a je bilo neophodno kod starijih modela LS brojača. Danas je šum modernih

fotomultiplikatora neznatan na sobnim temperaturama, ali se hlađenje u modernim detektorima sprovodi radi održavanja hemijske stabilnosti uzoraka.

Drugo, izgradnja podzemnih laboratorija (radi eliminacije visokoenergetskih kosmičkih zraka u starijim modelima LS brojača) omogućavala je merenje niskih aktivnosti poput ^3H u podzemnim vodama ili ^{14}C datiranja. Elektronika u današnjim LS detektorima koji sadrže moderne diskriminatorne impulsa ne zahteva podzemne laboratorije za niskofonska merenja radioaktivnosti uzoraka u životnoj sredini. Međutim, LS brojači se i danas postavljaju ispod zemlje ukoliko je potrebno da detektuju neutrina ili retke događaje poput dvostrukog beta ($\beta\beta$) raspada.

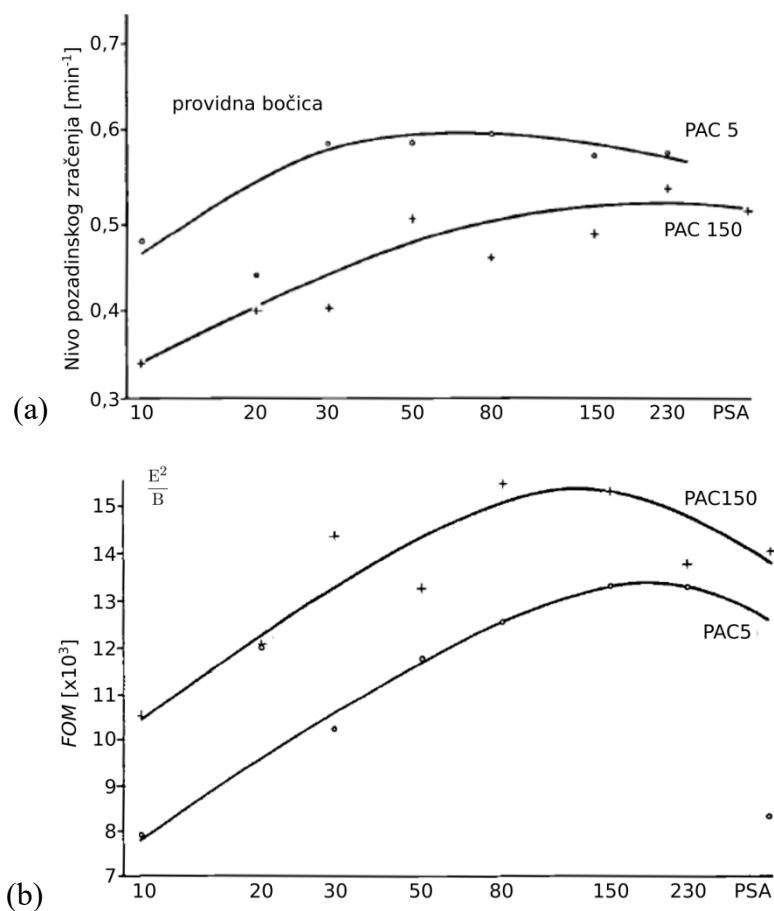
Redukcija pozadinskog zračenja u modernim LS brojačima efikasno se postiže konstrukcijom zaštite brojača od spoljašnjeg zračenja, koja može biti aktivna i pasivna. Pasivnu zaštitu obezbeđuje olovo (mase i do 1000 kg), redukujući γ -zračenje iz okoline (građevinskog materijala i materijala iz konstrukcije instrumenta) i meku mionsku komponentu iz kosmičkog zračenja. Pored olova, obično se koriste bakar i kadmijum (apsorbuju sekundarno X-zračenje koje nastaje u olovu od kosmičkih zraka). Aktivnu zaštitu čini zaštitni eksterni detektor sa antikoincidentnom kolom ili bez njega, koji okružuje deo sa dva fotomultiplikatora i komoru za merenje uzoraka. Ovaj detektor vrši eliminaciju γ -zraka iz sredine, kao i mekih i tvrdih mionskih komponenti. Može biti od čvrstog kristalnog scintilatora velike gustine i atomskog broja (npr. bizmut-germanat, BGO), scintilatora na bazi mineralnih ulja ili od plastičnih scintilatora, vrši eliminaciju γ -zraka iz sredine, kao i mekih i tvrdih mionskih komponenti.

Pomenimo još metode diskriminacije impulsa: PSA, PAC i TR-LSC. Analiza oblika pulsa (*Pulse Shape Analysis*, PSA) funkcioniše na osnovu činjenice da signal radioaktivnog raspada proizvodi promptne impulse na LSC brojaču, dok fonski događaji daju impulse dužeg vremena trajanja. Diskriminacija impulsa na osnovu njihovog oblika omogućuje da se razdvoje signali koji potiču od radioaktivnih raspada od fonskih događaja, a optimizacija diskriminatora vrši se za određeni tip i veličinu bočice, kao i za hemijski sastav koktel-uzorak. Druga metoda je upoređivanje amplitude izlaznih impulsa (*Pulse Amplitude Comparator*, PAC) iz svakog fotomultiplikatora. Za događaje koji potiču iz scintilacionih bočica, oba PMT-a registrovaće fotone približno istog intenziteta, dok će događaj poreklom iz okoline generisati impulse različitih visina u dva PMT-a i kao takav biti odbačen. Ukoliko odnos registrovanih amplituda dvaju PMT-a značajno odstupa od vrednosti 1, impuls se proglašava fonskim. Metoda vremenskog razlaganja (*Time-Resolved*, TR-LSC) je metoda redukcije pozadinskog zračenja tako što se diskriminišu impulsi na osnovu broja impulsa koji slede nakon inicijalnog impulsa (događaja) u toku datog perioda. Impulse koji slede inicijalni impuls uglavnom stvara pozadinsko zračenje i stoga se oni daleko češće pojavljuju nakon nepriгуšenih fonskih događaja, a ređe nakon događaja u scintilacionom koktelu.

Primer optimizacije PSA i PAC parametara na tečnom scintilacionom brojaču Quantulus 1220TM prikazan je na slikama 2.22a i 2.22 b. U odeljku 2.1.3. detaljno su objašnjeni principi diskriminacije signala na osnovu dužine impulsa (u PSA kolu) i na osnovu poređenja amplituda impulsa (u PAC kolu) na pomenutom brojaču. Kako je već rečeno, oba parametra kreću se u opsegu 1–256, pri čemu se s povećavanjem vrednosti parametra PSA

propuštaju sve duži impulsi. S druge strane, sa povećavanjem vrednosti PAC parametra, sve je manja razlika među amplitudama impulsa koji se propuštaju kao događaj iz uzorka, dakle, sve je stroži uslov prihvatanja signala, što, konačno, utiče na nivo pozadinskog zračenja.

Na Slici 2.22a dat je primer optimizacije pozadinskog zračenja signala (β -spektra). Pri vrednosti PAC = 5 filtriraju se samo ekstremne razlike među impulsima, odnosno propuštaju se i signali sa dosta velikim amplitudnim razlikama, dok se pri PAC = 150 filtriraju i manje razlike. Niži nivo pozadinskih signala pri PAC = 150 ukazuje na to da je pri ovoj vrednosti PAC-a veći broj signala odbijen, dakle, impulsi sa velikim razlikama u amplitudi su prisutni u velikoj meri. Oni u većoj meri potiču od stakla PMT cevi nego od stakla bočice. U predstavljenom eksperimentu neaktivni uzorak je pripremljen sintezom benzena uzorka antracita i pomešan sa scintilatorom butil-PBD, meren 12h. Iz rezultata sa Slike 2.22a može se zaključiti da je odbroj neaktivnog uzorka niži pri merenju na vrednostima PAC = 150 i PSA = 30, mada za izbor optimalnih vrednosti PAC i PSA treba utvrditi zavisnost efikasnosti detekcije i na kraju, FOM vrednosti, koja je jedan od relevantnijih parametara. Na slikama 2.22a i 2.22b nije prikazano da bi povećavanje PAC vrednosti preko 150 smanjivalo efikasnost detekcije, a ne bi smanjivalo osnovni nivo, što znači da bi FOM vrednost polako opadala. Na osnovu rezultata merenja FOM vrednosti prikazanih na Slici 2.22b zaključeno je da optimalna vrednost iznosi PSA = 80, pored optimalnog nivoa PAC = 150.



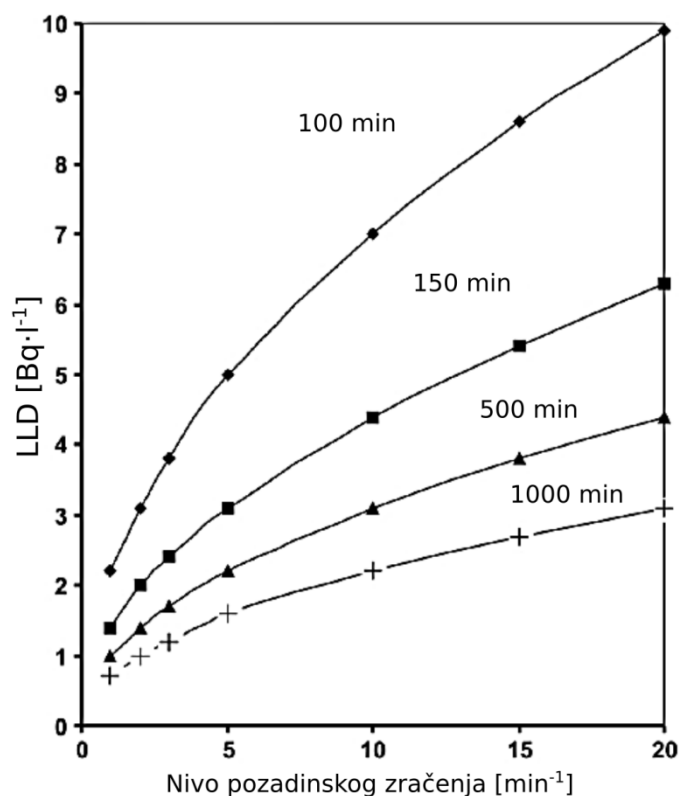
Slika 2.22 (a) Optimizacija pozadinskog zračenja pomoću PSA i PAC kola. Standardna merna nesigurnost iznosi $0,02 \text{ min}^{-1}$. (b) Primer određivanja optimalne vrednosti PSA i PAC parametara na osnovu zavisnosti postignutih FOM vrednosti od PSA i PAC nivoa.

Efikasnost detekcije. Vrsta izotopa (ili sastav mešavine uzoraka), kao i vrsta scintilacionih koktela definišu efikasnost detekcije. Ona predstavlja procenat emitovanih događaja koji daju merljiv impuls fotona:

$$\varepsilon [\%] = \frac{N \text{ (odbroj)}}{A \text{ (aktivnost)}} = \frac{CPM}{DPM} \cdot 100 \quad (2.20)$$

Uz najefikasniji koktel, svega 4% energije β -emisija konvertuje se u svetlost. U slučaju tricijuma to izgleda ovako: s obzirom na to da se emituju niskoenergetske čestice sa maksimalnom energijom $\sim 0,019$ MeV, za efikasnost scintilatora od 4% (sposobnost konverzije energije β -čestica u svetlost) generisaće se oko 240 fotona. Prosečna energija emisije je oko (30–40)% od E_{max} , pa se dobija 70–100 fotona. Većina fotomultiplikatora od 4 fotona registruje samo 1, što znači da će kod ^3H prosečni događaj β -emisije proizvesti svega 20–25 fotonska impulsa u detektoru.

Usled emisija čestica sa energijama ispod prosečne, kao i gubitaka fotona zbog samih karakteristika uzoraka, nekada odbroj pada ispod jednog fotona po događaju i ne registruje se u instrumentu. Prigušenje može redukovati impulse i ispod granice detekcije, redukujući pri tom i ukupnu efikasnost detektora. Zbog toga je važno primenjivati neku od postojećih korekcionih metoda (opisanih u poglavlju 1.2.2.1), kako bi se na osnovu te kalibracione metode prigušenja, i na osnovu izmerenog nivoa prigušenja odredila efikasnost. Pojedine komponente u koktelu mogu sprečavati deekscitaciju i produžiti ekscitaciju na tripletna stanja. Druge komponente (O_2 , CCl_4 , CHCl_3 , itd.) sakupljaju elektrone i interaguju sa višim energetskim stanjima, tripletima π -elektrona, redukujući odloženu komponentu tj. povećavajući time broj pogrešno klasifikovanih alfa čestica kao beta čestice, što povećava odbroje u β -MCA. Zbog toga je bitno, koliko je god moguće, prilagoditi hemijsku kompoziciju seta prigušenih α/β -standarda (čijim snimanjem je izrađena korekciona kriva prigušenja) hemijskoj kompoziciji realnih uzoraka.



Slika 2.23 Dobijene vrednosti MDA (LLD) u funkciji fonskog odbroja, za različita vremena merenja – rezultati analize sadržaja ³H sa efikasnošću detekcije 35% u zapremini uzorka 10 ml.

Vreme merenja. Greška merenja odbroja uzorka, kao i sam odbroj, funkcija su vremena merenja. Što je duže vreme merenja, niža je granica detekcije MDA (LLD), kako je razmotreno i u odeljku 1.3.2, prema izrazu (1.50). Ovo je posebno bitno ukoliko su odbroji uzorka bliski fonskim: tada se optimizacija LSC merenja vrši povećanjem vremena merenja ispitivanog i neaktivnog uzorka, pa je moguće povećati i razliku među njihovim odbrojima u okviru razumnih koridora grešaka. Na Slici 2.23 može se pratiti redukcija praga detekcije sa povećanjem vremena merenja.

*Primena tečne scintilacione
spektroskopije u analizi
uzoraka voda*

3. Određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama

Probe nuklearnog oružja 60-ih godina prošlog veka prouzrokovale su porast prirodnog nivoa radioaktivnosti u životnoj sredini. Danas proizvodnja nuklearne energije predstavlja potencijalni izvor radioaktivne kontaminacije zemljišta, hidrosfere i u konačnici, biosfere. Procenjuje se da je prilikom akcidenta na nuklearnoj elektrani u Černobilu 1986. godine u atmosferu ispušteno oko $5 \cdot 10^{18}$ Bq radioaktivnosti. Akcident na nuklearnoj elektrani Fukušima u Japanu, 2011. godine, prema Međunarodnoj skali nuklearnih i radioloških incidenata (INES), proglašen je kao akcident najvećeg, sedmog, stepena, što znači oslobađanje radioaktivnog materijala sa rasprostranjenim posledicama po zdravlje ljudi i okolinu.

Srbija u radijusu od 500 km ima 15 nuklearnih elektrana, zbog čega je prema Pravilniku o monitoringu radioaktivnosti obavezna redovna kontrola radioaktivnosti voda. Od posebnog je značaja kontinuirani monitoring Save (na kojoj operiše nuklearna elektrana Krško u Sloveniji) i Dunava (na kojoj u najbližem okruženju operiše nuklearna elektrana Paks u Mađarskoj). Na obalama obeju reka nalaze se gradovi koji se snabdevaju pijaćom vodom iz bunara koji su blizu glavnog toka reke, pa se kontinuirani monitoring reka koje su u blizini postrojenja vrši u svim okolnim državama kroz koje ove reke protiču. Potvrđivanje rezultata i usklađivanje mernih tehnika u okviru monitoringa životne sredine, kao i unapređenje i inovacija metoda merenja sprovodi se kroz organizovane međunarodne interkomparacije, tako da se prilikom merenja uzoraka iz reka pri kontrolisanom otpuštanju radioaktivnih materija ili u akcidentalnim situacijama mogu dobiti uporedivi i usaglašeni podaci o nivou radioaktivnosti i procenama njegovog uticaja na životnu sredinu i stanovništvo.

Redovni monitoring voda ne sprovodi se samo radi kontrole rada reaktorskih postrojenja, već i radi procene radiološke bezbednosti pijaćih voda, s obzirom na to da, u zavisnosti od geologije tla, neke vode mogu imati povišen prirodni nivo radioaktivnosti. Prirodne vode sadrže velik broj alfa (^{230}Th , ^{226}Ra , ^{210}Po i izotopi U) i beta emitera koji potiču iz prirodnog niza uranijuma, torijuma i aktinijuma (pri čemu su, pored pomenutih prirodnih beta emitera, često prisutni i ^{40}K , kao i veštački izotopi, ^{90}Sr i ^{137}Cs). Ingestija pijaće vode koja sadrži visoke koncentracije ovih radionuklida može izazovati ozbiljne zdravstvene probleme stanovništva.

Svetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization*, WHO) propisala je referentnu dozu radioaktivnosti od 0,1 mSv, primljenu konzumiranjem pijaćih voda u toku jedne godine. U Srbiji, granične vrednosti za ukupnu alfa aktivnost od $0,1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ i ukupnu beta aktivnost od $1 \text{ Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ u pijaćim vodama, propisane su Zakonom o zaštiti od jonizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti i Pravilnikom o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet. Ukupna alfa aktivnost uključuje aktivnost svih alfa emitera, bez radona¹⁰, dok ukupna beta aktivnost obuhvata sve

¹⁰ Emanacija radona iz niza urana (^{222}Rn), torijuma (^{220}Rn) i aktinijuma (^{219}Rn) pre njihovog raspada može poremetiti tranzitnu ravnotežu. Zbog toga je preporuka da se merenje ukupne alfa aktivnosti vrši

beta emitere izuzev ^3H i ^{14}C ¹¹. Ukoliko izmerene vrednosti premašuju date granice, potrebno je odrediti koncentracije aktivnosti svakog pojedinačnog radionuklida.

Među rutinskim metodama ispitivanja radiohemijske analize sastava voda, najčešće primenjivana je tehnika merenja ukupne alfa/beta-aktivnosti. Određivanje ukupne alfa/beta-aktivnosti u pijaćim vodama omogućuje radiohemijsku analizu njenog sastava, što je u ekološkim studijama efikasna metoda relativno brze provere da li voda sadrži povećanu koncentraciju bilo kojeg radionuklida. Ova merenja sprovode se kao skrining testovi radi otkrivanja prisustva dugoživećih emitera (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po) i ostalih radionuklida (^{40}K , ^{210}Pb , ^{228}Ra) u vodi, tj. radi opšte procene da li ispitivani uzorak zahteva dalju analizu specifičnijim nuklearnim metodama.

Razvoj i optimizacija brzih skrining LSC analiza značajno su unapredili metode koje se primenjuju tokom rutinskog monitoringa uzoraka u životnoj sredini. U ovom poglavlju biće opisan princip određivanja ukupnih alfa/beta-aktivnosti u uzorcima voda i biće predstavljene dve metode, postupci pripreme uzoraka i kalibracije sistema uz detaljan proračun aktivnosti. Metode karakteriše to da su jednostavne i relativno brze, te se uglavnom primenjuju tokom rutinskog monitoringa pijaćih, površinskih i podzemnih voda, kada je potrebno efikasno analizirati velik broj uzoraka kako bi se utvrdio nivo potencijalne kontaminacije i ukazalo na to da li postoji potreba za dodatnim γ -spektroskopskim analizama tih uzoraka. Predstavljena je ASTM metoda koja se primenjuje za određivanje koncentracije aktivnosti alfa emitera $>0,037 \text{ Bq l}^{-1}$ i beta emitera sa koncentracijom aktivnosti $>0,150 \text{ Bq l}^{-1}$. Uzorci se uparuju, mešaju sa kiselinom i dodaje im se scintilacioni koktel. Druga metoda je još jednostavnija i daleko brža jer ne zahteva pripremu uzoraka, već direktno mešanje sa koktelom, ali je manje pouzdana i može detektovati koncentracije aktivnosti alfa emitera $>0,294 \text{ Bq l}^{-1}$ i beta emitera sa koncentracijom aktivnosti $>0,405 \text{ Bq l}^{-1}$.

U opštem slučaju, pri merenju ukupnih α/β -aktivnosti, najtačniji rezultati se dobijaju ukoliko se kalibracija i postavka optimalnog PSA nivoa izvrše na energijama onih radionuklida i na nivou prigušenja koji su prisutni i u realnim uzorcima. Ovo očito nije moguće sprovesti u praksi. Analizirani uzorci sadrže više alfa i beta emitera na različitim energijama, dok je kalibracija izvršena merenjem po jednog alfa i beta emitera. Optimalni PSA nivo ima veću vrednost na većim energijama alfa i beta emitera. Procenat pogrešno klasifikovanih (*spillover*) alfa događaja smanjuje se sa energijom emitovanih alfa čestica, a procenat pogrešno klasifikovanih beta događaja povećava se sa energijom emitovanih beta čestica. Na fiksiranom PSA, sa porastom prigušenja u uzorcima, dolazi do pogrešnog klasifikovanja beta emitera sa višim energijama u poređenju sa beta emiterima nižih energija, dok je kod alfa emiteri obrnuto. S obzirom na to da je problem obojenog prigušenja prisutan u nezanemarljivom broju ekoloških uzoraka i voda za piće, u poglavlju su takođe ukratko razmatrane metode korekcije na obojeno prigušenje i njegova evaluacija. Pomenute su dve

72 h nakon pripreme uzorka (EPA 900.0), dok druge metode predlažu da se sačeka svega 3 h (Standard Methods 7110C), zavisno od cilja merenja.

¹¹ Radionuklidi inkorporirani u isparljivim komponentama gube se tokom pripreme uzoraka, što uključuje ^3H u sklopu molekula HTO ili ^{14}C sadržanog u molekulu CO_2 koji se formira nakon dodavanja kiseline.

metode korekcije: korekcija optimalnog PSA i korekcija odbroja u zavisnosti od SQP(E) indikatora nivoa prigušenja. Metoda primene funkcije korekcije odbroja od SQP(E) nivoa pokazala se efikasnijom, s tim da ne može u potpunosti otkloniti odstupanja koja nastaju u jako prigušenim uzorcima kada su i alfa i beta emiteri prisutni, a pogotovo ne može u potpunosti korigovati prividan porast u beta odbroju u slučaju značajne alfa aktivnosti u uzorku. Na kraju poglavlja razmotrena je mogućnost snimanja ukupnih alfa/beta spektara u kvalitativnoj analizi pojedinačnih radionuklida prisutnih u ispitivanim uzorcima.

3.1. Standardna metoda

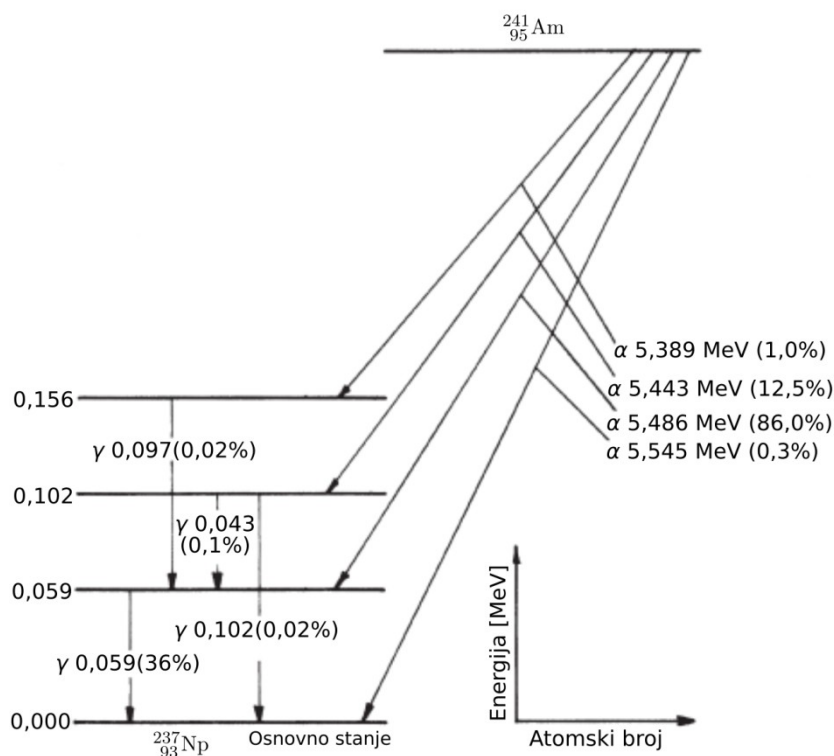
Standardna metoda ASTM D 7283-06 je vrlo popularna u LSC laboratorijama i može se primeniti za određivanje koncentracije aktivnosti α -emitera iznad $0,037 \text{ Bq l}^{-1}$ (1 pCi l^{-1}) i β -emitera sa koncentracijom aktivnosti iznad $0,150 \text{ Bq l}^{-1}$ (4 pCi l^{-1}). Ovom metodom nije moguće utvrditi koji su alfa, odnosno, beta radionuklidi prisutni i u kojoj meri u analiziranom uzorku.

Priprema uzoraka. Odmah po uzorkovanju, najduže 5 dana nakon sakupljanja, uzorak vode se konzervira 2 M azotnom kiselinom (5–10 ml 2 M azotne kiseline po litru uzorka) da bi se pH vrednost dovela do ≤ 2 , i da bi se eliminisao uticaj polimerizacije, stvaranja koloidnih formacija i prekoncentrovanja sporim uparavanjem. Uzorak vode se zatim filtrira kroz 0,45 μm filter-papir. Zakišeljani uzorak čuva se najmanje 16 h pre početka analiziranja (a najduže 4 dana nakon kojih je potrebno ponovo proveriti pH i eventualno ponoviti dodavanje 2 M azotne kiseline) i zatim polako uparava do zapremine 4–5 ml, nakon čega se prebaci u scintilacionu bočicu i dopuni sa 0,1 M HNO_3 a zatim se uparava do suvog ostatka. Zapremina vode koja se uparava određuje se tako da masa suvog ostatka ne bude veća od najveće mase suvog ostatka kalibracionog standarda. Suvi ostatak uzorka koristi se kao parameter prigušenja, QIP, i rastvara sa 5 ml 0,1 M HNO_3 nakon čega mu se dodaje 15 ml scintilacionog koktela. Uzorak treba da bude bistar, homogeni rastvor, bez vidljive fazne separacije. Ukoliko se pojavi fazna separacija ili u mernoj posudi ostane suvi ostatak, uzima se manja zapremina uzorka za analizu i ponavlja se postupak pripreme uzorka. Ovako pripremljeni uzorci mere se u prethodno kalibrisanom tečnom scintilacionom brojaču. Merenja standarda i uzoraka treba da se vrše na osnovu istih operativnih parametara instrumenta i na istoj temperaturi (pri hlađenju uzoraka moguće je da se pojavi fazna separacija).

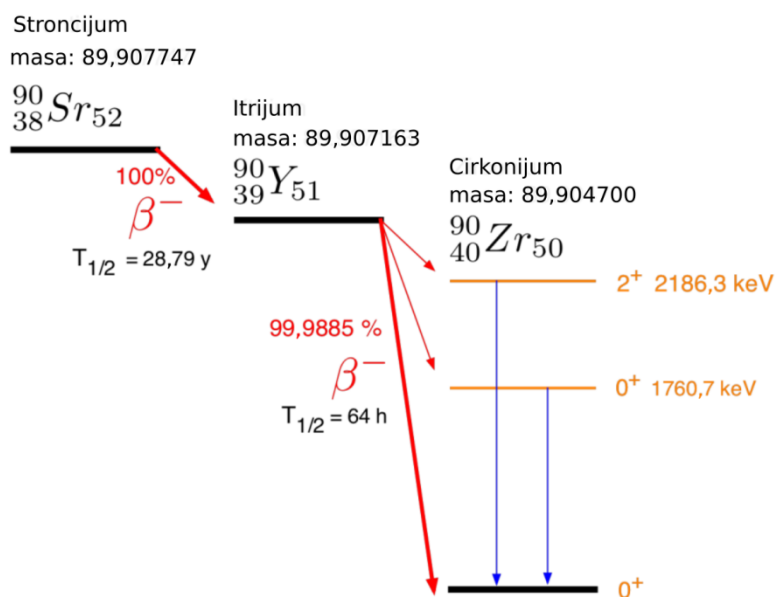
Rezultat merenja zavisi od toga da li je uzorak meren odmah po pripremi, pri čemu se identifikuju i kratkoživeći radionuklidi (npr. ^{224}Ra), ili se meri kasnije da bi se merili radionuklidi koji su u ravnoteži. Radionuklidi prisutni u uzorku mogu biti van ravnoteže sa svojim precima. Mnogi faktori, uključujući rastvaranje iz originalne matrice u kojoj se nalaze radionuklidi precima, mogu narušiti radioaktivnu ravnotežu. Ukoliko ti radionuklidi imaju period poluraspada reda veličine nekoliko dana ili kraće, potrebno je prema interesima i kvalitetu merenja definisati maksimalno vreme koje može da protekne od uzorkovanja do početka merenja.

Podešavanje optimalnog PSA parametra. Quantulus 1220TM je posebno pogodan za merenja ukupne alfa/beta aktivnosti jer omogućuje simultano generisanje α/β -spektara uzorka zahvaljujući PSA kolu. Pravilno podešavanje PSA diskriminatora osigurava dobijanje tačnih i pouzdanih rezultata, stoga je pre početka merenja kalibracionih standarda na detektoru radi utvrđivanja efikasnosti detekcije, potrebno pronaći radnu vrednost PSA parametra.

Prema preporuci ASTM metode, za α -kalibraciju treba koristiti radionuklide ²⁴¹Am, ²³⁹Pu, ²³⁰Th i izotope urana zastupljene u prirodi (²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U). Ako se koristi uran, potrebno je tačno poznavati izotopsku zastupljenost da bi se precizno odredila aktivnost standarda. Postoje i standardi osiromašenog urana. Standardi prirodnog i osiromašenog urana sadrže i kratkoživeće potomke (²³⁴Th, ^{234m}Pa). Za β -kalibraciju preporučeni su radionuklidi ⁹⁰Sr/⁹⁰Y i ¹³⁷Cs/^{137m}Ba. Ukoliko se kalibracija izvrši pomoću ¹³⁷Cs/^{137m}Ba, a analiziraju se uzorci koji sadrže i druge beta emitere pored ¹³⁷Cs, potrebno je korigovati aktivnost koja potiče od emisija konverzionih elektrona iz potomaka ^{137m}Ba, jer se zbog njih dobija efikasnost detekcije veća od 100%. Kako se u prirodnim vodama najverovatnije mogu naći povišene koncentracije ⁴⁰K, koji ima energije između ⁹⁰Sr i ⁹⁰Y, kalibracija pomoću ⁹⁰Sr/⁹⁰Y je dosta dobar i najčešći izbor, iako se dosta koriste i ⁴⁰K, ¹³⁷Cs, ³²P i ³⁶Cl. Na slikama 3.1 i 3.2 prikazane su šeme raspada ²⁴¹Am i ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Ovi radionuklidi najčešće se koriste kao kalibracioni standardi jer ne unose greške u merenju koje se mogu javiti prilikom porasta aktivnosti potomaka i dobro pokrivaju energetski opseg realnih uzoraka.



Slika 3.1 Šema raspada ²⁴¹Am ($T_{1/2} = 432,3$ god.). Relativna zastupljenost (intenzitet) α -čestica i γ -emisija izražena je u procentima pored informacije o energiji α -čestica, pa se vidi da se sa najvećom verovatnoćom emituju α -čestice $E_{\alpha 1} = 5,49$ MeV (86%) i $E_{\alpha 2} = 5,44$ MeV (12%).



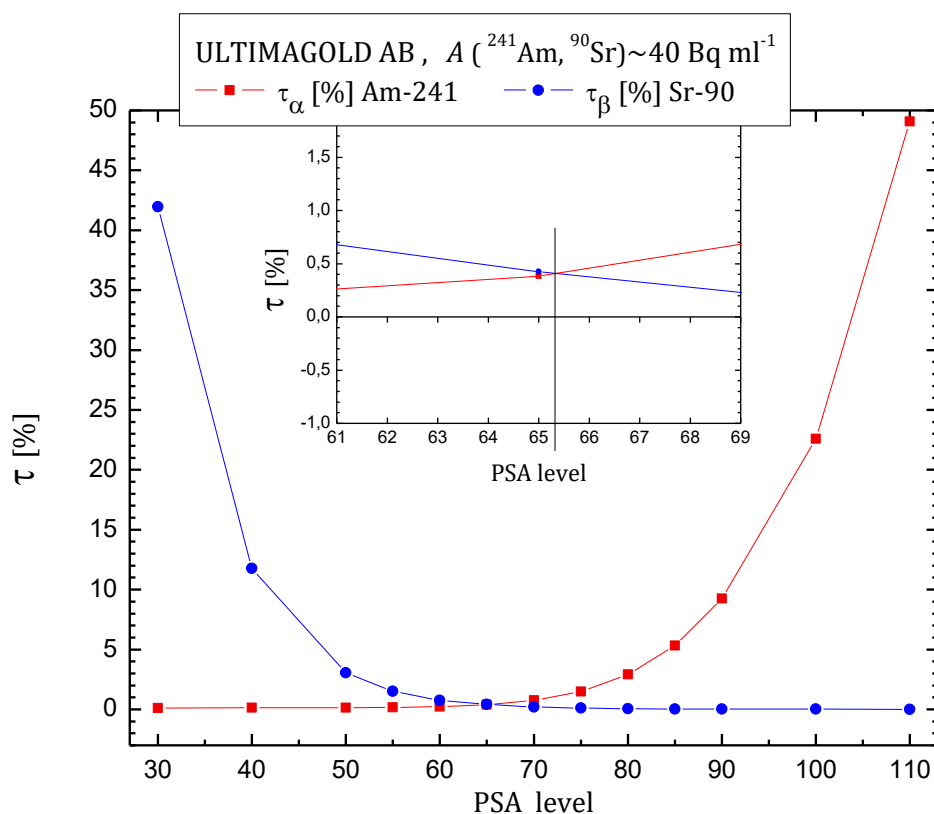
Slika 3.2 Šema raspada ${}^{90}\text{Sr}$ ($E_{max} = 546 \text{ keV}$, $E_{Sr} = 196 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 28,8 \text{ god.}$), koji je obično u ravnoteži sa svojim potomkom ${}^{90}\text{Y}$ ($E_{max} = 2282 \text{ keV}$, $E_{srednja} = 935 \text{ keV}$, $T_{1/2} = 2,67 \text{ dana}$).

Da bi se omogućilo razlikovanje alfa od beta događaja u spektru, i da bi se dodatno redukovali pozadinski efekti, analizator oblika impulsa PSA podešava se snimanjem krivih $\tau = f(\text{PSA})$ pomoću kalibracionih standarda čistog alfa emitera i čistog beta emitera. Ovi standardi pripremaju se sa scintilacionim koktelom u istoj hemijskoj kompoziciji kao i očekivani uzorci za analizu. Procedura kalibracije podrazumeva snimanje spektara standarda pri različitim PSA nivoima (pri čemu su duži impulsi u α -MCA, a kraći impulsi u β -MCA). Faktori τ_α i τ_β računaju se za svaki PSA nivo prema izrazima:

$$\tau_\alpha [\%] = \frac{\alpha \text{ odbroj u } \beta \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \alpha \text{ odbroj}} \cdot 100, \quad \tau_\beta [\%] = \frac{\beta \text{ odbroj u } \alpha \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \beta \text{ odbroj}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Za minimum interferencije α/β -događaja u merenim uzorcima bira se slučaj $\tau_\alpha = \tau_\beta$ (minimalan i jednak broj pogrešno klasifikovanih α -događaja u β -MCA i β -događaja u α -MCA), što se još naziva i faktor pogrešne klasifikacije (*spillover factor*, *misclassification factor*) τ [%] za datu hemijsku kompoziciju. PSA diskriminator se pri merenju nepoznatih uzoraka postavlja na tu optimalnu vrednost, dobijenu u preseku krivih τ_α i τ_β za koje je $\tau_\alpha = \tau_\beta$ (Slika 3.3), i nadalje predstavlja radnu vrednost PSA parametra. Maksimalna granica interferencije pri utvrđivanju aktivnosti uzorka postavljena je na 5% [ISO 11740, 2010]. Prema Slici 3.3, porastom PSA vrednosti, τ_α raste, a τ_β se smanjuje. Optimalni PSA

nivo podešen za uzorke pripremane sa 15 ml UltimaGold AB koktela iznosi 65,¹² dok je faktor pogrešne klasifikacije $\tau = 0,41\%$.



Slika 3.3 Podešavanje PSA parametra za merenja ukupne α/β -aktivnosti (merenjem referentnih standarda ^{241}Am , $E_{\alpha\text{max}} \sim 5,5 \text{ MeV}$ i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $E_{\beta\text{max}} = 0,546/2,28 \text{ MeV}$, obe koncentracije aktivnosti iznose 40 Bq ml^{-1} , prema preporuci ASTM metode). Umetnut grafik prikazuje uveličan deo na kojem se vidi da presek τ_α i τ_β krivih odgovara $\text{PSA}=65$ vrednosti.

Optimalna vrednost PSA parametra zavisi od nivoa i tipa (hemijskog ili obojenog) prigušenja prisutnog u uzorku, zatim od vrste i (maksimalne) energije kalibracionih radionuklida. Dalje, optimalna vrednost PSA parametra karakteristična je za određeni tip bočica, scintilacioni koktel i celokupni hemijski sastav uzorka i treba je podesiti za dati instrument na kojem se vrši detekcija.

Što se tiče uticaja bilo kojeg tipa prigušenja na analizu oblika impulsa, poznato je da dužina impulsa zavisi od stepena prigušenja u uzorku – što je veće prigušenje, kraći je impuls, a kako je to fizički fenomen, ne zavisi od rada instrumenta. Prigušenje povećava τ_α i

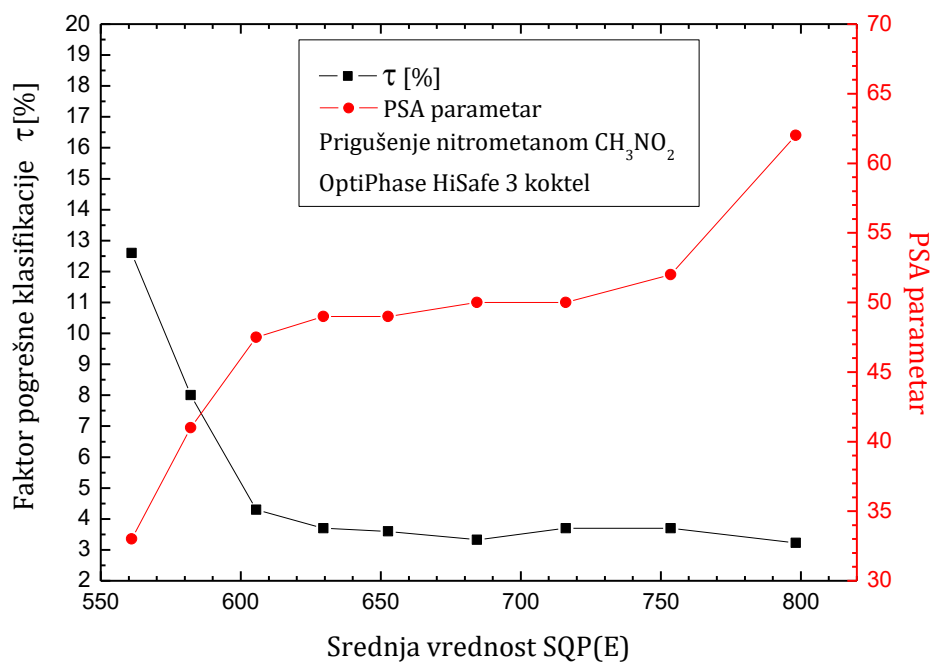
¹² Ukoliko se u nekom uzorku meri prisustvo samo α - ili samo β -emitera, PSA nivo se može podesiti na drugu vrednost od optimalne. Na primer, za $\text{PSA} = 100$ biće minimalizovana pogrešna klasifikacija β -čestica u α -MCA do približno 0, ali na račun redukcije efikasnosti α -detekcije, dok se za merenje samo β -aktivnosti može podesiti niži PSA nivo od optimalnog (npr. $\text{PSA} = 40$), jer je u tom slučaju minimalizovana pogrešna klasifikacija α -čestica u β -MCA približno do nule, ali na račun redukcije efikasnosti β -detekcije.

smanjuje τ_{β} . S druge strane, α -spektar se sa povećanjem nivoa prigušenja pomera ka nižim kanalima i zbog toga, odabrani prozor detekcije treba da pokrije opseg alfa kanala pri promenljivoj nivou prigušenja. Za veće razlike u nivou prigušenja (>50 kanala), potrebno je ili ponovo podesiti PSA nivo, ili PSA ostaviti na optimalnoj vrednosti podešenoj za uzorke sa najnižim nivoom prigušenja; pri tome treba uzeti u obzir da efikasnost detekcije alfa čestica opada kod višeg stepena prigušenja, pa je potrebno rezultate korigovati pomoću kalibracione krive prigušenja, $\varepsilon = f$ [SQP(E)]. Agensi hemijskog i obojenog prigušenja različito utiču na PSA i τ [%] parametre u opštem slučaju.

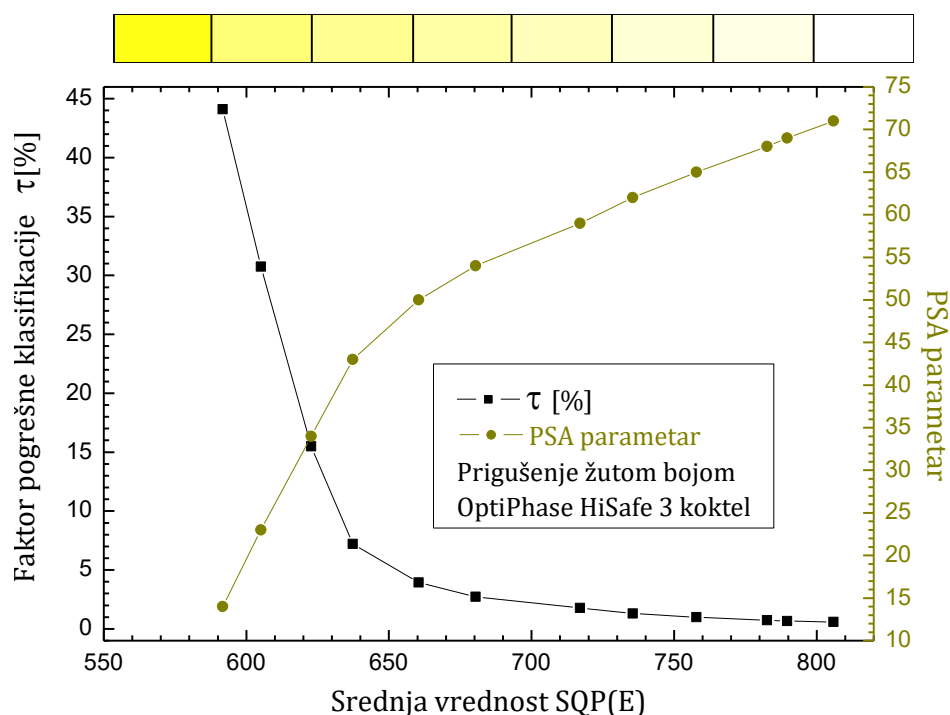
U prisustvu hemijskih prigušenja PSA nivo se menja jer se skraćuje produžena komponenta scintilacionog impulsa. Za Quantulus je, stoga, karakteristično da što je PSA nivo za optimalnu α/β -separaciju niži, tim je viši stepen prigušenja u uzorku. Ponašanje PSA parametra u prisustvu prigušenja je ispitano, a na Grafcima 3.4–3.5 su prikazani rezultati tih ispitivanja, odnosno zavisnost PSA parametra pogrešne klasifikacije α/β -događaja u prisustvu rastućih nivoa nitrometana – hemijskog prigušenja i jestive žute boje – obojenog prigušenja. Treba pomenuti da će faktor pogrešne klasifikacije pri variranju nivoa prigušenja svakako zavisiti i od rezistentnosti korišćenog koktela. Pokazano je i da se u užem opsegu $770 < \text{SQP(E)} < 830$, optimalni nivo PSA i faktor interferencije linearno smanjuju sa povećanjem prigušenja nezavisno od izabrane koktel/bočica konfiguracije. Pri znatnijem prigušenju, u literaturi se zaključuje da se UltimaGold AB pokazao kao najbolji izbor koktela, najpogodniji za α/β -spektroskopiju s obzirom na to da ima najniži fon obezbeđuje najbolju α/β -separaciju uz najmanji faktor interferencije, što je pokazano i u ranijim radovima.

U literaturi je prepoznato da se efekti obojenog prigušenja pri nižim stepenima prigušenja ne razlikuju od hemijskog, te da se u tom slučaju može primeniti kriva hemijskog prigušenja. Međutim, ukoliko je prisutan značajan stepen obojenog prigušenja, potrebno je izraditi krivu obojenog prigušenja (dodavanjem rastvorenih jestivih boja) koje će po boji odgovarati uzorku (Slika 3.5). Sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom, u prisustvu obojenog prigušenja optimalni PSA nivo koji odgovara minimalnoj α/β -interferenciji linearno se smanjuje sa prigušenjem za $\text{SQP(E)} > 650$, a za veća prigušenja razlike su dramatičnije. Iznad grafika na Slici 3.5 prikazane su približne boje prigušenih standarda.

Korelacija radne vrednosti PSA i SQP(E) ne može se ustanoviti nezavisno od vrste agensa prigušenja i scintilacionog koktela, tako da bi bilo koja generalizacija fundamentalnog mehanizma prigušenja pri LSC merenjima bila problematična. Zbog toga je poželjno, ukoliko je moguće, identifikovati prisutno prigušenje u analiziranim uzorcima (ili ga pretpostaviti na osnovu porekla uzorka) i izabrati PSA–SQP(E) korelaciju koja je dobijena sa približno istim hemijskim sastavom (matricom) kao uzorak, radi što preciznijih korekcija na prigušenje. Ovo je dobar pristup rešavanja problema prigušenja ukoliko se analizira velik broj uzoraka sa približno istom matricom. Druga opcija je naravno, primena metode dodavanja internog standarda u svaki analizirani uzorak ponaosob, što je bolji izbor ukoliko se analizirani uzorci međusobno značajno razlikuju u matricama. Korelaciju SQP(E)–PSA sa Slike 3.5 je moguće iskoristiti u rutinskim merenjima ukupne α/β -aktivnosti u realnim uzorcima koji su vidno žute boje.



Slika 3.4 Uticaj hemijskog prigušenja (nitrometana) na optimalnu PSA vrednost. Rastvori standarda ^{241}Am i ^{90}Sr su koncentracija aktivnosti $1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$, a pripremljeni su sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom (dodatak 0–0,16 ml CH_3NO_2).



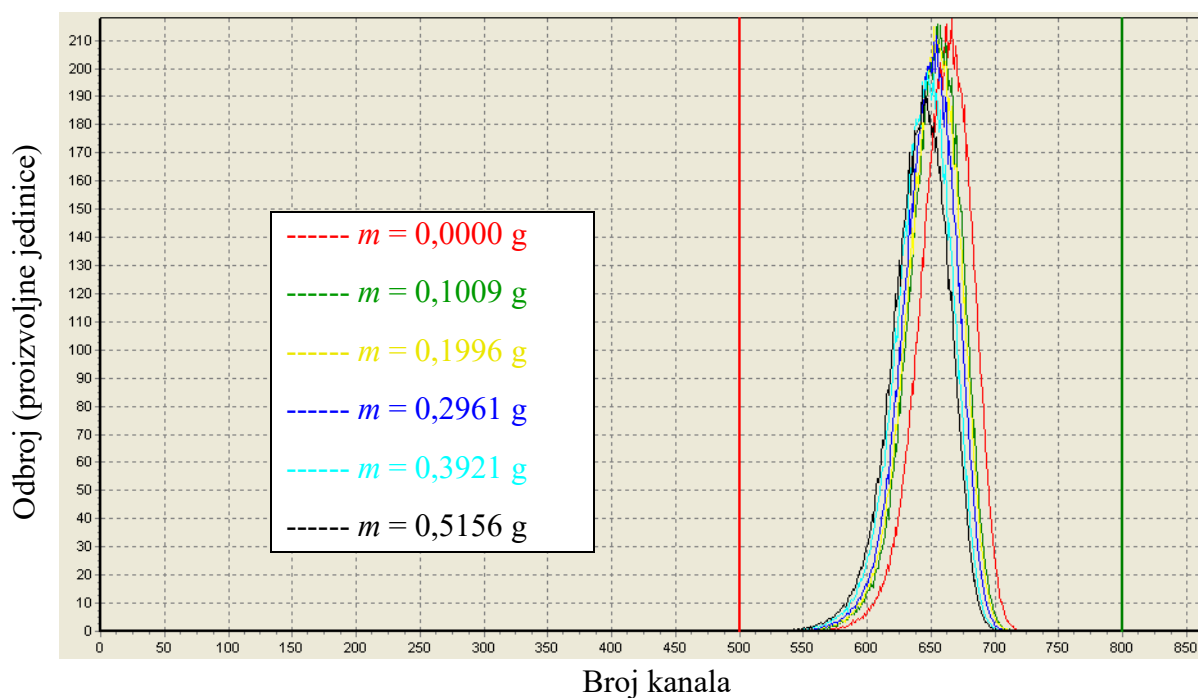
Slika 3.5 Uticaj obojenog prigušenja na optimalni PSA nivo u ^{241}Am i ^{90}Sr kalibracionim standardima koncentracije aktivnosti 40 Bq ml^{-1} , pripremljenim sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom.

ASTM metoda preporučuje da koncentracija aktivnosti kalibracionih standarda iznosi 40 Bq ml^{-1} . Što se tiče gornjeg ograničenja aktivnosti, pokazano je da su dobijeni faktor pogrešne klasifikacije α/β -događaja i optimalni PSA nivo približno isti ukoliko su aktivnosti tolike da su odbroji kalibracionih standarda $\lesssim 1,5 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$, međutim, za veće aktivnosti dobijaju se nešto viši i faktor pogrešne klasifikacije, kao i PSA nivo. Takođe, koncentracije aktivnosti radionuklida $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ ispod $\sim 10 \text{ Bq ml}^{-1}$ ne obezbeđuju pouzdano postavljanje optimalne PSA vrednosti za merenja uzoraka, s obzirom na to da se dobija viša α/β -interferencija. Na primer, na Slici 3.5 vidi se da se za neprigušene uzorke sa koncentracijom $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ od 40 Bq ml^{-1} dobija $\tau \sim 0,5\%$. Međutim, na Slici 3.4, za neprigušene uzorke sa manjom koncentracijom $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ od $1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$ dobijen je veći faktor, $\tau \sim 4\%$, koji bi naglo rastao ukoliko bi se koristile koncentracije radionuklida ispod 1 Bq ml^{-1} .

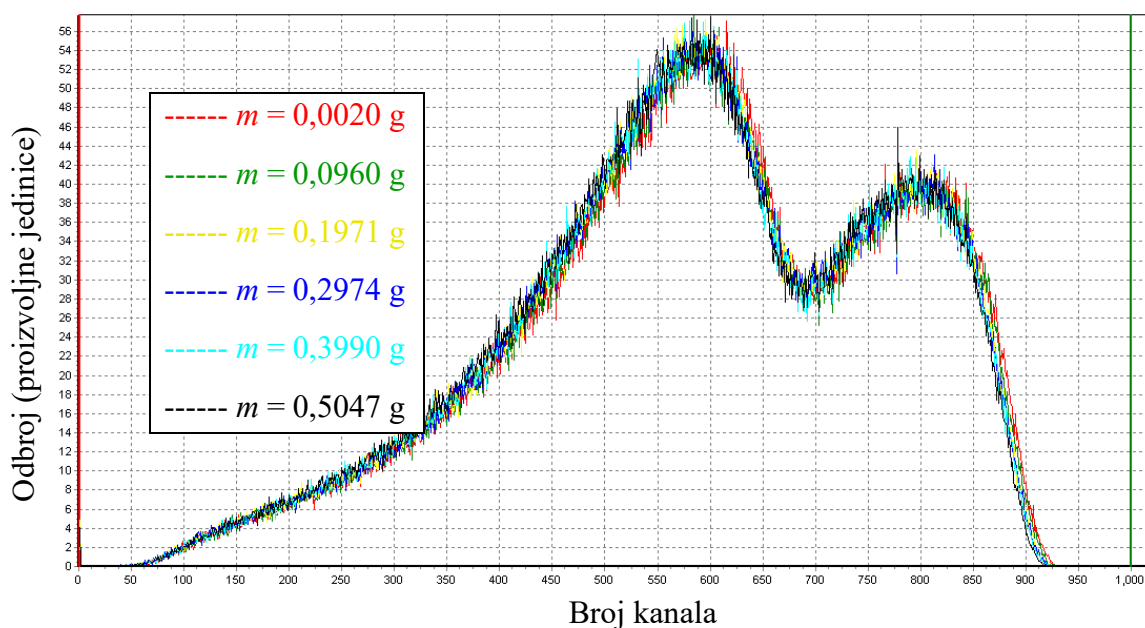
U literaturi je pokazano da se sa višim energijama beta emitera dobijaju veći faktori pogrešne klasifikacije (uz blag porast PSA parametra), što se objašnjava uticajem E_{max} beta emitera, jer se dužina fotomultiplikatorskog signala povećava sa energijom β -čestica. Ovo znači da je PSA diskriminator najbolje postaviti (ukoliko je to moguće) pomoću beta emitera koji ima približno istu energetska distribuciju kao i analizirani uzorci.

Što se tiče uticaja alfa radionuklida na optimalan PSA diskriminator i nivo α/β -interferencije, poznato je da sa energijom emitera optimalni PSA nivo raste, a udeo pogrešne klasifikacije α/β -događaja postepeno opada. Pokazalo se da je ^{241}Am rezistentniji na prigušenje od ^{239}Pu koji emituje nešto niže energije, odakle je zaključeno da alfa čestice viših energija daju manje udele interferencije u prigušenim uzorcima. Proučavanjem radona i njegovih potomaka, ustanovljeno je da je u prisustvu prigušenja, uz neadekvatno podešen PSA nivo, viši je factor pogrešne klasifikacije alfa događaja kod nižih energija alfa čestica, pa će rezultati alfa emitera nižih energija imati veću nesigurnost.

Kalibracija sistema. Kao što je napred rečeno, pored optimalne vrednosti PSA diskriminatora, efikasnost detekcije α/β -komponenti zavisiće takođe od energije α - i β -emitera kalibracionih standarda. Stoga je poželjno da se energije α - i β -emitera prisutnih u merenim uzorcima ne razlikuju previše od energija upotrebljenih referentnih standarda radi dobijanja što preciznijih rezultata. Za merenje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti tečnih uzoraka, scintilacioni brojač mora se kalibrirati tako što se određuje efikasnost detekcije za alfa česticu u alfa regionu od interesa (ROI), efikasnost za detekciju alfa čestice u beta ROI, efikasnost detekcije beta čestice u beta ROI i efikasnost detekcije beta čestice u alfa ROI, i to za različite mase suvog ostatka kalibracionog izvora u rasponu od 0 do 500 mg. Stoga, samo u pomenutom opsegu rezidualnih masa uzoraka za analizu moguće je odrediti njihovu ukupnu α/β -aktivnost. U tom cilju, prema ASTM metodi, priprema se po šest α - i β -kalibracionih standarda čistih alfa, odnosno, beta emitera, aktivnosti $\sim 200 \text{ Bq}$ sa 0–500 mg rezidualne mase – mase suvog ostatka. Standardi se dovedu do pH vrednosti ≤ 2 pomoću 2 M azotne kiseline, zatim se pripremaju kao i uzorci za analizu: uparavaju se do zapremine 4–5 ml, prebace se u scintilacione bočice i dopune kiselinom, 0,1 M HNO_3 , a zatim se uparavaju do suvog ostatka, rastvaraju sa 5 ml 0,1 M HNO_3 , nakon čega im se dodaje 15 ml scintilacionog koktela.



Slika 3.6 Spektri alfa emitera $A(^{241}\text{Am}) = 187,97 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka (dobijeni u programu EasyView). SQP(E) od najmanje do najviše prigušenog uzorka je unutar opsega 798–782. Blank matrica u α -ROI izmerena je da iznosi $0,00275 \text{ s}^{-1}$.



Slika 3.7 Spektri beta emitera $A(^{90}\text{Sr}) = 190,84 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka (dobijeni u programu EasyView). SQP(E) od najmanje do najviše prigušenog uzorka je unutar opsega 828–807. Blank matrica u β -ROI izmerena je da iznosi $0,2573 \text{ s}^{-1}$.

Optimalni prozor, odnosno ROI, u alfa- i beta- višekanalnim analizatorima (MCA) postavlja se tako da faktor dobrote (FOM) bude što veći, uz zahtev da svi radionuklidi od interesa budu uključeni u region. Neaktivni uzorci pripremaju se tako da sadrže masu suvog ostatka kao i za alfa i beta kalibracione standarde. Za masu od 0 g standarda uzeto je 5 ml destilovane vode. Kalibracioni standardi i neaktivni uzorci mere se u tečnom scintilacionom

brojaču. Dužina merenja se određuje tako da relativna standardna nesigurnost bude $\leq 1\%$ (najmanje 10 000 odbroja). Neaktivni uzorak pripremljen je sa što približnijim rezidualnim masama kao kod α/β -kalibracionih standarda.

Spektri šest α - i β -kalibracionih standarda u cilju određivanja $\varepsilon_{\alpha\alpha}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \varepsilon_{\beta\alpha}, \varepsilon_{\beta\beta}$ dobijeni su na Quantulusu na optimalnom PSA diskriminatoru i prikazani su na slikama 3.6 i 3.7. Prozori na detektoru za smešu 5 ml uzorka + 15 ml scintilatora podešeni su na kanalima od 500–800 za alfa emitere i od 1–1000 za beta emitere. Navedeni regioni detekcije uključuju sve alfa i beta emitere od opšteg interesa i podešeni su za neprigušene uzorke.

Efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI ($\varepsilon_{\alpha\alpha}$) i efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($\varepsilon_{\alpha\beta}$) za svaki od pripremljenih α -kalibracionih standarda računa se prema:

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \frac{R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha b}}{c_{\alpha} V_{s\alpha}} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{R_{\alpha\beta} - R_{\beta b}}{c_{\alpha} V_{s\alpha}} \quad (3.3)$$

gde su:

- $R_{\alpha\alpha}$ – od broj kalibracionog standarda (α -emitera) u α -ROI [s^{-1}];
- $R_{\alpha b}$ – od broj matrice/neaktivnog uzorka koja sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa α -emiterom u α -ROI [s^{-1}];
- $R_{\alpha\beta}$ – od broj kalibracionog standarda (α -emitera) u β -ROI [s^{-1}];
- $R_{\beta b}$ – od broj matrice/ neaktivnog uzorka koja sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa α -emiterom u β -ROI [s^{-1}];
- c_{α} – koncentracija aktivnosti referentnog α -standarda [$Bq\ ml^{-1}$];
- $V_{s\alpha}$ – zapremina referentnog α -standarda dodatog u bočicu [ml].

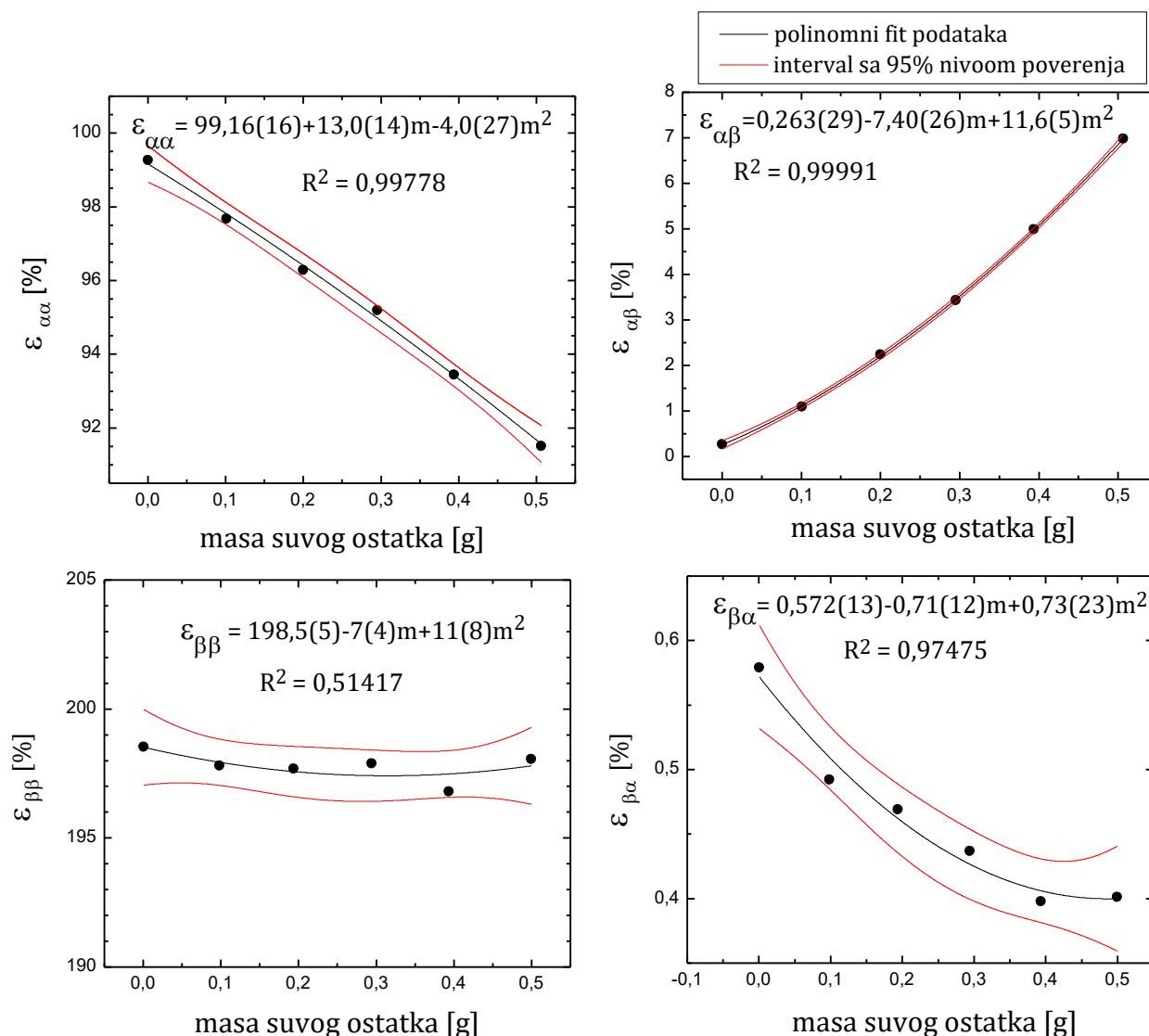
Efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI ($\varepsilon_{\beta\beta}$) i efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI ($\varepsilon_{\beta\alpha}$) za svaki od pripremljenih β -kalibracionih standarda računa se prema:

$$\varepsilon_{\beta\beta} = \frac{R_{\beta\beta} - R_{\beta b}}{c_{\beta} V_{s\beta}} \quad (3.4)$$

$$\varepsilon_{\beta\alpha} = \frac{R_{\beta\alpha} - R_{\alpha b}}{c_{\beta} V_{s\beta}} \quad (3.5)$$

gde su:

- $R_{\beta\beta}$ – od broj kalibracionog standarda (β -emitera) u β -ROI [s^{-1}];
- $R_{\beta b}$ – od broj matrice/ neaktivnog uzorka koja sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa β -emiterom u β -ROI [s^{-1}];
- $R_{\beta\alpha}$ – od broj kalibracionog standarda (β -emitera) u α -ROI [s^{-1}];
- $R_{\alpha b}$ – od broj matrice/neaktivnog uzorka koja sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa β -emiterom u α -ROI [s^{-1}];
- c_{β} – koncentracija aktivnosti referentnog β -standarda [$Bq\ ml^{-1}$];
- $V_{s\beta}$ – zapremina referentnog β -standarda spajkovanog u vialu [ml].



Slika 3.8 Primer kalibracije za račun ukupnih α/β -aktivnosti prema ASTM metodi (optimalni parametar $PSA = 65$, Ultima Gold AB scintilacioni koktel). Svi podaci su fitovani na polinom drugog stepena, a dobijene funkcije prikazane na graficima.

Fit efikasnosti detekcije u zavisnosti od nivoa prigušenja dobija se uzimajući da rezidualna masa suvog ostatka uparenog standarda ima ulogu QIP-a za svaki kalibracioni standard. Prema ASTM preporuci izrađuje se kvadratna polinomna kalibraciona kriva $\varepsilon(QIP)$, da bi se u analizi realnih uzoraka na osnovu mase suvog ostatka uzorka mogle očitati efikasnosti detekcije za svaki uzorak ponaosob. Primer zavisnosti efikasnosti detekcije $\varepsilon_{\alpha\alpha}, \varepsilon_{\alpha\beta}, \varepsilon_{\beta\alpha}, \varepsilon_{\beta\beta}$ od mase suvog ostatka dat je na Slici 3.8. Treba navesti da je za velike opsege prigušenja, $770 > SQP(E) > 300$, utvrđeno da se $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ bolje pokorava eksponencijalnom nego polinomnom fitu.

Nakon određivanja efikasnosti, potrebno je odrediti faktore pogrešne klasifikacije α -u- β -ROI (X_α) i β -u- α -ROI (X_β), i njihove merne nesigurnosti, $u^2(X_\alpha)$ i $u^2(X_\beta)$, koji se računaju prema izrazima:

$$X_\alpha = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}} \quad (3.6)$$

$$u^2(X_\alpha) = X_\alpha^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\beta})}{\varepsilon_{\alpha\beta}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right) \quad (3.7)$$

$$X_\beta = \frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{\varepsilon_{\beta\beta}} \quad (3.8)$$

$$u^2(X_\beta) = X_\beta^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\beta\alpha})}{\varepsilon_{\beta\alpha}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right) \quad (3.9)$$

u kojima figurišu efikasnosti detekcije ($\varepsilon_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\beta\beta}$, $\varepsilon_{\beta\alpha}$), zavisne od mase suvog ostatka.

Kvantitativno određivanje aktivnosti alfa i beta emitera prisutnih u merenom uzorku.

Neto odbroj uzorka u α -ROI, R_α [s^{-1}], i njegova greška merenja $u(R_\alpha)$ dobijaju se kao:

$$R_\alpha = R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha\beta} \quad (3.10)$$

$$u(R_\alpha) = \sqrt{\frac{R_{\alpha\alpha}}{t_s} + \frac{R_{\alpha\beta}}{t_b}} \quad (3.11)$$

gde su:

$R_{\alpha\alpha}$ – odbroj uzorka u α -ROI [s^{-1}];

$R_{\alpha\beta}$ – odbroj neaktivnog uzorka u α -ROI [s^{-1}];

t_s , t_b – vreme merenja uzorka i neaktivnog uzorka [s].

Neto odbroj uzorka u β -ROI, R_β [s^{-1}], i njegova greška merenja $u(R_\beta)$ dobijaju se kao:

$$R_\beta = R_{\beta\beta} - R_{\beta\alpha} \quad (3.12)$$

$$u(R_\beta) = \sqrt{\frac{R_{\beta\beta}}{t_s} + \frac{R_{\beta\alpha}}{t_b}} \quad (3.13)$$

gde su:

$R_{\beta\beta}$ – odbroj uzorka u β -ROI [s^{-1}];

$R_{\beta\alpha}$ – odbroj neaktivnog uzorka u β -ROI [s^{-1}].

Na kraju, korigovani α/β -odbroji – R'_α i R'_β – tj. α/β neto odbroji korigovani faktorom pogrešne klasifikacije α/β -događaja, a zatim i standardne nesigurnosti ovih korigovanih odbroja – $u_c(R'_\alpha)$ i $u_c(R'_\beta)$ – računaju se prema:

$$R'_\alpha = \frac{R_\alpha - R_\beta X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \quad (3.14)$$

$$R'_\beta = \frac{R_\beta - R_\alpha X_\alpha}{1 - X_\alpha X_\beta} \quad (3.15)$$

$$u_c(R'_\alpha) = \sqrt{\frac{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta) + R_\alpha'^2 X_\beta^2 u^2(X_\alpha) + R_\beta'^2 u^2(X_\beta)}{1 - X_\alpha X_\beta}} \quad (3.16)$$

$$u_c(R'_\beta) = \sqrt{\frac{u^2(R_\beta) + X_\alpha^2 u^2(R_\alpha) + R_\beta'^2 X_\alpha^2 u^2(X_\beta) + R_\alpha'^2 u^2(X_\alpha)}{1 - X_\alpha X_\beta}} \quad (3.17)$$

Ukupna koncentracija alfa aktivnosti i njena merna nesigurnost dobijaju se na osnovu izraza:

$$AC_\alpha = \frac{R'_\alpha}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V} \quad (3.18)$$

$$u_c(AC_\alpha) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\alpha)}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2 V^2} + AC_\alpha^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right)} \quad (3.19)$$

gde su:

AC_α – ukupna alfa koncentracija aktivnosti uzorka [Bq l^{-1}];

V – zapremina uzorka [l];

$u_c(AC_\alpha)$ – kombinovana standardna nesigurnost ukupne α -aktivnosti uzorka [Bq l^{-1}].

Ukupna koncentracija beta aktivnosti i njena merna nesigurnost dobijaju se na osnovu izraza:

$$AC_\beta = \frac{R'_\beta}{\varepsilon_{\beta\beta} V} \quad (3.20)$$

$$u_c(AC_\beta) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\beta)}{\varepsilon_{\beta\beta}^2 V^2} + AC_\beta^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right)} \quad (3.21)$$

gde su:

AC_β – ukupna beta koncentracija aktivnosti uzorka [Bq l^{-1}];

$u_c(AC_\beta)$ – kombinovana standardna nesigurnost ukupne β -aktivnosti uzorka [Bq l^{-1}].

Standardne nesigurnosti, uslovljene samo statistikom brojanja, računaju se kao:

$$u_{cC}(AC_\alpha) = \frac{\sqrt{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_\alpha X_\beta)} \quad (3.22)$$

$$u_{cC}(AC_\beta) = \frac{\sqrt{u^2(R_\beta) + X_\alpha^2 u^2(R_\alpha)}}{\varepsilon_{\beta\beta} V (1 - X_\alpha X_\beta)} \quad (3.22)$$

Granice detekcije ukupnih α/β -aktivnosti određuju se za svaki uzorak ponaosob. Poređenjem neto α -odbroja (R_α) sa kritičnom vrednosti neto odbroja korigovanom faktorom ($R_{\alpha C}$) odlučuje se da li je alfa aktivnost detektovana u nekom uzorku:

$$R_{\alpha C} = R_\beta X_\beta + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_\beta}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_\beta^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)} \quad (3.24)$$

gde je: $R_{\alpha+\beta} = \begin{cases} R_\alpha + R_\beta & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta \geq 0, \\ 0 & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta < 0. \end{cases}$

Ukoliko je $R_\alpha > R_{\alpha C}$, α -aktivnost je prisutna u uzorku. Kada koristimo prethodni uslov kao odluku o detekciji, unapred računamo minimalnu detektabilnu koncentraciju (MDC) za α -koncentraciju aktivnosti:

$$MDC_\alpha = \frac{2,71 \frac{1 + X_\alpha X_\beta^2}{t_s(1 - X_\alpha X_\beta)} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_\beta V \varepsilon_{\beta\alpha}(1 + X_\beta)}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_\beta^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_\alpha X_\beta)} \quad (3.25)$$

gde je:

AC_β – specifična ukupna beta koncentracija aktivnosti uzorka [$Bq l^{-1}$] (ne-negativna);

t_s, t_b – vreme merenja uzorka i *background*-a [s];

$\varepsilon_{\alpha\alpha}$ – efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI;

$\varepsilon_{\beta\alpha}$ – efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI ($= \varepsilon_{\beta\beta} \cdot X_\beta$);

V – zapremina uzorka [l].

Poređenjem neto β -odbroja (R_β) sa kritičnom vrednosti neto odbroja, korigovanom faktorom ($R_{\beta C}$), odlučuje se da li je beta aktivnost detektovana u nekom uzorku:

$$R_{\beta C} = R_\alpha X_\alpha + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_\alpha}{t_s} + (R_{\beta b} + X_\alpha^2 R_{\alpha b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)} \quad (3.26)$$

gde je:

$R_{\alpha+\beta} = \begin{cases} R_\alpha + R_\beta & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta \geq 0, \\ 0 & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta < 0. \end{cases}$

β -aktivnost je prisutna u uzorku ako je $R_\beta > R_{\beta C}$.

Kada koristimo prethodni uslov kao odluku o detekciji, određuje se minimalna detektabilna koncentracija (MDC) za β -koncentraciju aktivnosti:

$$MDC_{\beta} = \frac{2,71 \frac{1 + X_{\beta} X_{\alpha}^2}{t_s (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_{\alpha} V \varepsilon_{\alpha\beta} (1 + X_{\alpha})}{t_s} + (R_{\beta b} + X_{\alpha}^2 R_{\alpha b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\varepsilon_{\beta\beta} V (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} \quad (3.27)$$

gde je:

AC_{α} – specifična ukupna alfa koncentracija aktivnosti uzorka [$Bq l^{-1}$] (ne-negativna);

$\varepsilon_{\beta\beta}$ – efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI;

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ – efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($= \varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot X_{\alpha}$).

3.2. Direktna metoda – modifikacija ASTM metode

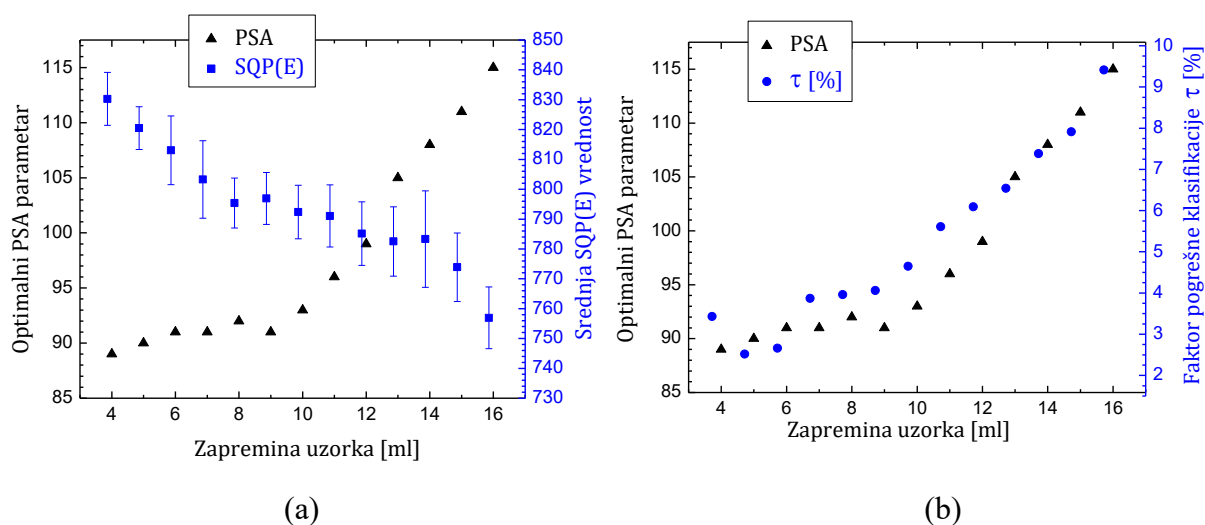
Iako je prethodno opisana ASTM metoda često korišćena u laboratorijskoj praksi, činjenica je da je potrebno oko dve nedelje da bi se set uzoraka pripremio (upario do suvog ostatka) za merenje na tečnom scintilacionom brojaču. S druge strane, dobro je da laboratorije koje se bave rutinskom radiološkom analizom uzoraka voda, ispituju mogućnost skrining analize uzoraka direktnom metodom. Određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama direktnom metodom podrazumeva da se uzorcima doda HNO_3 kiselina (dok se ne dovedu do vrednosti $pH \leq 2$) i da se, bez ikakve prethodne hemijske pripreme, pomešaju sa scintilacionim koktelom. Potrebno je da tako pripremljen uzorak bude odložen nekoliko sati u mraku radi eliminacije hemiluminescencije, nakon čega se može meriti u tečnom scintilacionom brojaču. Na taj način, rezultati uzorka se dobijaju nekoliko sati nakon dopremanja u laboratoriju. Prednost direktne metode je u velikoj brzini dobijanja rezultata, što je presudno u slučaju efikasnijeg analiziranja većeg broja uzoraka iz životne sredine nakon nuklearnog akcidenta. Direktna metoda, sasvim izvesno, davala bi veće MDA vrednosti i u alfa i u beta kanalima, stoga je njena primena ograničena samo na *screening* testove.

Ova metoda zapravo predstavlja modifikaciju ASTM standardne metode, s obzirom na to da se u svrhu kalibracije sistema i računanja ukupnih α/β -aktivnosti mogu primenjivati izrazi (3.2)–(3.23). Prva razlika pokazuje se u tome što se parametri efikasnosti dobijaju za određeni zapreminski odnos uzorak : koktel, a mogu se koristiti u slučaju neprigušenih uzoraka. Takođe, potrebno je izraditi kalibracione krive prigušenja snimanjem seta kalibracionih standarda u koje je dodavana rastuća koncentracija agensa prigušenja (realno je izraditi te grafike sa agensom obojenog prigušenja, tj. žute jestive boje). Druga razlika u odnosu na ASTM metodu je i detekcioni limit u alfa, odnosno, beta kanalima, koji se za neprigušene uzorke i za određeni zapreminski odnos može izračunati pomoću izraza:

$$MDA_{\alpha} = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{R_{\alpha b} t_b}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V t_b} \quad (3.28)$$

$$MDA_{\beta} = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{R_{\beta b} t_b}}{\varepsilon_{\beta\beta} V t_b} \quad (3.29)$$

Primer rezultata ispitivanja mogućnosti direktne metode, detekcionih limita i njene optimizacije prikazan je na slikama 3.9-3.11. Parametri kalibracije metode prikazani su u Tabeli 3.1. Istraživanje je urađeno sa Ultima Gold AB koktelom, za koji su potvrđene najbolje performanse u smislu separacije α/β -događaja.



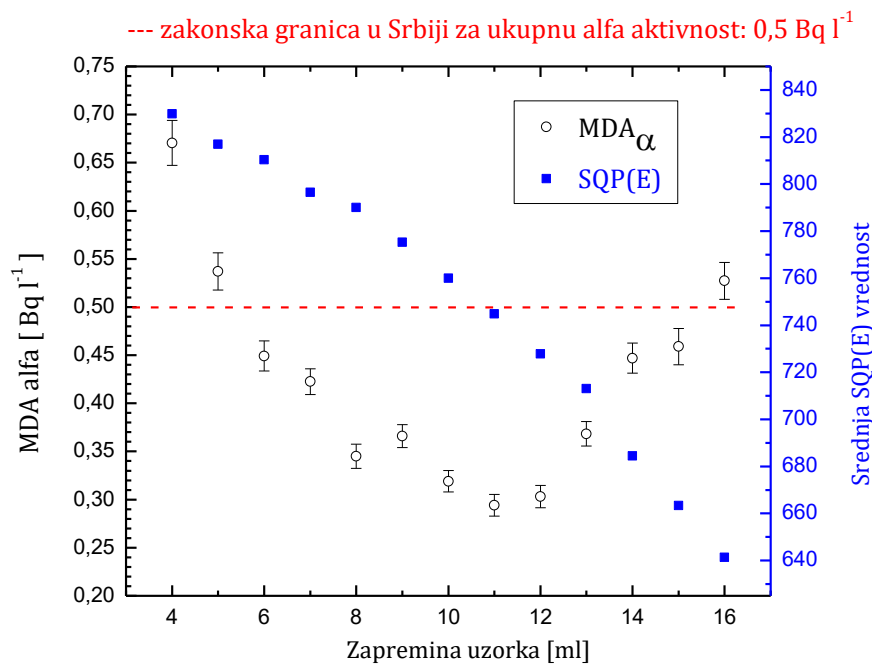
Slika 3.9 (a) Zavisnost optimalnog PSA parametra i indikatora prigušenja SQP(E) od zapremine uzorka. (b) Zavisnost optimalnog PSA parametra i faktora pogrešne klasifikacije α/β -događaja za dati zapreminski odnos uzorak : koktel.

Radi uvođenja direktne metode u laboratorijsku praksu, potrebno je pronaći optimalan zapreminski odnos uzorak : koktel, pri kojem prigušenje, minimalna detektibilna aktivnost, kao i faktor pogrešne klasifikacije α/β -događaja, imaju što nižu vrednost. Da bi se dobili najprecizniji rezultati, najpre treba utvrditi optimalan PSA nivo za svaki od ispitivanih zapreminskih odnosa. Zavisnost PSA nivoa prikazana je na graficima na Slici 3.9. Na grafiku 3.9a pokazano je i u kojoj meri sa povećanjem zapremine uzorka raste i nivo prigušenja (budući da SQP(E) vrednost opada). Srednja SQP(E) vrednost za dati zapreminski odnos uzorak : koktel je izračunata na osnovu tri ciklusa merenja rastvora čistog alfa emitera (^{241}Am) ukupne aktivnosti 75,14 Bq, i rastvora čistog beta emitera ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) ukupne aktivnosti 71,07 Bq u bočici. Grafik na Slici 3.9b pokazuje kako sa povećanjem zapremine uzorka raste i faktor pogrešne klasifikacije α/β -događaja. S obzirom na ograničenje $\tau \leq 5\%$, zapremina uzorka ne bi trebalo da pređe 12 ml. Takođe je potrebno voditi računa i o kapacitetu scintilacionog koktela u smislu maksimalne zapremine uzorka koja se može pomešati sa koktelom.

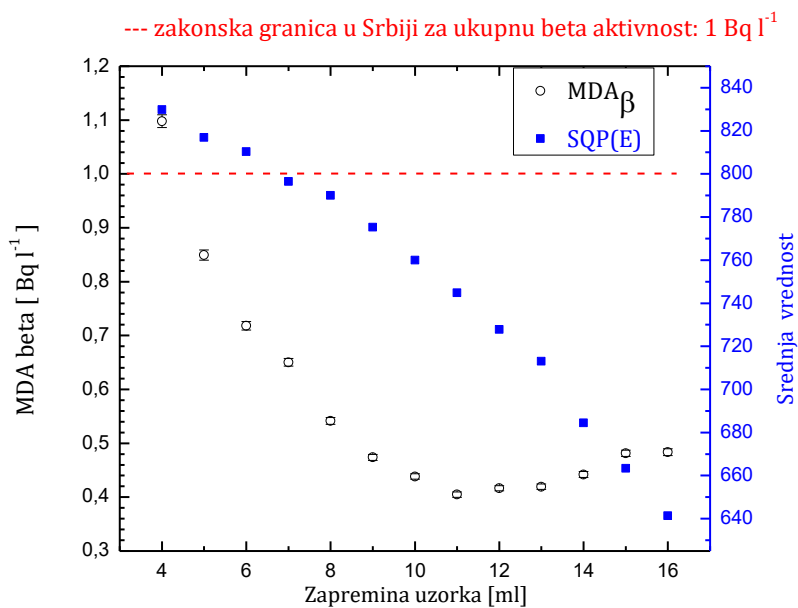
Optimalni zapreminski odnos uzorak : koktel određuje se razmatranjem rezultata prikazanih na slikama 3.10 i 3.11, na osnovu zavisnosti minimalne detektabilne aktivnosti, MDA, u α -ROI i β -ROI. Merenja svakog uzroka izvršena su na optimalnom PSA nivou utvrđenom za svaki od ispitivanih zapreminskih odnosa, kako je prikazano na Slici 3.9. Vrednost MDA je kod ove metode ipak najrelevantniji faktor pri selekciji optimalnog odnosa, s obzirom na to da će u direktnoj metodi vrednosti MDA svakako biti značajno više u odnosu na ASTM metodu (i do 20 puta više). Može se primetiti da pri nekim zapreminskim odnosima MDA čak prevazilazi propisane zakonske granice radioaktivnosti u Srbiji. Očito je da se najniže vrednosti MDA, u α -ROI i u β -ROI, postižu pri odnosu 11 : 9 uzorak : koktel, što se može ustanoviti kao radni odnos u kojem se pripremaju analizirani uzorci. Na slikama 3.10 i 3.11 zanimljivo je pratiti i porast nivoa prigušenja u neaktivni uzorcima sa porastom zapremine uzorka. Srednja SQP(E) vrednost za dati zapreminski odnos uzorak : koktel izračunata je na osnovu merenja neaktivnih uzoraka, koji su pripremljeni sa destilovanom vodom. Poređenjem sa SQP(E) vrednostima u aktivnim uzorcima, Slika 3.9a, zapaža se sve veći stepen prigušenja kako zapremina uzorka raste, što je očekivano, pošto dodavanje vode takođe izaziva blago prigušenje (što se može videti u Tabeli 1.5).

U Tabeli 3.1 prikazani su parametri dobijeni za različite zapreminske odnose ispitane u cilju optimizacije direktne metode. U nižim zapreminama su više efikasnosti detekcije ali i viši detekcioni limiti. Faktori pogrešne klasifikacije α/β -događaja postepeno rastu sa povećanjem zapremine, zajedno sa stepenom prigušenja. Dakle, sva iznesena razmatranja dovode do zaključka da je optimalan odnos uzorak : koktel 11 : 9 i pri tom odnosu se koncentracije aktivnosti iznad $MDA_{\alpha} = 0,294(11) \text{ Bq l}^{-1}$ i $MDA_{\beta} = 0,405(5) \text{ Bq l}^{-1}$ mogu izmeriti tokom merenja uzoraka za $t_b = 300 \text{ min}$ na podešenom optimalnom nivou $PSA = 96$. Kako je već pomenuto u ASTM metodi u poglavlju 3.1, MDA vrednosti dobijene u direktnoj metodi mogu biti redukovane i do 20-ak puta ukoliko se uzorci upare do suvog ostatka pre mešanja sa koktelom, što je vremenski zahtevna procedura.

Potencijalni problem ove pojednostavljene, tj. direktne metode, jeste i to što bi, bez procedure uparavanja uzoraka, u ukupnu α/β -koncentraciju aktivnosti mogla biti uračunata i koncentracija aktivnosti radona ili tricijuma, ukoliko su prisutni u uzorku. Radon bi se mogao eliminisati samim postupkom uzorkovanja. Emanacija radona iz uzorka vode u vazduh postigla bi se ukoliko se boce u kojima se sakuplja uzorak vode ne bi napunile do vrha.



Slika 3.10 Zavisnost minimalne detektabilne alfa aktivnosti od zapremine uzorka, pri čemu je označen nivo zakonske granice za ukupnu alfa aktivnost.



Slika 3.11 Zavisnost minimalne detektabilne beta aktivnosti od zapremine uzorka, pri čemu je označen nivo zakonske granice za ukupnu beta aktivnost.

Tabela 3.1 Zavisnost efikasnosti detekcije i faktora pogrešne klasifikacije α/β -događaja za različite zapreminske odnose uzorak : koktel.

Odnos uzorak: koktel	$\epsilon_{\alpha\alpha}$ [%]	$\epsilon_{\alpha\beta}$ [%]	$\epsilon_{\beta\beta}$ [%]	$\epsilon_{\beta\alpha}$ [%]	X_{α}	X_{β}
4:16	96,98 (23)	4,89 (5)	190,2 (10)	3,36 (6)	0,0505 (6)	0,0177 (3)
5:15	96,9 (3)	5,26 (5)	191,4 (10)	3,54 (3)	0,0543 (6)	0,01848 (18)
6:14	96,5 (3)	5,29 (4)	190,4 (10)	3,78 (6)	0,054 (4)	0,0199 (3)
7:13	95,9 (3)	5,26 (9)	183,5 (10)	3,911 (23)	0,0550 (10)	0,02131 (18)
8:12	94,26 (24)	5,472 (23)	189,4 (10)	4,83 (3)	0,0581 (3)	0,02552 (20)
9:11	86,12 (19)	5,57 (5)	190,7 (10)	6,82 (9)	0,0646 (6)	0,0358 (5)
10:10	81,53 (17)	5,04 (8)	180,2 (9)	7,48 (12)	0,0618 (10)	0,0414 (7)
11:9	72,43 (20)	4,84 (3)	173,9 (9)	8,02 (5)	0,0669 (5)	0,0461 (4)
12:8	64,40 (16)	4,12 (5)	158,1 (8)	5,40 (8)	0,0640 (8)	0,0341 (6)
13:7	54,33 (23)	3,703 (16)	137,6 (8)	5,97 (8)	0,0682 (4)	0,434 (6)
14:6	41,57 (15)	3,65 (3)	121,2 (6)	5,48 (4)	0,0877 (7)	0,0452 (4)
15:5	34,03 (13)	3,44 (3)	105,1 (7)	5,03 (7)	0,1010 (10)	0,0478 (7)
16:4	27,77 (6)	3,457 (12)	92,7 (5)	5,72 (13)	0,1245 (5)	0,0617 (15)

Rezultati merenja uzoraka sa poznatim koncentracijama aktivnosti ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u širokom opsegu pokazuju da i direktna metoda i ASTM metoda mogu da daju precenjene vrednosti i relativna odstupanja i do 40%. Pomenuti eksperimenti su indikacija da merenja ukupnih α/β -aktivnosti predstavljaju samo skrining metode kojima se na brz, jednostavan, efektan i jeftin način može ispitati da li uzorak podzemnih ili površinskih voda sadrži povećane koncentracije nekog radionuklida ili je radiološki bezbedan. U slučaju nuklearnog incidenta ili havarije nuklearne elektrane, direktna metoda osigurava daleko bržu proceduru preliminarne radiološke analize velikog broja uzoraka. Procene se dobijaju nakon 10 sati po dopremanju u laboratoriju, uz navedene vrednosti MDA (slike 3.10 i 3.11) koje su nešto ispod zakonski dozvoljenog nivoa, što je i prihvatljivo u slučaju ispitivanja potencijalne kontaminacije voda. Prednost ASTM metode je u nižoj granici detekcije zbog procedure uparavanja uzoraka koja za set uzoraka traje 10–14 dana, pa je ASTM metoda prihvaćena kao adekvatna u okviru kontinuiranog monitoringa uzoraka u životnoj sredini.

3.3. Metode korekcije na obojeno prigušenje

Transparentnost uzoraka jedan je od bitnih faktora koji obezbeđuju tačnost merenja i pouzdanost dobijenih rezultata. U okviru monitoringa podzemnih voda i voda iz arteških bunara često se pojavljuju uzorci izrazito žute boje koja potiče, na primer, od soli gvožđa rastvorenih u analiziranim vodama. Njihova eliminacija uobičajenim postupkom obezbojavanja (npr. dodatkom $\text{H}_2\text{O}_2^{13}$) nije moguća, te se javlja potreba za dodatnim korekcijama efikasnosti u slučaju jako prigušenih obojenih uzoraka. Obojeno prigušenje u većoj meri utiče na odbroje u α -MCA, jer modifikuje transmisiju svetlosti duž scintilatora, apsorbujući pretežno talasne dužine emitovane deekscitacijom tripleta, tako da se alfa impulsima skraćuje odložena komponenta srazmerno stepenu prigušenja. Zbog toga postoji velika verovatnoća da se efikasnost detekcije alfa čestica u jako prigušenim uzorcima smanjuje.

Ukoliko se primenjuje direktna metoda, korekcija prigušenja se jednostavno obavlja. Potrebno je izraditi krive prigušenja na osnovu brojanja kalibracionih standarda (čistih alfa i beta emitera) sa rastućim stepenom prigušenja koje se dodaje pripremljenom standardu. Na taj način bi se efikasnosti detekcije u slučaju prigušenih uzoraka lako odredile na osnovu vrednosti SQP(E) uzoraka. Ove krive potrebno je izraditi za ustanovljen radni zapreminski odnos i na optimalnom PSA parametru, za korišćeni scintilacioni koktel.

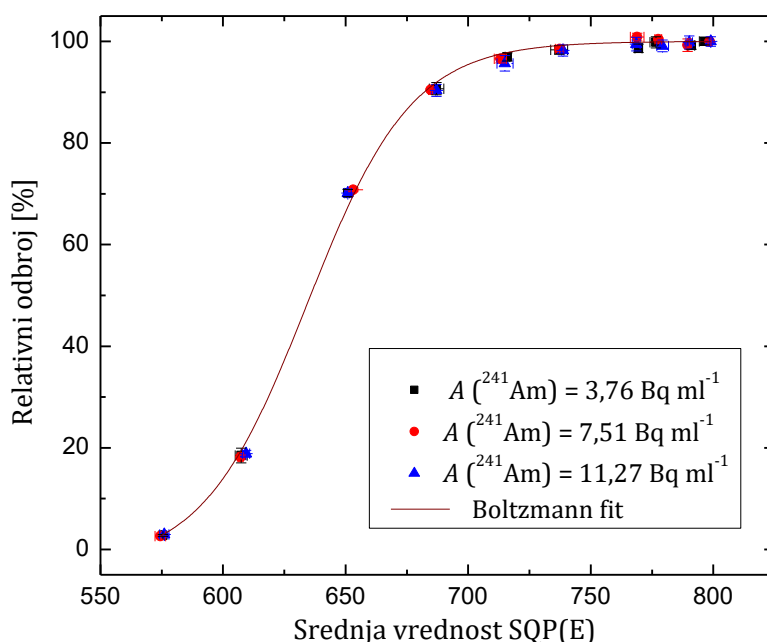
Međutim, problem u ASTM metodi je taj što efikasnost prati zavisnost od mase suvog ostatka koja praktično reprezentuje nivo prisutnog prigušenja u uzorku (bez obzira da li je obojeno ili hemijsko prigušenje prisutno), a opseg korespondentnih SQP(E) vrednosti je vrlo ograničen (Slika 3.8) i ne pokriva mogućnost izraženijeg prigušenja. Zbog toga je potrebno pronaći adekvatan način da se pojava izraženijeg prigušenja koriguje. U ovom delu biće predstavljena, diskutovana i upoređena dva pristupa korekciji prigušenja u okviru primene ASTM metode.

Korekcija izraženog prigušenja u ASTM metodi. Prva mogućnost dodatne korekcije prigušenja u okviru ASTM metode je odabir optimalnog PSA parametra prethodno određenog u prigušenim kalibracionim standardima za svaki uzorak ponaosob na osnovu izmerenog SQP(E), kao što je prikazano na Slici 3.5, a korišćena žuta jestiva boja kao obojeno prigušenje je jedina adekvatna zamena, s obzirom na to da oksidi gvožđa nisu rastvorljivi u vodi i ne mogu se koristiti kao agensi prigušenja u eksperimentima. Dakle, potrebno je za svaki jače prigušeni uzorak (npr. uzorak koji je приметно obojen ili za koji se dobije SQP(E) vrednost za ≥ 50 niža od kalibracionih standarda), odrediti prvo optimalan PSA nivo pa onda na tom PSA parametru vršiti merenje na tačnom scintilacionom brojaču. U literaturi je poznato da se oblik funkcije PSA nasuprot SQP(E) menja ukoliko se mere kalibracioni standardi različitih aktivnosti. Ispitivane su korelacije dobijene snimanjem standarda visoke aktivnosti ($A_\alpha = A_\beta = 10^4$ dpm), zatim niske aktivnosti ($A_\alpha = A_\beta = 25$

¹³ H_2O_2 kao jako oksidaciono sredstvo neće obezbojiti zakišeljene uzorke voda koji sadrže rastvorene soli gvožđa, jer je gvožđe obojeno u oba oksidaciona stanja, (+2) i (+3).

dpm) i visoke beta aktivnosti ($A_\alpha/A_\beta = 1/20$)¹⁴. Pokazano je da se izborom korelacionog grafika koji približno odgovara odnosu dodatih α/β -aktivnosti dobijaju rezultati sa nekoliko procenata manjim relativnim odstupanjima – međutim, kada je A_α/A_β odnos približan ili veći od 1/20, odnosno 20/1, dobijaju se relativna odstupanja A_α , odnosno A_β i do 30%.

Drugi pristup korekciji prigušenja je izrada korekcionne krive koja prati u kolikoj meri se pri rastućim nivoima prigušenja redukuju izmereni odbroji u α -MCA/ β -MCA, pri čemu se podrazumeva da su sva merenja uzoraka vršena na konstantnom optimalnom PSA diskriminatoru podešenom za neprigušene uzorke. Potrebno je napraviti standarde alfa i beta emitera sa rastućom koncentracijom obojenog prigušenja (žute boje), pri čemu svi standardi iz jednog određenog seta imaju istu poznatu aktivnost. Izmerene odbroje treba normirati naspram odbroja neprigušenog standarda, tako da se dobiju eksperimentalni podaci o stepenu redukcije odbroja koji odgovara određenom nivou prigušenja, tj. izmerenom SQP(E) standarda.



Slika 3.12 Primer korekcionne krive obojenog prigušenja za alfa spektar (ROI 500–800 kanala)

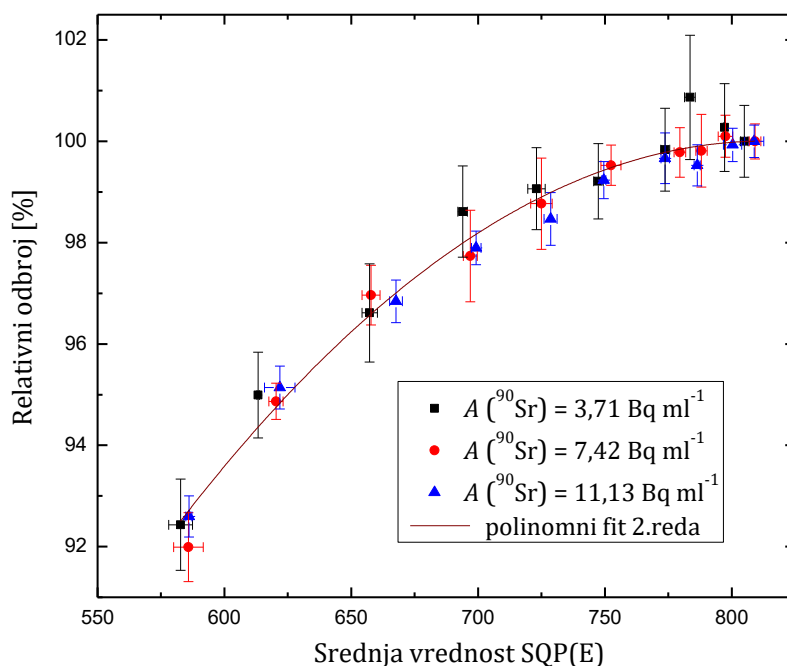
$$y(x) = 100,03(16) + \frac{-3,3(5) - 100,03(16)}{1 + \exp\left(\frac{x - 634,4(7)}{21,3(4)}\right)}, \quad R^2 = 0,99993.$$

Primer dobijenih podataka merenjem spektara čistog alfa emitera u OptiPhase HiSafe3 koktelu (zapreminski odnos uzorak : koktel prema ASTM metodi je 5 : 15) za tri seta standarda različitih aktivnosti ²⁴¹Am prikazan je na Slici 3.12. Sa izraženijim opadanjem

¹⁴ Bhade et al., 2010.

SQP(E) i višim nivoom prigušenja ($SQP(E) < 700$), primećeno je da se alfa spektar pomera ka nižim kanalima, ispod granica ROI, dok za $SQP(E) < 600$ većim delom čak nije ni obuhvaćen opsegom ROI. Prvi bitan zaključak je da se s prigušenjem i površina pika smanjuje, te za korekcije nije dovoljno samo prilagoditi opseg ROI, već je neophodno ustanoviti korekcionu funkciju u zavisnosti od SQP(E) vrednosti. Vidi se da je u jako prigušenim uzorcima gde je $SQP(E) \lesssim 650$ redukcija odbroja veoma visoka. Sve tri ^{241}Am aktivnosti daju istovetnu redukciju odbroja pri odgovarajućem SQP(E), pa je moguće provući opšti fit kroz sve podatke; funkcija korekcione krive odbroja u alfa spektru data je ispod Slike 3.12.

Takođe, merenjem spektara čistog beta emitera u OptiPhase HiSafe3 koktelu (za zapreminski odnos 5 : 15 uzorak : koktel) za tri seta standarda različitih aktivnosti ^{90}Sr dobijeni su podaci prikazani na Slici 3.13. Redukcija odbroja vrlo je blaga i postepena čak i u jako prigušenim uzorcima gde je $SQP(E) < 600$. Sve tri ^{90}Sr aktivnosti pokazuju isti trend redukcije odbroja pri odgovarajućem SQP(E), pa je moguće provući opšti fit kroz sve podatke sa mernim nesigurnostima; funkcija korekcione krive odbroja (polinom drugog stepena) u beta spektru data je ispod Slike 3.13.

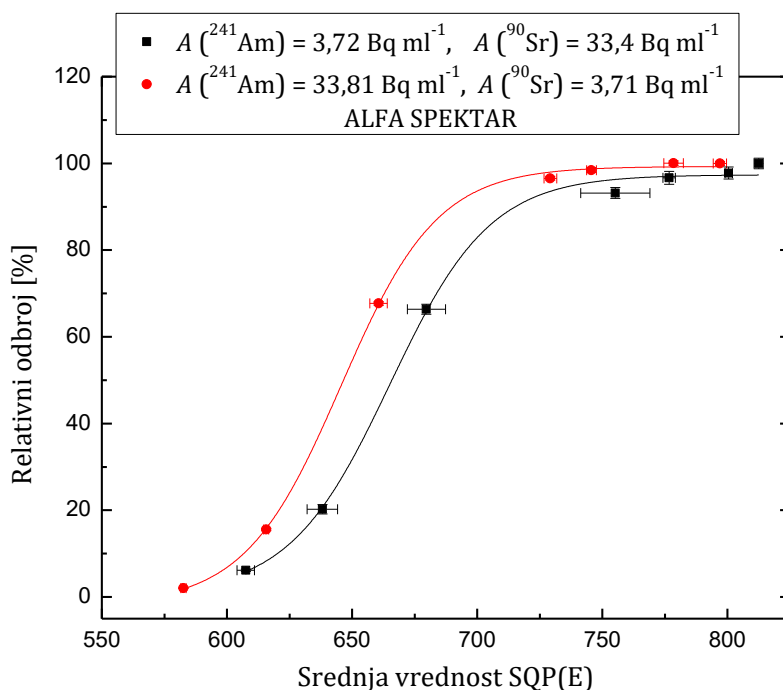


Slika 3.13 Primer korekcione krive obojenog prigušenja za beta spektar (ROI 1 - 1000 kanala)

$$y = 6,8(64) + 0,229(18)x - 1,41(13) \cdot 10^{-4}x^2, R^2 = 0,9827.$$

Međutim, s obzirom na to da se u realnim prigušenim uzorcima mogu pojaviti i alfa i beta emiteri, potrebno je ispitati i eventualnu α/β -interferenciju u prisustvu rastućeg

prigušenja. Podaci dobijeni merenjem kalibracionih standarda ^{241}Am i ^{90}Sr u razmeri njihovih aktivnosti 1 : 1 ukazuju da redukcija alfa odbroja u prisustvu iste koncentracije beta aktivnosti raste sa porastom prigušenja na istovetan način dobijen i merenjem standarda čistih alfa emitera (Slika 3.12). S druge strane, redukcija beta odbroja u prisustvu iste koncentracije alfa aktivnosti raste sa porastom prigušenja neznatno, tj. manje nego u slučaju kada je u uzorku prisutan čist beta emiter, kao na Slici 3.13. Na primer, kada su ^{241}Am i ^{90}Sr dodati u razmeri njihovih aktivnosti 1 : 1, pri znatnim prigušenjima (za SQP(E) \sim 600), izmerena je veoma mala redukcija beta odbroja, relativni odbroj \sim 98,5%, dok su na istom nivou prigušenja u slučaju dodatog ^{90}Sr iste koncentracije aktivnosti (ali u tom uzorku nije prisutan i ^{241}Am) izmerene veće redukcije odbroja, \sim 93% (Slika 3.13). Ispostavlja se da korekcije beta odbroja čak i nisu neophodne kada je prisutan i alfa emiter u uzorku.



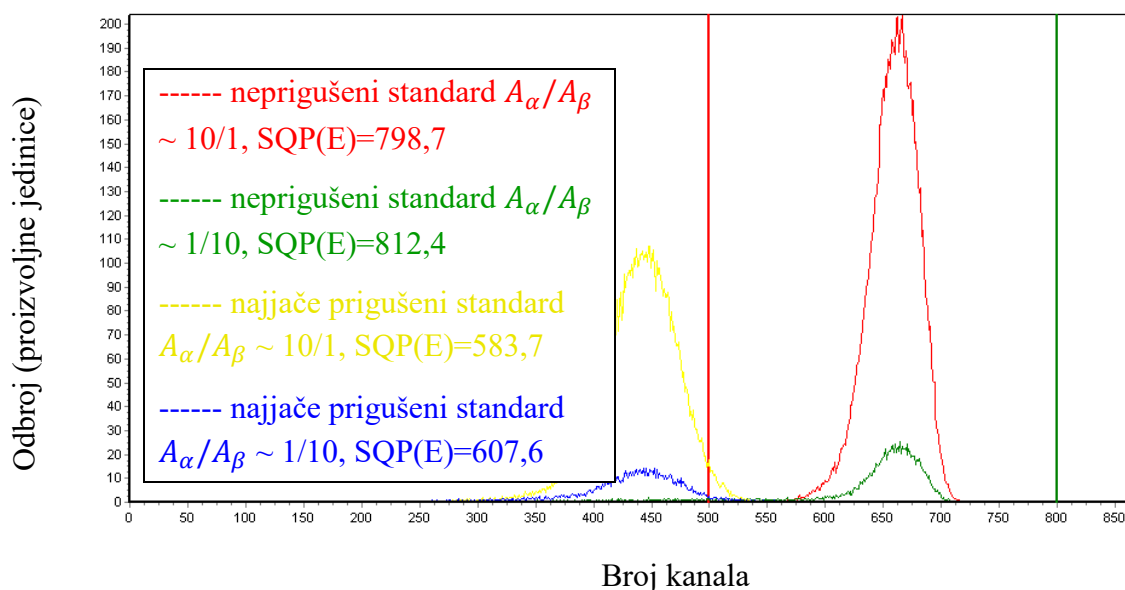
Slika 3.14 Korekciona kriva obojenog prigušenja za alfa spektar (ROI 500–800 kanala). Podaci su dobijeni merenjem uzoraka u kojima su dodate aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr u različitim razmerama njihovih aktivnosti, i fitovani su na funkcije:

$$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}} \sim \frac{1}{10}: \quad y(x) = 97,4(14) + \frac{1,3(22) - 97,4(14)}{1 + \exp\left(\frac{x - 665,4(24)}{19,7(24)}\right)}, \quad R^2 = 0,9987;$$

$$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta}} \sim \frac{10}{1}: \quad y(x) = 99,2(6) + \frac{-1,5(5) - 99,2(6)}{1 + \exp\left(\frac{x - 645,8(8)}{19,0(7)}\right)}, \quad R^2 = 0,9998.$$

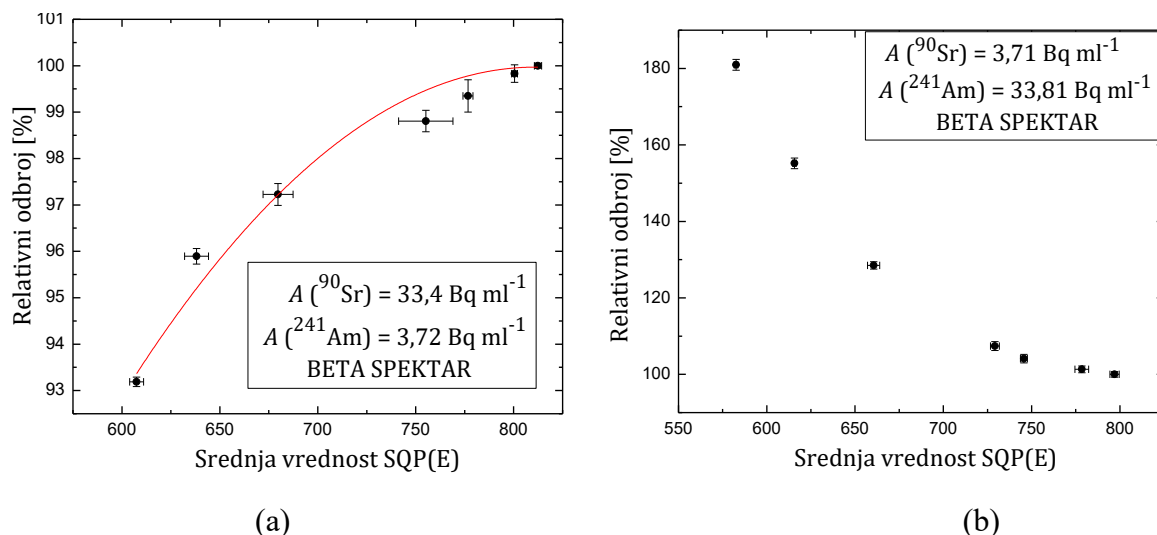
Pokazuje se da se funkcije fita međusobno razlikuju i da je redukcija sve blaža što su više dodate koncentracije aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr . Kako se koncentracije aktivnosti povećavaju, izmereni odbroji čak pokazuju tendenciju povećanja sa rastućim prigušenjem, što se naročito može ispoljiti ukoliko je u uzorku prisutna značajnija alfa aktivnost.

Konačno, na Slici 3.14 vidi se kako se sa porastom prigušenja menja redukcija alfa odbroja u prisustvu koncentracije i alfa i beta aktivnosti u razmeri $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$. Trend detekcije redukovanih odbroja i dalje se može opisivati Boltzmannovim fitom, ali se pokazalo da se podaci za $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$ ne mogu aproksimirati jednom funkcijom bez većih odstupanja. Zaključuje se da se sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće beta aktivnosti, detektuje izrazito smanjen alfa odbroj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti. Na primer, ukoliko je u uzorku prisutna samo koncentracija aktivnosti $^{241}\text{Am} \approx 3,7 \text{ Bq ml}^{-1}$ a prigušenje izrazito (SQP(E) ≈ 650), detektuje se $\sim 70\%$ alfa impulsa (Slika 3.12). Ukoliko je u uzorku prisutna i desetak puta veća beta aktivnost, za istu alfa aktivnost i isti stepen prigušenja detektovano je svega $\sim 30\%$ alfa impulsa (Slika 3.14).



Slika 3.15 Alfa spektri neprigušenih i najjače prigušenih standarda (čiji su odbroji na Slici 3.14)

Na Slici 3.15 dati su alfa spektri (dobijeni u programu EasyView) korespondentni sa podacima prikazanim na Slici 3.14. Spektar je kod najjače prigušenih standarda pomenom praktično van granica ROI, pored toga što obuhvata znatno manju površinu u odnosu na neprigušeni spektar, što je razlog tome da se u tom slučaju detektuje svega nekoliko procenata od ukupnog alfa odbroja.

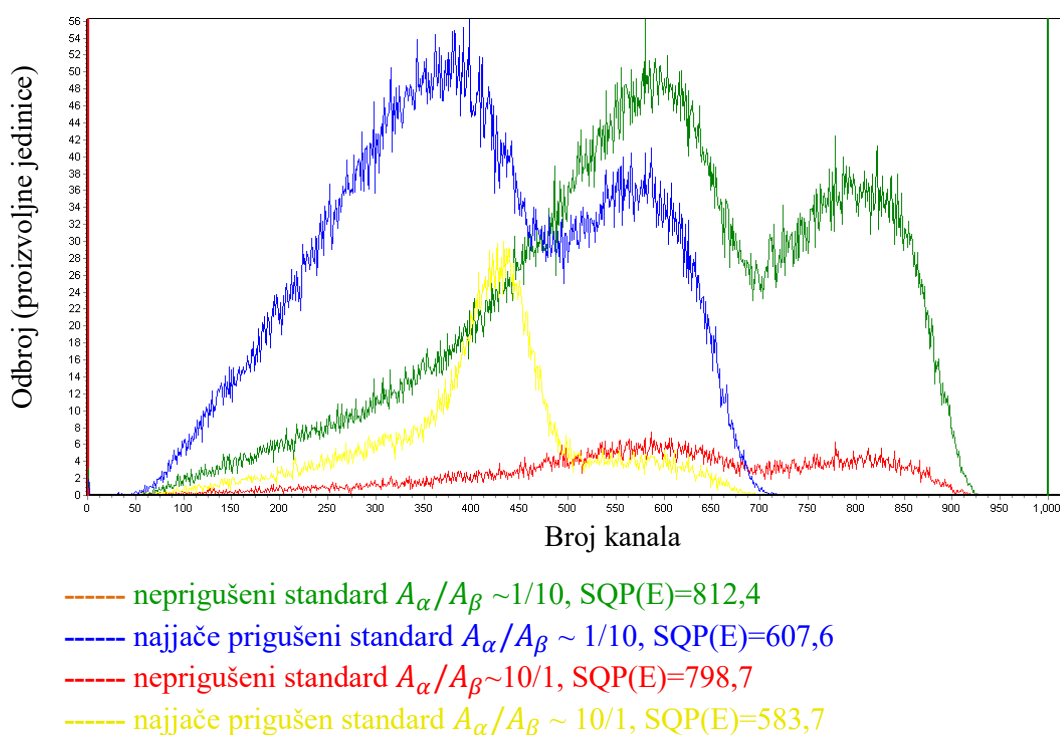


Slika 3.16 Podaci merenja prigušenih uzoraka u kojima su dodate aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr u različitim razmerama (ROI 1–1000 kanala)

(a) Korekciona kriva obojenog prigušenja za beta spektar u slučaju

$$A_\alpha/A_\beta \sim 1/10: y = -5(24) + 0,26(7)x - 1,6(5) \cdot 10^{-4}x^2, R^2 = 0,9882.$$

(b) U jako prigušenim uzorcima, a u prisustvu visoke alfa aktivnosti, $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$, izmerena je prividno rastuća beta aktivnost.



Slika 3.17 Beta spektri nepriгуšenih i najjače prigušenih standarda čiji su odbroji prikazani na graficima 3.16.

Na Slici 3.16 vidi se detektovan beta odbroj sa porastom prigušenja u prisustvu koncentracije alfa i beta aktivnosti u merenom uzorku u razmeri $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim$

10/1. Podaci sa Slike 3.16a slažu se sa dobijenom funkcijom korekcije beta odbroja kada je prisutna samo beta aktivnost u merenom uzorku (Slika 3.13), čak mnogo bolje nego kada su dodate aktivnosti u razmeri $A_\alpha/A_\beta = 1/1$. Najveći problem detektovanog beta odbroja je u slučaju jakih prigušenja kada su u merenom uzorku prisutne aktivnosti u razmeri $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$, Slika 3.16b. Sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće alfa aktivnosti, detektuje se drastično veći beta broj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti (za SQP(E) ≈ 650 detektovano je $> 160\%$ impulsa).

Ovaj problem jasno se može sagledati na osnovu beta spektara ovih izmerenih uzoraka (Slika 3.17). Spektar najjače prigušenog uzorka sa razmerom aktivnosti $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$, pomera se ka nižim kanalima i na njemu se jasno formirao pik koji zapravo predstavlja alfa aktivnost pogrešno klasifikovanu kao beta i pomerenu sa uobičajenih 550–700 kanala ka kanalima nižih energija, zbog toga se odbroj u β -MCA prividno povećava. I druga istraživanja su potvrdila da u prisustvu jakih prigušenja dolazi do tzv. curenja alfa odbroja u beta prozor, i da je ono izraženije sa smanjenjem energije alfa čestica.

Gotovo svi realni uzorci pijaćih, rečnih i otpadnih voda sadrže oko dvadeset puta veću beta u odnosu na alfa aktivnost, stoga je u slučaju prisustva velikih prigušenja u ovakvim uzorcima potrebno pronaći adekvatnu korekciju na detektovane beta odbroje.

Ukoliko je odnos aktivnosti u uzorku $A_\alpha/A_\beta \approx 1$, tokom simultanog merenja alfa/beta aktivnosti odstupanja izmerenih aktivnosti od njihovih pravih vrednosti ne prelaze 5%, čak ni pri značajnim nivoima prigušenja, što je pokazano u literature (Feng et al., 2013). Sa druge strane, ukoliko je odnos A_α/A_β u opsegu od 1/100 do 100/1, u neprigušenim uzorcima mogu se izmeriti aktivnosti sa zadovoljavajućom tačnošću, osim u slučaju $A_\alpha/A_\beta = 100/1$, kada visoka alfa aktivnost utiče na merenje beta aktivnosti, za koju je dobijeno relativno odstupanje od oko 18%. Ovaj problem pogoršava se sa povećavanjem stepena prigušenja u uzorku; kad god je u uzorku prisutna znatno veća alfa ili beta aktivnost, dolazi do sve većih odstupanja u izmerenoj beta, odnosno alfa aktivnosti, s tim da je potvrđeno da velika alfa aktivnost u mnogo većoj meri dovodi do pogrešno izmerene beta aktivnosti nego u obrnutom slučaju. Na primer, ukoliko je beta aktivnost 100 puta manja od alfa aktivnosti u uzorku, sa porastom prigušenja relativna odstupanja za izmerenu beta aktivnost rastu sa 18% i do $\approx 400\%$, dok u obrnutom slučaju ($A_\alpha/A_\beta = 100/1$) relativna odstupanja izmerene alfa aktivnosti rastu od 2% do 195%. Za uzorke $A_\alpha/A_\beta = 10/1$, sa rastućim stepenom prigušenja, dobijena su relativna odstupanja beta aktivnosti od 2,5% do 40%, dok u slučaju $A_\alpha/A_\beta = 1/10$ relativna odstupanja alfa aktivnosti su u opsegu od 2% do 19%. Za ovaj problem mogu se primeniti sledeće korekcije:

- u slučaju da je prisutna alfa aktivnost za red veličine veća od beta aktivnosti, potrebno je pronaći linearnu korekciju preklapanja: snimanjem beta spektra jako prigušenog uzorka sa aktivnošću $A_\alpha/A_\beta = 10/1$ i beta spektra podjednako prigušenog čistog alfa emitera sa istom alfa aktivnošću, moguće je u β -MCA uočiti preklapanje ta dva spektra i oduzeti ih (dobija se linearna korekcija odbroja po kanalima);

- u slučaju da je prisutna alfa aktivnost za dva reda veličine veća od beta aktivnosti, $A_\alpha/A_\beta = 100/1$, pored primene pomenute linearne korekcije na preklapanje spektara, i dalje se dobijaju relativna odstupanja A_β do 16% (razlog tome je što 5,54 keV γ -emisije iz ^{241}Am generišu kontinuum Komptonovih elektrona koji se preklapa sa spektrom beta emitera). Pomenuto preklapanje $A_{\alpha/\beta}$ [Bq] treba oduzeti od odbroja u β -MCA prema obrascu:

$$A_{\alpha/\beta} = \frac{A_\alpha \tau_{mis} (1 - k_{ROI})}{\varepsilon_{\beta\beta}} \quad (3.30)$$

gde su:

A_α – alfa aktivnost uzorka;

τ_{mis} – faktor pogrešne klasifikacije (*spillover*) koji zavisi od prigušenja, tj. SQP(E) parametra uzorka, kao na slikama 3.4 i 3.5 (izbor funkcije $\tau = f[\text{SQP}(E)]$ zavisi od tipa prigušenja);

k_{ROI} – odnos odbroja u α -ROI i odbroja u svim kanalima β -MCA;

$\varepsilon_{\beta\beta}$ – efikasnost beta detekcije (trebalo bi odrediti zavisnost detekcije ne samo od masa suvog ostatka kao na Slici 3.8 već i za set kalibracionih standarda sa rastućim nivoom prigušenja);

- u slučaju da je prisutna beta aktivnost za red veličine veća od alfa aktivnosti, $A_\alpha/A_\beta = 1/10$, rezultat treba korigovati tek u slučaju ozbiljnijih prigušenja ($\text{SQP}(E) < 650$). Snimanjem alfa spektara jako prigušenog uzorka sa aktivnošću $A_\alpha/A_\beta = 1/10$ i podjednako prigušenog čistog beta emitera sa istom beta aktivnošću, moguće je u α -MCA uočiti preklapanje ta dva spektra i oduzeti ih (dobija se parabolična korekcija odbroja po kanalima);
- u slučaju da je prisutna beta aktivnost za dva reda veličine veća od alfa aktivnosti, $A_\alpha/A_\beta = 1/100$, u slučaju jačih prigušenja ($\text{SQP}(E) < 750$) treba korigovati rezultat odbroja primenom parabolične korekcije.

Evaluacija i poređenje dva modela korekcije obojenih uzoraka – primena korelacije optimalnog PSA nasuprot SQP(E), i primena korekcionne krive odbroja – predstavljeni su u Tabeli 3.2. Izmereno je nekoliko uzoraka voda sa poznatom aktivnosti $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ u koje je dodata žuta boja. Ta merenja su izvršena u bočicama za koje je utvrđena aktivnost neaktivnog uzorka u alfa prozoru $0,004 \text{ s}^{-1}$, a u beta prozoru $0,3573 \text{ s}^{-1}$. Odbroji u α -ROI i u β -ROI na levoj strani tabele dobijeni su merenjem pod optimalnim PSA = 68 koji je utvrđen za OptiPhase HiSafe 3 koktel pomoću neprigušenih standarda Am/Sr koncentracija aktivnosti 40 Bq ml^{-1} . Na desnoj strani tabele nalaze se: (1) odbroji dobijeni merenjem uzoraka na optimalnom PSA koji odgovara izmerenom SQP(E) datog uzorka (podaci sa Slike 3.5) i (2) odbroji dobijeni merenjem na PSA = 68 i korigovani prema funkcijama fita alfa i beta odbroja dobijenim na graficima 3.12 i 3.13, respektivno. U Tabeli 3.2 uočava se da dodati standardi poznatih koncentracija aktivnosti, prigušeni jestivom žutom bojom, a mereni na redovnom optimalnom PSA = 68 rezultuju (6–68)% manjim koncentracijama aktivnosti. Kako je rečeno, obojeno prigušenje apsorbuje pretežno talasne dužine emitovane

deekscitacijom tripleta, tako da se alfa impulsima skraćuje odložena komponenta srazmerno stepenu prigušenja, i verovatnije je da će α -impulsi biti pogrešno klasifikovani kao β -impulsi.

U prvoj metodi snižavanje optimalnog PSA dovodi do logičnog ishoda: odbroji u α -ROI se povećavaju na račun smanjenja odbroja u β -ROI (snižavanje PSA smanjuje τ_α a povećava τ_β (Slika 3.3), pa će biti veći udeo β -impulsa koji će biti pogrešno klasifikovani kao α -impulsi). Ovo znači da ova metoda može ispravljati pogrešnu klasifikaciju α -u- β -MCA. Redukcija odbroja u α -MCA je svakako veći problem kod prigušenih uzoraka od redukcije β -odbroja; pošto svako prigušenje ipak smanjuje i odbroje u β -MCA, korekcije na beta spektar ovom metodom očigledno nisu moguće, čak je, naprotiv, odbroj u β -kanalima još manji pri merenju na sniženom PSA koji odgovara nivou prigušenja u odnosu na merenje pod optimalnim PSA=68. Da se τ_α povećava sa stepenom prigušenja potvrđeno je kod sva tri uzorka u kojima je dodat samo ^{241}Am , a kod kojih je detektovana i nezanemarljiva koncentracija beta aktivnosti i tim veća ukoliko je veći stepen prigušenja (tj. niži SQP(E)). Kod tih uzoraka sa alfa emiterom metoda merenja na PSA koji je niži i odgovara stepenu prigušenja svakako će do izvesne mere izbalansirati odbroje i deo α -impulsa pogrešno klasifikovanih kao β -, registrovati u α -MCA. Međutim, ova metoda korekcije primenjena na prigušene uzorke u kojima je dominantna beta aktivnost (5 uzoraka sa poznatim aktivnostima prikazanih u Tabeli 3.2) dovešće do još većih grešaka u rezultatu, pa je u takvim situacijama mnogo efikasnija metoda korekcije odbroja.

S druge strane, metoda korekcije odbroja prigušenih uzoraka povećava odbroje i u α -MCA i u β -MCA prema prethodno eksperimentalno ustanovljenim funkcijama redukcije odbroja. Ova metoda može se primeniti i na uzorke sa alfa emiterom, posebno, stoga, što daje rezultate sa manjim odstupanjem u odnosu na metodu merenja na nižim PSA parametrima.

Dakle, kada je dominantna alfa aktivnost u uzorku, obe metode, i merenje na nižim PSA koji odgovaraju SQP(E) i korekcija odbroja daju realnije rezultate (metoda korekcije odbroja sa nešto manjim odstupanjima). U slučaju dominantne beta aktivnosti jedino je adekvatno koristiti metodu korekcije odbroja u zavisnosti od SQP(E). Ipak, primenjene korekcije i dalje daju odstupanja, a ukoliko su u jako prigušenom uzorku obe aktivnosti prisutne, trebalo bi slediti prethodno opisane procedure korekcije. Analiza problema prigušenja pri merenju ukupnih α/β -aktivnosti zahteva obradu rezultata velikog broja uzoraka, i očigledno opisane metode korekcije i izbor optimalnog PSA parametra ne mogu u potpunosti obezbediti preciznu α/β -separaciju. U slučaju da su jako prigušeni uzorci visoko aktivni, metodu merenja ukupnih α/β -aktivnosti treba uzeti kao skrining metodu koja najverovatnije ni uz korekciju rezultata na prigušenje neće dati precizne rezultate koncentracija α/β -aktivnosti, ali će, sasvim izvesno, ukazati na potrebu za gama-spektrometrijskim merenjem pojedinačnih radionuklida.

Tabela 3.2 Poređenje metoda korekcije obojenog prigušenja na uzorcima poznatih aktivnosti

Ref. konc. aktivnosti [Bq l ⁻¹]	SQP(E)	merjenja na PSA=68 bez korekcija		Prime- njena metoda korekcije	A [Bq l ⁻¹] sa korekcijama	
		A _α [Bq l ⁻¹]	A _β [Bq l ⁻¹]		A _α [Bq l ⁻¹]	A _β [Bq l ⁻¹]
A _α = 1,03 A _β = 689,2	636,5	< MDC MDC _α =1,83	648 (9)	PSA = 50 Kor.odbroja	9,25 (17) < MDC	621 (8) 678 (9)
²⁴¹ Am A _α = 9973,6	685,7	7395 (742)	17 (18)	PSA = 57 Kor.odbroja	7581 (761) 8041 (104)	34 (5) 179 (5)
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y A _β = 17334	640,9	< MDC MDC _α =5,67	13479 (1355)	PSA = 57 Kor.odbroja	214 (22) 13,1 (17)	13241 (1331) 14074 (204)
⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y A _β = 17334	653,6	< MDC MDC _α =5,41	13345 (1345)	PSA = 52 Kor.odbroja	498 (50) 13,0 (17)	12803 (1291) 13851 (224)
²⁴¹ Am A _α = 266	686,5	221 (3)	9,2 (6)	PSA = 55 Kor.odbroja	234 (4) 239 (3)	0,41 (65) 9,2 (6)
²⁴¹ Am A _α = 263	626,3	76,4 (9)	27,8 (5)	PSA = 36 Kor.odbroja	86,1 (20) 179,6 (21)	1,3 (5) 25,4 (9)
A _α = 2,8 A _β = 340	682,2	<MDC	332 (5)	PSA = 54 Kor.odbroja	7,7 (6) <MDC	323 (6) 341 (6)
A _α = 4 A _β = 340	626,1	<MDC	332 (4)	PSA = 36 Kor.odbroja	54,5 (16) <MDC	279 (4) 349 (4)

3.4. Mogućnosti analize pojedinih radionuklida snimanjem α/β -spektara

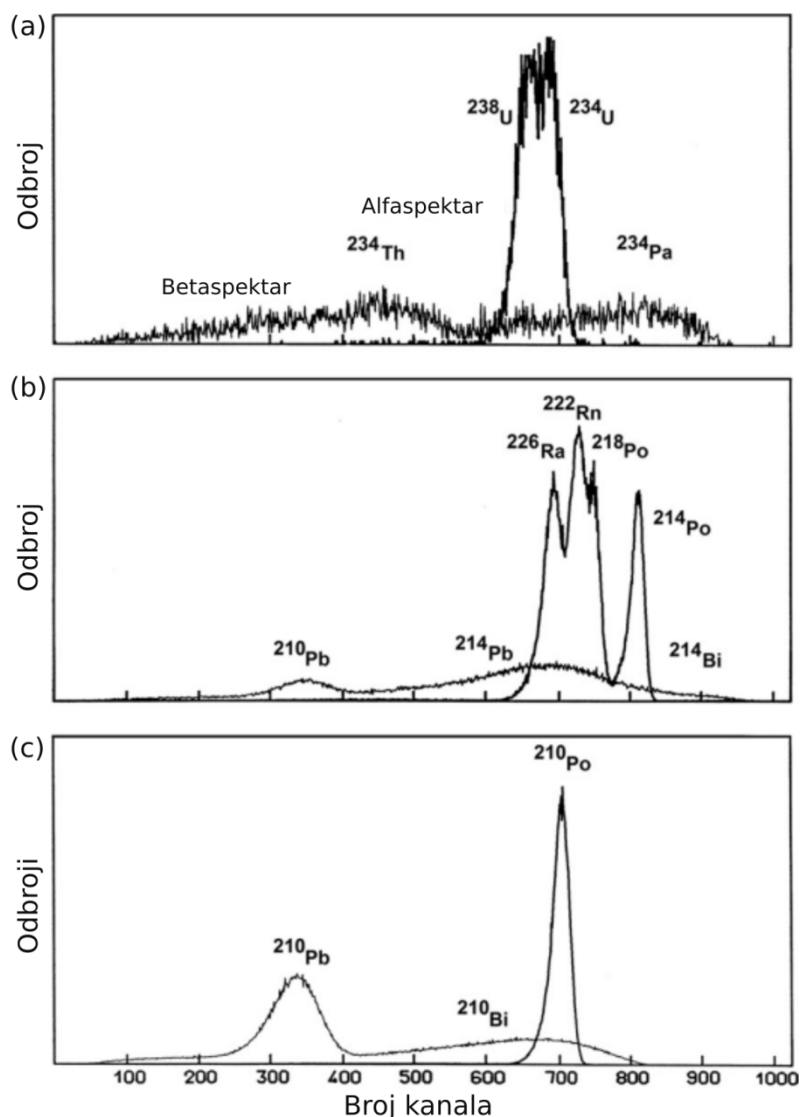
Na osnovu spektara na Slici 3.18 vidi se da oni mogu pružiti informacije i o povišenom sadržaju radionuklida: U, ^{226}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb , kao i o odnosu $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ prisutnih u uzorku.

Primera radi, ovde će biti ukratko predstavljen postupak približnog određivanja koncentracije ^{226}Ra i sadržaja U samo na osnovu generisanog alfa spektra. Da li alfa aktivnost potiče od uranijuma ili radijuma može se relativno lako utvrditi, s obzirom na to da U emituje alfa čestice nešto nižih energija od ^{226}Ra (prisustvo ^{226}Ra može se lako otkriti na osnovu generisanih pikova njegovih potomaka, pogotovo pika od strane ^{214}Po). S druge strane, s obzirom na to da ^{210}Po i ^{222}Rn emituju alfa čestice istih energija, aktivnost izotopa ^{210}Po i ^{226}Ra ne može se izmeriti odvojeno na osnovu kumulativnog alfa spektra.

Pre svega, moguće je utvrditi sadržaj ^{226}Ra na osnovu izdvojenog pika ^{214}Po koji je s njim u ravnoteži – ovo je najpogodnije s obzirom da je ^{214}Po jedini alfa emiter na energijama 7,7 MeV, pa se njegov pik vidno izdvaja na višim kanalima (Slika 3.18b). Pošto na tim energijama ne postoji ni jedan drugi prirodni ili veštački alfa emiter, u tom energetskom delu spektra veoma je nisko pozadinsko zračenje. Zbog toga je i detekcioni limit za ^{226}Ra veoma nizak, čak i u slučaju kraćih merenja ukupne alfa aktivnosti i malih zapremina uzoraka.

Približni sadržaj uranovih izotopa (^{234}U , ^{238}U , ^{235}U) određuje se tada oduzimanjem odbroja ^{226}Ra od ukupnog odbroja alfa spektra uzorka, pri čemu će u tim odbrojima biti uključena i aktivnost koja potiče od ^{210}Po . Pri tome je moguće proceniti i približan odnos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ u uzorku na osnovu dva pika u alfa spektru na slici 3.18a.

Poređenja rezultata dobijenih na osnovu alfa spektra s jedne, i radiohemijske separacije, s druge strane, za veliki broj uzoraka pokazala su dosta dobra poklapanja. Granica detekcije za ^{226}Ra i U određene su 0,01 i 0,02 Bq l⁻¹, respektivno. Prednost merenja koncentracija aktivnosti pomenutih radionuklida LSC metodom je u tome što je jednostavna, jeftina i mnogo brža (priprema uzoraka zapremine nekoliko desetina ml podrazumeva samo uparavanje i dodavanje kiseline, a merenja traju 3-4 h). Ukoliko se sledi opisana procedura analize generisanih alfa i beta spektara, sadržaj U i ^{226}Ra se može izmeriti dovoljno tačno u svrhe kontrole radiološke bezbednosti uzoraka, te često nema potrebe za uobičajenom radiohemijском separacijom koja traje danima, podrazumeva merenja do 24 h, zahteva zapreminu uzorka i do 1000 ml, a potrebna oprema je daleko skuplja.



Slika 3.18 Generisani α - i β - spektri standarda ¹⁵: (a) ²³⁴U, ²³⁸U (prirodni uranijum), sa beta spektrom potomaka ²³⁴Th i ²³⁴Pa u ravnoteži sa ²³⁸U; (b) ²²⁶Ra (u ravnoteži sa ²²²Rn i njegovim kratkoživećim potomcima ²¹⁴Po i ²¹⁸Po), sa beta spektrom potomaka ²¹⁴Pb i ²¹⁴Bi koji su u ravnoteži sa ²²⁶Ra. Takođe, vidljiv je pik ²¹⁰Pb jer je aktivnost ²¹⁰Pb ($T_{1/2} \sim 22$ g), ²¹⁰Bi i ²¹⁰Po ($T_{1/2} \sim 138$ d) u porastu u starom ²²⁶Ra standardu; (c) Spektri standarda beta emitera ²¹⁰Pb. Njegovi potomci formiraju vidljive pikove u spektrima, pik alfa emitera ²¹⁰Po i pik beta emitera ²¹⁰Bi.

¹⁵ Salonen, 1993.

4. LSC METODA ZA MERENJE KONCENTRACIJE AKTIVNOSTI TRICIJUMA U VODI

Tricijum je radioaktivni izotop vodonika sa periodom poluraspada 4500(8) dana. Tricijum je prirodni radionuklid, njegovo poreklo je i prirodno (iz kosmičkog zračenja) i veštačko (antropogeno). Prirodni tricijum nastaje u atmosferi iz interakcija kosmičkog zračenja sa atmosferskim azotom i kiseonikom. Veštački proizvedeni tricijum je povisio nivo prirodnog tricijuma u atmosferi posebno posle nuklearnih proba u periodu od 1954. do 1962. godine, a kasnije i proizvodnjom nuklearnog oružja, kao i prilikom rada nuklearnih elektrana i reprocesuiranja nuklearnog goriva.

Tricijum se hemijski ponaša kao stabilni vodonik; najčešće se može naći prikačen za molekule kiseonika tako da zamenjuje stabilni vodonik. Ovaj radioaktivni izotop direktno se ugrađuje u molekule vode (H^3HO ili HTO), pa se samim tim može detektovati u svim vodama. Najčešće je u životnoj sredini prisutan u formi HTO , ali se može naći i kao gas HT , CH_3T i vezani tricijum u organskim molekulima. Tricijum se kontinualno stvara u životnoj sredini, s obzirom na to da nastaje u interakcijama kosmičkih zraka u atmosferi, ali se i ispušta u životnu sredinu kao rezultat ljudskih aktivnosti (testiranja termonuklearnih bombi, rad nuklearnih reaktora i proizvodnja nuklearnog oružja, kao i različite primene u industriji i medicini). Danas su nuklearni reaktori (posebno *Heavy Water Reactor*, HWR) dominantan izvor veštački proizvedenog tricijuma. Tricijum se najčešće može naći u obliku tritirane vode (HTO); mnoge međunarodne i nacionalne regulative zahtevaju, stoga, kontinuirano praćenje otpuštanja tricijuma u životnu sredinu iz nuklearnih elektrana. Monitoring tricijuma oko nuklearnih elektrana posebno je značajan jer podzemnim pravcima transporta ova voda sa povećanom koncentracijom aktivnosti tricijuma može doći do bunara iz kojeg se voda koristi kao voda za piće. Stalnim monitoringom može se sprečiti interno izlaganje stanovništva putem ingestije vode za piće koja sadrži povećane koncentracije aktivnosti tricijuma.

Procenjeno je da je u prirodnim površinskim vodama prisutan jedan atom tricijuma na 10^{18} atoma vodonika; uvedena je *tricijumska jedinica* (TU), koja označava broj atoma tricijuma koji se nalazi u 10^{18} atoma vodonika ^1H . To znači da je jedna TU ekvivalentna sa $0,118 \text{ Bq kg}^{-1}$ vode (H_2O). Procenjeno je da je 1 g tricijuma ekvivalentan aktivnosti od 357 TBq.

Prirodni process nastanka tricijuma iz kosmičkih zraka pokazuje relativno stabilno stanje koncentracije aktivnosti tricijuma na površini Zemlje od oko 3,5–4,5 kg tricijuma. Procenjeno je da je prosečna vrednost koncentracije prirodnog (kosmogenog) tricijuma u prirodnim vodama u opsegu 0,12 do 0,9 Bq l^{-1} . Generisana maksimalna koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferi kao posledica testiranja nuklearnog oružja dostignuta je 1963. godine – oko 470 Bq l^{-1} u kišnici; od zabrane nuklearnih proba njegova koncentracija opada. Trenutni nivo tricijuma u životnoj sredini kreće se u opsegu od 1 do 4 Bq l^{-1} , sa tendencijom smanjenja do prirodnih, kosmogenih koncentracija.

Evropska komisija (European Commission, EC) definisala je 1998. godine gornji limit za koncentraciju aktivnosti tricijuma u vodi za piće od 100 Bq l^{-1} . Ova vrednost nije dobijena na osnovu zdravstvenih efekata, prouzrokovanih konzumiranjem vode, već je to

granična vrednost utvrđena prilikom monitoring, koja ukazuje na to da li je bilo nekog curenja ili ispuštanja tricijuma iz nuklearne elektrane, na osnovu koje se zahteva provera i drugih radionuklida prisutnih u vodi. Svetska zdravstvena organizacija (World Health Organization, WHO) propisala je 2011. godine graničnu koncentraciju aktivnosti u iznosu od 10000 Bq l^{-1} , na osnovu pretpostavke da odrastao čovek težine 70 kg popije dnevno 2 l vode.

Postoji bojazan da veštački proizveden tricijum, ispušten u prirodne vode, reke, jezera ili mora, može da dospe do rezervoara vode za piće čak i na većim udaljenostima od nuklearnih elektrana. Reultati istraživanja pokazuju da je i tricijum, kao i većina drugih radionuklida, kancerogen, mutagen i teratogen. U laboratorijskim uslovima dokazano je da izlaganje povećanim koncentracijama aktivnosti tricijuma može izazvati karcinom, genetske mutacije i druge nasledne efekte.

Praćenje koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi za piće ili u površinskoj vodi, kao i u podzemnim vodama, ima veliku primenu ne samo u domenu zaštite stanovništva, već i u hidrogeologiji i hidrološkim studijama, dajući dodatnu vrednost geohemijskim, a posebno hidrogeološkim istraživanjima, gde je jedan od najznačajnijih tragova (*tracer*) Koncentracija aktivnosti tricijuma daje informaciju i o dinamici podzemnih voda i drugim karakteristikama.

4.1. Radioaktivni izotop tricijum

4.1.1. Fizičko-hemijske osobine tricijuma

Tricijum je jedini radioaktivni izotop vodonika (^3H ili T). Njegova izotopska zastupljenost u prirodnom vodoniku iznosi 10^{-16} %. Za otkriće tricijuma zaslužan je Rutherford i njegovi saradnici, koji su 1934. godine bombardovali deuterijum visokoenergetskim deutronima.

Tricijum se raspada sa periodom poluraspada od 12,32(2) godine prema reakciji (4.1):



emitujući pri tom niskoenergetsku β -česticu (srednje energije od 5,7 keV), i oslobađajući u procesu maksimalnu energiju od 18,6 keV. Ova beta čestica ima domet u vazduhu od oko 6 mm i kao takva se zaustavlja na površini čovekove kože. Kao niskoenergetski beta emiter, tricijum spada u najmanje opasne radionuklide.

Istorijski posmatrano, otkriće raspada tricijuma pokazalo se posebno pogodnim za proveru Fermijeve teorije beta raspada, kao i za direktnu eksperimentalnu procenu mase mirovanja neutrina zbog malog rednog broja tricijuma, što znači da pri raspadu dolazi do male distorzije talasne funkcije elektrona od Coulombovih interakcija emitovanog elektrona i jezgra. Na osnovu nelinearnosti u visokoenergetskom delu spektra procenjeno je da gornja granica energetskog ekvivalenta mase mirovanja neutrina mora biti manja od nekoliko eV.

Atomska masa tricijuma iznosi 3,016997(11) g. Kada je u gasovitom stanju, T_2 , u sredini u kojoj je prisutan gas vodonik, H_2 , tricijum teži da formira HT na sobnim temperaturama. Pregled eksperimentalno dobijenih konstanti za tricijum dat je u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1 Fizičko-hemijske osobine tricijuma.

Kritična temperature	40,6 K
Kritična zapremina	57,1 cm ³ mol ⁻¹
Kritični pritisak	18,1 atm
Temperatura trojne tačke	20,5 K
Pritisak trojne tačke	0,207 atm
Temperatura ključanja	24,9 K
Period poluraspada	12,32 god
Srednja energija zračenja	5,7 keV
Maksimalna energija zračenja	18,6 keV
Maksimalni domet β-čestica u vazduhu	5,7 mm
Maksimalni domet β-čestica u vodi	6 μm
Maksimalni domet β-čestica u tkivu	6,5 μm

4.1.2. Svojstva vode sa povećanom koncentracijom aktivnosti tricijuma

Tricijum je u životnoj sredini prisutan najčešće u formi pare HTO, koje je u intervalu temperatura 25–80°C pod nižim pritiskom, ali sa višom tačkom ključanja u odnosu na H₂O. Goldblatt je ispitivao gustinu oksida vodonikovih izotopa u temperaturnom opsegu 5–54°C i dobio da je maksimalna gustina jednaka 1,21502 g cm⁻³ na 13.4°C za T₂O, zatim 1.10589 g cm⁻³ na 11.2°C za D₂O i 0.999973 g cm⁻³ na 3.98°C za H₂O. U Tabeli 4.2 prikazana su termodinamička svojstva molekula vode različitog izotopskog sastava.

Tabela 4.2 Termodinamička svojstva oksida izotopa vodonika.

	H ₂ O	HTO	D ₂ O	T ₂ O
Tačka ključanja [°C]	100,00	100,76	101,42	101,51
Temperatura trojne tačke [°C]	0,010	2,25	3,82	4,49
Pritisak trojne tačke [Pa]	610,6	630,6	669,3	649,3
Toplota isparavanja na tački ključanja [kcal mol ⁻¹]	9,72	9,91	9,9	10,1

Maseni koeficijent ravnoteže na temperaturi od 25°C za reakciju izotopske izmene:



iznosi približno 6, što znači da je formiranje vode sa povećanom koncentracijom tricijuma favorizovana reakcija. Eksperimentalno dobijene vrednosti mogu se sumirati jednačinom zavisnosti eksperimentalno dobijene konstante hemijske ravnoteže, K , od apsolutne temperature, T :

$$\log K = 0,292 \log T + \frac{336,5}{T} - 1,055, \quad (4.3)$$

Gas tricijuma u atmosferi će se relativno jednostavno konvertovati u tritiranu vodu¹⁶ u prisustvu odgovarajućeg katalizatora. Jonizujuće zračenje povećava verovatnoću izmene

¹⁶ Tritirana voda je ona u kojoj je jedan (ili ređe oba) atoma vodonika ¹H zamenjen atomom tricijuma ³H (T).

vodonikovih izotopa između njihovih gasovitih i tečnih faza. Na primer, beta zračenje emitovano prilikom raspada tricijuma dovoljno je da indukuje reakciju između tricijuma i kiseonika i da formira HTO. Ipak, ova konverzija odvija se u atmosferi tako da najviše 1% gasa tricijuma pređe u tritiranu vodu.

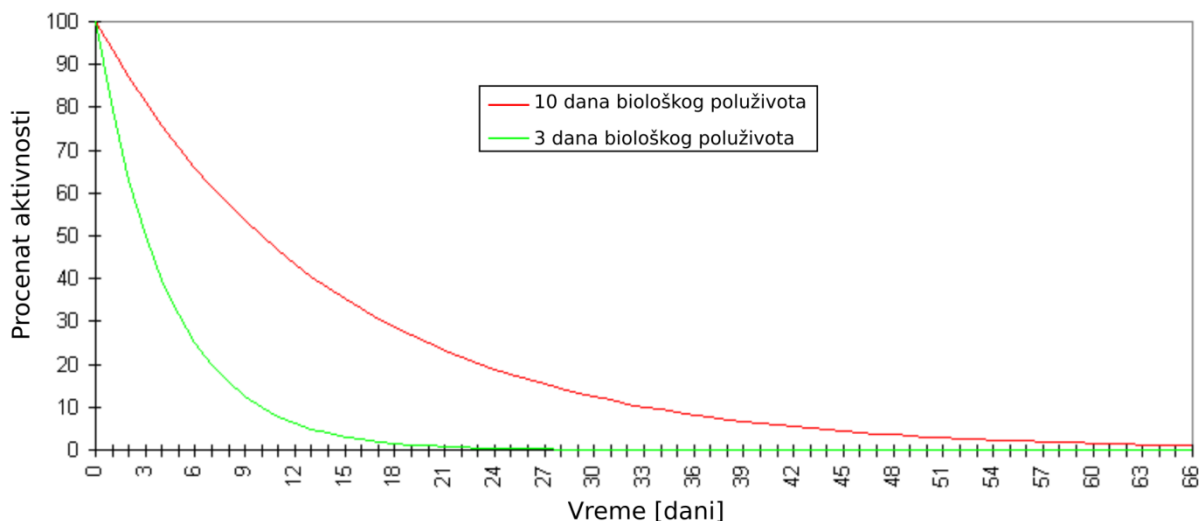
Relativna zastupljenost HT i HTO u atmosferi može se posmatrati na osnovu sledećih reakcija. Atomi tricijuma formirani u procesima kosmičkog zračenja imaju visoku kinetičku energiju. Najverovatnija inicijalna reakcija tricijuma na pritiscima ispod atmosferskog jeste sudar tri molekula koji formiraju stabilno jedinjenje TO_2 . Uzastopnim reakcijama TO_2 u atmosferi, očekuje se da se formira HTO, ali ne i HT. Ponavljanje fotohemijske dekompozicije TO_2 i reakcija sa ozonom takođe su izvor HT i HTO. Druga moguća inicijalna reakcija jeste sudar tricijuma sa molekulima H_2 , koji rezultuje izotopskom izmenom. Bitno je napomenuti da i visina ima značajan uticaj na reakcije u atmosferi. Na visinama manjim od 5 km, TO_2 će se uvek transformisati u HTO. U oblasti 10–40 km, tricijum je pretežno zastupljen u formi HT, dok je na visinama iznad 40 km relativna zastupljenost HT praktično zanemarljiva. Konstatovano je da je koncentracija tricijuma u atmosferskom vodoniku stabilna, dok u padavinama može da varira u zavisnosti od izvora vlage koji ih formira. Specifična aktivnost tricijuma u atmosferskom metanu je za nekoliko redova veličine veća u odnosu na tricijum u metanu u padavinama, dok je nešto manja u odnosu na atmosferski vodonik u vodenoj pari u stratosferi. To se objašnjava činjenicom da se u termonuklearnom oblaku HT generiše u stratosferi radijacionom disocijacijom vode u prisustvu kiseonika. Nakon prelaska tricijuma iz stratosfere u troposferu, u kojoj se dešavaju reakcije izmene metana i HT, nastaje metan sa povišenom koncentracijom tricijuma.

4.1.3. Biološki efekti tricijuma

Tricijum je jedan od tri radionuklida, koji uz ^{59}Ni i ^{55}Fe ima najveće dozvoljene doze unosa od 37 MBq, prema preporukama Međunarodne komisije (*International Commission on Radiological Protection*, ICRP). Iako tricijum nije opasan jer pri raspadu emituje beta zračenje niskih energija slabe jonizacione moći (Tabela 4.1), HTO voda sa povišenim koncentracijama tricijuma i njene pare mogu difundovati kroz kožu čoveka. Pri udisanju i izdisanju gasa HT samo se 0,005% deponuje u plućima. Stvarnu opasnost predstavlja tek udisanje para ili gutanje HTO. Kretanje tricijuma kroz organizam je identično kretanju vode kroz organizam. ICRP preporučuje da su maksimalne dozvoljene doze 100 puta veće za slučaj gasa tricijuma u odnosu na pare HTO.

Utvrđeno je da je relativna biološka efikasnost (RBE) tricijuma u intervalu od nešto manje od 1,0 do nešto više od 2,0 s obzirom na to da zavisi od doze i od referentnog zračenja. Iako je period poluraspada tricijuma 12,32 godina, biološki period poluraspada je 9,4 dana (efektivni period poluraspada iznosi 10–12 dana, a veći unos vode u organizam ga redukuje za faktor 2 ili više). Ovaj biološki period varira usled različitih brzina izlučivanja, temperature i unosa tečnosti i može biti skraćen na svega 2–3 dana (sa povećanjem unosa tečnosti sa 2 l na 20 l) ili čak na 4–8 sati dijalizom. Na Slici 4.1 prikazana je brzina opadanja aktivnosti tricijuma u ljudskom organizmu. Nacionalni savet za zaštitu od radijace (*National Council on Radiation Protection*, NCRP) je propisao godišnji limit maksimalnog unosa

tricijuma (*Annual Limit for Intake*, ALI) od 2,96 GBq (80 mCi), dok je efektivni ekvivalent unete doze (*Committed Effective Dose Equivalent*, CEDE) u mekom tkivu $1,7 \cdot 10^{-11}$ Sv Bq⁻¹ (64 mrem·mCi⁻¹). ALI predstavlja količinu aktivnosti ekvivalentnu primljenoj dozi od 50 mSv (5 rem) godišnje. Da bi se izračunala doza pomoću datog CEDE faktora, potrebno je proceniti količinu inicijalnog tricijuma deponovanog u organizmu, i pomnožiti je sa CEDE faktorom. ALI i CEDE faktori izračunati su na temelju desetodnevnog biološkog perioda poluraspada tricijuma.



Slika 4.1 Procenat aktivnosti preostalog tricijuma u ljudskom organizmu, predviđen na osnovu biološkog poluživota tricijuma od 10 dana (prosečna vrednost za ljude) i od 3 dana (u slučaju povećanog unosa vode u organizam)

Prema evropskim standardima, kao i u skladu sa zakonskom regulativnom u našoj zemlji, gornja dozvoljena granica aktivnosti tricijuma u površinskoj vodi je 100 Bq l⁻¹. Ova vrednost nije zasnovana na zdravstvenim efektima prilikom konzumiranja vode, već na osnovu tipičnih vrednosti dobijenih tokom monitoringa. Aktivnost od 100 Bq l⁻¹ predstavlja indicaciju da je došlo do kontrolisanog ili nekontrolisanog otpuštanja tricijuma iz obližnjeg reaktora, i ukazuje na potrebu vanrednog monitoringa koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi, posebno u vodi za piće. Sa zdravstvenog aspekta, limit za odraslog čoveka od 70 kg koji unosi 2 l vode dnevno je 10000 Bq l⁻¹.

4.1.4. Izvori tricijuma

U Tabeli 4.3 predstavljene su reakcije nastanka tricijuma putem nuklearnih proba, koji se intenzivno generisao tokom nuklearnih testova u atmosferi od 1954. do 1962. godine. Danas su nuklearni reaktori dominantan izvor tricijuma, pored njegove prirodne aktivnosti stvorene interakcijama kosmičkog zračenja.

Tabela 4.3 Pregled nekih reakcija u kojima se generiše veštački proizveden tricijum.

${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{H} + {}^1\text{H} + 4,02 \text{ MeV}$	Tricijum je otkriven u reakcijama bombardovanja meta koje sadrže deuterijum deutronima. Efikasni presek ovih reakcija je $1,3 \cdot 10^{-4}$ barna za upadne deuteronone energija 15 keV, ali brzo raste sa njihovom energijom dostižući maksimum od 0,09 barna za opseg 2 - 3,5 MeV. Na 10 MeV iznosi 0,073 barna.
${}^6\text{Li} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{H} + 4,69 \text{ MeV}$	Neutronske zračenje litijuma (najčešće iz LiF) je jedna od osnovnih metoda dobijanja tricijuma (otkrili Chadwick i Goldhaber). U reakciji učestvuju termalni neutroni, a ako se koriste brzi neutroni, pogodan je ${}^7\text{Li}$.
${}^{10}\text{B} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^8\text{Be} + {}^3\text{H} + 0,2 \text{ MeV}$ ${}^{11}\text{B} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^9\text{Be} + {}^3\text{H} + 9,6 \text{ MeV}$	Tricijum se može dobijati i neutronske bombardovanjem bora (otkrili Chadwick i Goldhaber).
${}^{10}\text{B} (\text{n}, 2\alpha) \text{T}$ ${}^{10}\text{B} (\text{n}, \alpha) {}^7\text{Li} (\text{n}, \text{n}\alpha) \text{T}$ ${}^{10}\text{B} (\text{n}, {}^2\text{H}) {}^9\text{Be}^* (\text{n}, \alpha) {}^6\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$	Prve dve reakcije su vremenski zavisne i dosta doprinose produkciji ${}^3\text{H}$ u reaktorima. U trećoj se stvara nestabilni ${}^9\text{Be}^*$ koji se može raspasti i na neutron i dve α -čestice, pa ne mora uvek dovesti do proizvodnje ${}^3\text{H}$.
${}^{14}\text{N} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^{12}\text{C} + {}^3\text{H} - 4,3 \text{ MeV}$ ${}^{14}\text{N} + {}^1\text{n} \rightarrow 3 {}^4\text{He} + {}^3\text{H} - 11,5 \text{ MeV}$	Neutronske iradijacijom azota stvara se tricijum, pod uslovom da postoji izvor visokoenergetskih neutrona.
${}^9\text{Be} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^8\text{Be} + {}^3\text{H} + 4,53 \text{ MeV}$ ${}^9\text{Be} (\text{n}, \alpha) {}^6\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$ ${}^9\text{Be} (\text{n}, \text{T}) {}^7\text{Li}$	O'Neal i Goldhaber otkrili su da se bombardovanjem berilijuma deutronima stvara tricijum. Prag energije neutrona u drugoj reakciji je $>10 \text{ MeV}$.

Procenjeno je da sadržaj tricijuma u prirodi (izuzimajući antropogene izvore) iznosi oko $4 \cdot 10^{-15}$ tricijumovih atoma po jednom atomu vodonika za atmosferski vodonik, i oko $10 \cdot 10^{-18}$ atoma ${}^3\text{H}$ po jednom atomu ${}^1\text{H}$ u površinskim vodama. Relativna koncentracija tricijuma u atmosferskom vodoniku je oko 10^3 – 10^4 puta veća nego u padavinama, ali je količina vodonikovog gasa u atmosferi za faktor 10^4 manja nego prosečna količina vodene pare u atmosferi.

Najveći prinos ${}^3\text{H}$ daju reakcije azota u stratosferi sa brzim neutronima iz kosmičkih zraka i direktno izbacivanje tricijuma iz zvezda. Procenjene brzine ovih procesa su 0,4–0,9 jezgara ${}^3\text{H} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Slede procesi reakcija sa sporim neutronima na ${}^6\text{Li}$ u okeanima (brzinom manjom od 10^{-6} jezgara ${}^3\text{H} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), interakcije neutrona sa ${}^2\text{H}$ ($< 5 \cdot 10^{-9}$ jezgara ${}^3\text{H} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$), i reakcije neutrona proizvedenih spontanom fisijom u zemljištu (< 10 – 11 jezgara ${}^3\text{H} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Najveći deo atmosferskog helijuma potiče od raspada ${}^3\text{H}$. Takođe, procenjuje se da na Zemlju stiže 0,4 atoma ${}^3\text{H} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ nastalih erupcijama na Suncu.

Na godišnjem nivou, produkcija tricijuma iznosi 3,5–4,5 kg, stvarajući aktivnost koja varira između 148–296 PBq (370–740 TBq dnevno), a postoje i procene da akumulirana, konstantno prisutna aktivnost, koja potiče od prirodnog tricijuma, na svetskom nivou iznosi od 2,59–5,18 EBq. Takođe, procenjeno je da je sadržaj kišnice u centralnoj Evropi pre nuklearnih testova iznosio 5 TU, dok je maksimum dostigao u proleće 1963. godine, kada je u severnoj hemisferi bio oko 5000 TU (što odgovara masi proizvedenog tricijuma u atmosferskim testovima od ~ 10 kg ^3H).

Što se tiče distribucije u prirodi, ~ 90 % ukupnog tricijuma nalazi se u hidrosferi, troposfera sadrži do 0,3 % (0,1 % u obliku vodene pare, 0,02–0,2 % u molekulskom obliku gasa vodonika, < 0,04 % u sastavu metana), a 10 % tricijuma je u stratosferi, dominantno u sastavu molekula vode HTO.

U reaktorima tricijum se proizvodi u procesima fisije u reaktorskom gorivu, i bombardovanjem raznih izotopa neutronima – dominantno aktivacijom deuterijuma i ^3He (kao i ^6Li iz sistema za hlađenje reaktora) termalnim neutronima, dok je manji udeo stvorenog tricijuma poreklom od brzih neutrona koji stupaju u reakciju sa ^{10}B iz kontrolnih šipki i ^{14}N iz preostalih molekula vazduha. Veći deo ^3H fisionog produkta zadržava se u gorivu, a samo manja frakcija prolazi kroz rashladnu tečnost i ispušta sa ostalim otpadom u okruženje reaktora. Proizvodnja tricijuma u reaktorima (ili broj reakcija koje proizvodi tricijum naspram ukupnog broja fisija) kreće se u opsegu $(0,68–1,75) \cdot 10^{-4}$ atoma po reakciji fisije, u zavisnosti od nuklida i energije neutrona koji izaziva fisiju. Fisija ^{239}Pu daje dvostruko više jezgara ^3H od fisije ^{235}U i ^{233}U ; a prinos ^3H je najveći pri rezonantnim energijama brzih neutrona.

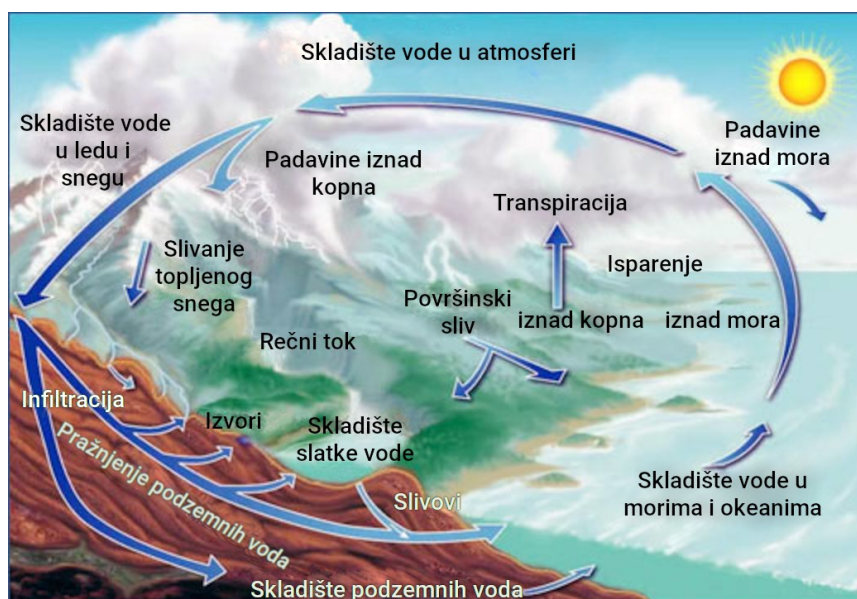
Godišnji prinos tricijuma kao fisionog produkta u Reaktoru hlađenom lakom vodom (*Light Water Reactor*, LWR) od 1000 MW je između 555–925 TBq (brzina produkcije u proseku iznosi 740 GBq MWt⁻¹ po danu), od čega se manje od 1% ispušta direktno u okolinu. Godišnje otpuštanje tricijuma direktno u okolinu iz 1000 MW Reaktor sa ključalom vodom (*Boiled Water Reactor*, BWR) reaktora je oko 2,2 TBq, a iz Reaktora sa vodom pod pritiskom (*Pressurized Water moderated and cooled Reactor*, PWR) do 30,7 TBq (u PWR-u je veća aktivnost posledica neutronske reakcije sa bornom kiselinom koje stvaraju ^3H). Reaktor teške vode (*Heavy Water Reactor*, HWR) koristi prirodni neobogaćeni uranijum, i tešku vodu kao moderator. Ovaj tip reaktora od 1000 MW akumulira i do 22,2 PBq godišnje aktivnosti tricijuma, stvorenog neutronske aktivacijom deuterijuma. Očekivana aktivnost tricijuma u teškoj vodi nakon nekoliko godina rada reaktora premašuje 185 GBq l⁻¹. Međutim, curenje para teške vode u okolinu je relativno malo, u proseku 2–3% od ukupne akumulirane aktivnosti u toku godine.

Proizvodnja tricijuma u nuklearnim i termonuklearnim eksplozijama zavisi od energetskog spektra fisija i fuzija, vrste eksploziva i karakteristika mesta na kojem se vrši proba. Na osnovu prinosa tricijuma po fisiji ($1 \cdot 10^{-4}$), procene eksplozivne moći od $1,4 \cdot 10^{26}$ fisija po eksploziji ekvivalentnoj megatonu (Mt), i uz dodatne (n,T) reakcije, prinos tricijuma po fisionoj eksploziji iznosi 740 TBq Mt⁻¹. S druge strane, kod termonuklearnog oružja može se proizvesti aktivnost ^3H u opsegu od 259–1850 PBq Mt⁻¹.

U toku nekoliko godina, počevši od 1958. godine, velike količine tricijuma oslobođene su u stratosferu, a uklanjanje gasova iz nje putem padavina nije brz proces. Bilo je oslobađanja i u troposferu ali se usled prirodnih procesa tricijum u njoj kraće zadržao. S druge strane, podzemne fuzione eksplozije dovele su do stvaranja tricijuma u formi HTO koja se meša sa podzemnim vodama. Dostupni podaci izveštavaju da je 1963. godine ukupna aktivnost tricijuma kao posledica fuzionih proba iznosila 114,7 EBq, a fisione eksplozije doprinele su sa dodatnih 11,1 EBq. Raspadima tricijumovih jezgara ova aktivnost će se postepeno smanjivati prema donjoj granici i sve do 2030. godine će biti veća od aktivnosti prirodnog tricijuma (koja iznosi ~2,59 EBq). Udeo radionuklida u stratosferi i troposferi zavisi od nadmorske visine i geografske širine na kojoj je izazvana eksplozija, i njenog prinosa stvorenih radionuklida. Uopštena procena je da se od ukupne količine svih radionuklida ispuštenih u atmosferu, oko 20 % direktno ubacuje u stratosferu ukoliko je detonacija izazvana na površini zemlje, dok je u slučaju detonacija na površini voda procenat radionuklida koji ulazi u stratosferu i do 80 %. Od 1963. zabranjeno je testiranje (termo)nuklearnih bombi u atmosferi, nakon čega se koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferi počela smanjivati, ne samo zbog radioaktivnog raspada, nego i zbog mešanja s drugim rezervoarima, prvenstveno okeanima.

4.1.5. Fizički transport tricijuma u životnoj sredini

Kada se govori o tricijumu, neophodno je sagledati i geofizičke i ekološke faktore koji utiču na zastupljenost atoma ^3H na udaljenosti većoj od 100 km od izvora tricijuma. Disperzija i cirkulacija tricijuma, koji vrlo brzo formira HTO, odvija se uglavnom prema hidrološkom ciklusu vode (Slika 4.2). Razlike u masi obične i teške vode dolaze do izražaja kod frakcionacije, npr. u slučaju nižeg pritiska T_2O od pritiska H_2O , tako da tricijum ima tendenciju povećavanja koncentracije u kondenzovanoj fazi.



Slika 4.2 Hidrološki ciklus. Godišnja količina padavina na kontinentalnim oblastima na svetskom nivou je oko 660 mm, od čega oko 37% otpada na površinsko oticanje i podzemne tokove, a preostalih 63% vraća se u atmosferu isparavanjem i transpiracijom.

Oslobodeni gas HT/T₂ uglavnom će vezati kiseonik i formirati HTO, a zatim putem padavina i molekularnom razmenom para dospeti iz troposfere do površine zemlje. Brzina oksidacije u kompleksnom procesu transformacije tricijuma iz atmosfere u HTO paru zavisi od prisustva katalizatora i od koncentracije HT i HTO. Oko 2/3 ukupnog prirodnog ³H nastaje u stratosferi, u kojoj su procesi mešanja dosta spori; ³H zatim polako prelazi u troposferu, koju veoma brzo napušta putem padavina. U testovima termonuklearnih eksplozija na velikim visinama u tropskim oblastima direktno je ubacivan tricijum u stratosferu. Pri detonacijama na manjim visinama, međutim, vazdušne struje stvorene prilikom eksplozije uvlače vodenu paru iz atmosfere, pa tropopauza dejstvuje kao hladna prepreka i sprečava da većina vodene pare HTO uđe u stratosferu. Tako čestice leda formirane u tropopauzi dospevaju brzo do troposfere. Srednje vreme zadržavanja tricijuma u stratosferi je od 1 do 10 godina.

Procesi kretanja masa u tropopauzi su kompleksni, i zavise od godišnjeg doba i geografskog položaja. Transport vazdušnih masa iz stratosfere ka troposferi odvija se turbolentnim difuzijama, uzrokovanim strujama horizontalnih cirkulacija, prema kojim se maksimalne koncentracije aktivnosti u padavinama pojavljuju u kasno proleće i početkom leta, a minimalne zimi usled izmena vazdušnih masa između stratosfere, koja je glavni rezervoar tricijuma, i troposfere. Tricijum će u troposferu ulaziti najviše u pojasu srednjih geografskih širina, najintenzivnije u periodu proleća. Nakon termonuklearne eksplozije gotovo jedna polovina oslobođenog tricijuma dospeva u zonu između 30° i 50° severne geografske širine. Prema tzv. modelu kutije (*box model*), HTO prolazi kroz hidrološki ciklus. Uzimajući u obzir sve ulazne i izlazne HTO flukseve u datom geografskom pojasu, koncentracije HTO za svaki geografski pojas su procenjene na osnovu jednačina masenog balansa u atmosferi i površinskim vodama.

Nakon što tricijum prođe kroz sloj tropopauze, nastupa vertikalno mešanje, pa je vreme zadržavanja para HTO u troposferi znatno kraće nego u stratosferi i iznosi od 21–40 dana. Ako uz to uzmemo u obzir da se sloj tropopauze nalazi na visini 12–15 km, može se roceniti da se brzina depozicije HTO nalazi unutar intervala 0,4–0,8 cm s⁻¹. Današnji nivo tricijuma iznosi 5–10 TU i 10–15 TU za južnu, odnosno, severnu hemisferu respektivno. Raspodela tricijuma u atmosferi na južnoj i severnoj Zemljinoj hemisferi nije jednaka zato što je većina atmosferskih proba vršena upravo na severnoj hemisferi. Pri tom treba uzeti u obzir da je mešanje atmosferskih struja ove dve hemisfere veoma slabo izraženo.

Može se zaključiti da na koncentraciju aktivnosti ³H u padavinama utiču: promena godišnjih doba, geografska širina, a od meteoroloških faktora jedino vazdušna strujanja (što vazdušne mase u toku padavina dublje dopru u kontinent, viša je koncentracija tricijuma). Kada se posmatra područje srednjih širina na severnoj hemisferi, vazdušne mase sa severa i zapada donose padavine sa višom koncentracijom ³H od onih koje dolaze sa juga i istoka, što se može objasniti razlikama u transportu iz stratosfere. U slučaju uniformne koncentracije tricijuma u atmosferi, koncentracija tricijuma u padavinama iznad kopna je uvek veća od koncentracije iznad okeana, što se objašnjava time da padavine koje dospeju do tla najverovatnije ne bivaju razblažene, pa se nakon isparavanja u atmosferu vraća približno isti

sadržaj tricijuma, dok se padavine iznad okeana mešaju sa slojem vode do 75 m dubine, pa je koncentracija tricijuma u isparenjima manja od prvobitne koncentracije u padavinama.

Pored varijacija po geografskim širinama, brzina depozicije tricijuma iznad okeana će biti značajno veća od depozicije iznad kontinentalnih područja. Godišnja količina padavina iznad okeana je veća u odnosu na kopno, pa će zbog toga i depozicija tricijuma iznad okeana biti veća, zbog direktne izmene između vodenih para vazduha i morske vode. Najbrži transfer tricijuma se odvija u toku oticanja površinskih voda tokom ili odmah nakon padavina, kao i direktnim isparavanjem sa površinskih voda, vegetacije, ili sa površine zemljišta. Kretanje u zemljištu odvija se bočno i vertikalno sa gubicima pri isparavanju, transpiraciji, oticanju u površinske izvore i potoke, ili direktno pri oticanju podzemnih voda u okeane itd.

4.2. Metode merenja koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi

Osnovne merne tehnike za određivanje koncentracije aktivnosti tricijuma su tečna scintilaciona spektrometrija (LSC) i merenje na gasnom proporcionalnom brojaču (*Gas Proportional Counting*, GPC). GPC tehnika zahteva hemijsku konverziju vode u odgovarajući gas. Kod LSC tehnike, uzorak vode se direktno meša sa odgovarajućim scintilacionim koktelom (pogodnim za vodu), prethodni postupak pripreme uzorka zavisi od detekcionog limita koji se želi postići, ali generalno nije previše složen. Efikasnost detekcije i tačnost merenja značajno su bolje kod LSC tehnike nego kod GPC tehnike. Međutim, primenom direktne GPC tehnike može se postići 2–3 puta niža granica detekcije u odnosu na onu koja se dostiže LSC tehnikom. Ukoliko su uzorci elektrolitički obogaćeni, LSC sistemom može se dobiti dovoljno niska granica detekcije, a bolja preciznost je posebno značajna prilikom merenja uzoraka prirodnih voda, posebno ukoliko se mere atmosferske padavine i podzemne vode. Danas se u svetu dominantno koristi LSC tehnika za merenje tricijuma u vodi, premda poslednjih godina i nova tehnika akceleratorске masene spektrometrije (*Accelerator Mass Spectrometry*, AMS) zauzima značajno mesto, posebno kada se mere visoke koncentracije aktivnosti tricijuma. Glavni nedostatak AMS tehnike je to što se još uvek ne može primeniti na merenje ^3H u uzorcima sa prirodnim sadržajem tricijuma.

U ovom poglavlju posebna pažnja će biti posvećena detajnoj analizi LSC tehnike za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi. Biće prikazani postupci optimizacije ove merne tehnike, njene prednosti i ograničenja, kao i mogućnosti primene.

4.2.1. LSC tehnika merenja koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi

Precizno merenje prirodnih nivoa tricijuma nije nimalo jednostavan zadatak. Osnovni problem je to što je tricijum niskoenergetski beta emiter, a upravo na nižim energijama je efikasnost detekcije najniža; drugi problem je prilično niska specifična aktivnost tricijuma u uzorcima koji se analiziraju zbog brzog mešanja prirodno generisanog tricijuma sa velikim količinama vode i vodonika u atmosferi što dalje zahteva složenije metode pripreme uzoraka za merenje. Napretkom LSC tehnike, kao i razvojem novih i poboljšanjem postojećih metoda

pripreme uzoraka, ova tehnika pokazala se kao dobra za monitoring prirodnih koncentracija aktivnosti tricijuma u vodama.

Osnovna prednost LSC tehnike prilikom merenja niskih energija beta emitera poput tricijuma je to što je ova tehnika brza, osetljiva i relativno jednostavna, zatim što se njenom primenom može dostići relativno niska granica detekcije (viša nego kod GPC tehnike ali svakako zadovoljavajuće dobra), koja omogućava merenje i potpuno prirodnih, niskih nivoa tricijuma u uzorcima. Razvojem modernih LS detektora, poput Tri-Carb 2770/3180 ili Quantulus 1220, sa dobrom pasivnom i aktivnom zaštitom koja im omogućava izuzetno nizak fon (pozadinsko zračenje) i upotrebom bezbednijih, naprednijih scintilacionih koktela omogućeno je da se izmere niske koncentracije aktivnosti tricijuma bez bilo kakve složenije hemijske pripreme uzorka. Ukoliko se želi dostići niža granica detekcije mora se koristiti i oprema za elektrolitičko obogaćenje što značajno usložnjava neophodnu hemijsku pripremu uzorka pre samog merenja. Ukoliko se mere uzorci koji nisu prethodno elektrolitički obogaćeni, granice detekcije za LSC detektore sa niskim nivoom pozadinskog zračenja su reda $1-3 \text{ Bq l}^{-1}$. Uz upotrebu elektrolitičkog obogaćenja mogu se dostići granice od $0.03-0.06 \text{ Bq l}^{-1}$, a mogu biti i niže, u opsegu od 0.01 Bq l^{-1} do 0.001 Bq l^{-1} uz faktor obogaćenja od 26 do 175, respektivno. U rutinskim merenjima neophodno je dobiti pouzdane rezultate koncentracije aktivnosti tricijuma u širokom opsegu aktivnosti jer se prilikom slučajnog ili namernog ispuštanja tricijuma u površinske vode mogu dobiti različite koncentracije aktivnosti u zavisnosti od udaljenosti od mesta ispuštanja kao i od drugih faktora, dok su, na primer, podzemne vode, po pravilu, sa izuzetno niskim koncentracijama aktivnosti tricijuma.

4.2.2. Metode pripreme uzoraka

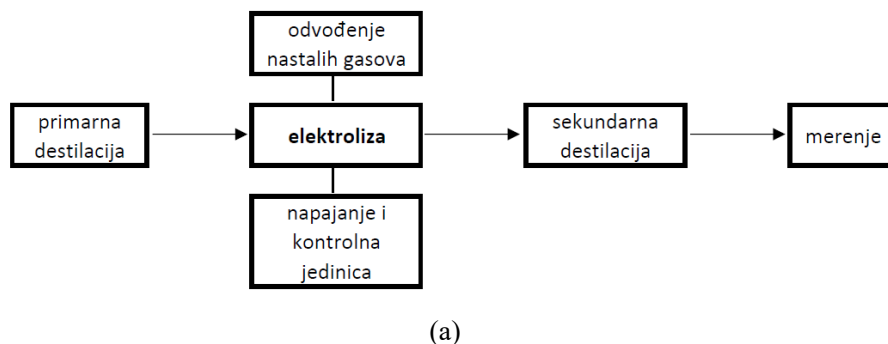
Kao što je i prethodno pomenuto, prirodne koncentracije aktivnosti tricijuma koje se očekuju kreću se blizu granica detekcije LSC instrumenata. Zato se posebna pažnja posvećuje razvoju i optimizaciji različitih metoda pripreme uzorka kako bi se što je moguće više spustila minimalna detektabilna aktivnost, a u cilju dobijanja pouzdanih i preciznih rezultata merenja uzoraka vode iz životne sredine.

U ovom delu biće opisane metode pripreme uzoraka, instrumentacija koja se koristi, a takođe će biti navedeni rezultati poređenja performansi različitih metoda priprema uzoraka. Primarni cilj svake metode pripreme uzorka je da se dobije stabilni, homogeni rastvor pogodan za merenje na LSC-u, po mogućstvu bezbojan (kako bi se umanjili efekti prigušenja boje). Svaka metoda pripreme je prihvatljiva ukoliko se dobija uzorak koji omogućava dobijanje tačnih i reproducibilnih rezultata.

Za separaciju tricijuma koriste se fizičke, a ne hemijske metode, jer masena razlika između molekula HTO i H₂O proizvodi veće razlike u fizičkim osobinama nego u hemijskim. Postoji nekoliko metoda za obogaćenje tricijuma, a najčešće korišćena je metoda elektrolitičkog obogaćenja.

4.2.2.1. Elektrolitičko obogaćenje tricijuma

U periodu neposredno posle nuklearnih proba, koncentracija aktivnosti tricijuma u prirodnim vodama (atmosferskim padavinama, podzemnim vodama, površinskim vodama) bila je dovoljno visoka da je mogla da se meri direktno LSC tehnikom bez neke složenije pripreme uzorka. Međutim, kako je godinama ova aktivnost opadala, kod današnjih nivoa koncentracije aktivnosti tricijuma u prirodnim vodama neophodan je neki tretman obogaćenja pre merenja kako bi se dobili što precizniji rezultati. Još od 1954. godine, zahvaljujući Kaufmanu i Libbyu poznato je da se koncentracija aktivnosti tricijuma može povećati do merljivih vrednosti upotrebom elektrolitičkog obogaćenja. Najjednostavnija interpretacija ove metode je da se elektrolit dodaje u vodu kako bi ona postala provodna. Zahvaljujući razlikama u masi između ^1H , ^2H i ^3H , energija disocijacije ovih izotopa razlikuje se, naime, disocijacija lakših molekula ima niže energije disocijacije u poređenju sa disocijacijom težih molekula. Usled toga se prilikom elektrolize lakši molekul H_2O disocira brže u odnosu na teži molekul HTO čime dolazi do obogaćenja HTO molekula u preostaloj vodenoj fazi. Samim tim u procesu elektrolitičkog obogaćenja pored disocijacije vode u gasove vodonika i kiseonika, dolazi i do relativnog obogaćenja molekula HTO u odnosu na molekule H_2O u tečnoj fazi, pa se samim tim količina tricijuma u preostalom elektrolitu povećava. Metodom elektrolitičkog obogaćenja može se postići redukcija zapremine vode za faktor obogaćenja, od 10 do 100 ili čak i više. Inicijalna zapremina uzorka je obično 250 ml ili 500 ml, mada se može koristiti i zapremina od 1 l i 2 l. Što je veća početna zapremina vode, dobija se veći faktor obogaćenja. Faktor obogaćenja definiše se kao odnos finalne i inicijalne koncentracije aktivnosti tricijuma u uzorku vode. Uobičajena vrednost za faktor obogaćenja je između 3 i 18 ukoliko je inicijalna zapremina uzorka 250 ml; odnosno između 18 i 28 kada je inicijalna zapremina uzorka 500 ml; a može dostići i vrednost između 75 i 175 za inicijalnu zapreminu od 1 l do 2 l. Elektrolitičke ćelije se povezuju redno, kako bi jedan elektrolitički ciklus omogućio simultano obogaćenje serije nepoznatih uzoraka, kao i neaktivni uzorka (uzorka koji ne sadrži tricijum) i standarda (uzorka poznate koncentracije aktivnosti tricijuma) pod identičnim uslovima, čime se omogućava kvantitativno određivanje faktora obogaćenja.



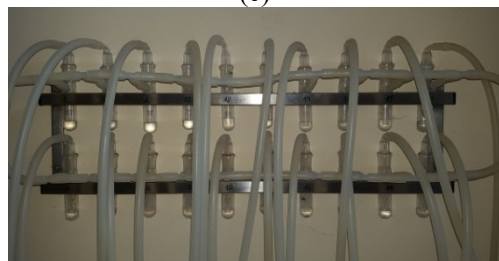
(b)



(c)



(d)



(e)

Slika 4.3 Oprema za elektrolitičko obogaćenje vode tricijumom na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, Hrvatska: (a) blok šema sistema za elektrolizu; (b) primarna destilacija i elektroliza; (c) napajanje i kontrolna jedinica(desno), elektroliza (levo); (d) elektrolitičke ćelije; (e) odvođenje gasova.

Postupak pripreme uzorka ima tri osnovne faze: najpre se vrši destilacija vode, zatim elektroliza i na kraju sekundarna destilacija. Postavka samog sistema za elektrolizu (dizajn ćelija, materijal od kojeg su ćelije napravljene i slično) kao i tehničke procedure mogu biti različite od jednog do drugog sistema za elektrolizu. Kao primer, ovde će biti opisan sistem za elektrolizu koji se koristi u Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu, Hrvatska, koji je postavljen 2008. godine, prema dizajnu elektrolitičkog sistema razvijenog u IAEA laboratoriji za izotope. Sličan elektrolitički sistem ovome postoji u Institutu Jožef Štefan u Ljubljani, Slovenija.

Prvi korak pripreme uzorka je destilacija. Sve nečistoće koje se mogu naći u vodi moraju da se uklone pre same elektrolize jer bi u suprotnom moglo doći do korozije anodnih ćelija ili do smanjenja efikasnosti katode za separaciju izotopa vodonika. Koliko je pročišćenje destilacijom bilo uspešno može se proveriti testom provodljivosti vode. Zahtevana čistoća zavisi od geometrijskih osobina ćelija, materijala od kojeg su napravljene electrode, kao i od primenjenog napona. Za sistem koji se koristi na IRB zahtevana

provodljivost destilovanog uzorka mora biti manja od 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ukoliko bi se dobilo da je provodljivost veća od 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, uzorak bi se morao ponovo destilovati.

Osnovni deo sistema za elektrolizu na IRB sastoji se od 20 ćelija zapremine 500 ml koje su postavljene u rashladni sistem (Slika 4.3) koji održava ćelije na temperaturi od 2–5°C čime se sprečava gubitak tritiranih molekula vode evaporacijom tokom elektrolize. Anode su napravljene od nerđajućeg čelika, a katode od mekog čelika čime se može dobiti visok faktor obogaćenja, visok faktor zadržavanja tricijuma i dobra reproducibilnost. Svaka ćelija je napunjena sa 500 ml prethodno destilovanog uzorka vode u koju je dodato 1,50–1,55 g Na_2O_2 kao elektrolit. Gas koji nastaje u svakoj ćeliji prolazi kroz stakleni balon napunjen silikonskim uljem u kojem se stvaraju mehurići kako bi se vizuelno proverio proces, a zatim se ventilacionim sistemom ispušta u atmosferu. U skladu sa pravilima praćenja kontrole kvaliteta merenja, svaki ciklus obogaćenja sadrži 15 nepoznatih uzoraka, 3 uzorka destilovane vode sa dodatom poznatom koncentracijom aktivnosti tricijuma koje se koriste da bi se pratile osnovne performanse procesa elektrolize i 2 uzorka koja ne sadrže tricijum (slepa proba, neaktivna voda), a nalaze se tu radi kontrole sistema. Pozicija 3 uzorka destilovane vode sa dodatom poznatom koncentracijom aktivnosti tricijuma i 2 slepe probe menja se tokom uzastopnih ciklusa tako da je posle 20 ciklusa svaka ćelija prekontrolisana. Proces elektrolitičkog obogaćenja uzoraka traje u proseku oko 8 dana i posle unapred definisanih 1420 Ah automatski se zaustavlja.

Svaki elektrolitički ciklus karakteriše odgovarajući faktor obogaćenja, E (često se u literaturi koristi simbol Z) kao i parametar obogaćenja, P . Faktor obogaćenja E predstavlja odnos između finalne i inicijalne koncentracije aktivnosti ^3H , A_f/A_i , a tricijumski parametar obogaćenja P ukazuje na moć zadržavanja originalnog sadržaja tricijuma tokom elektrolitičkog procesa. U idealnom slučaju, P će imati vrednost 1 (što označava da je inicijalna količina tricijuma u potpunosti zadržana, 100%). Ipak, u realnom slučaju, ukoliko je P vrednost iznad 0.9 to znači da sistem za elektrolitičko obogaćenje ima zadovoljavajuće performanse. Veza između faktora obogaćenja E i parametra obogaćenja P data je u sledećem izrazu:

$$E = \frac{A_f}{A_i} = \left(\frac{W_i}{W_f} \right)^P, \quad (4.4)$$

U relaciji (4.4) W_i i W_f su početna i krajnja masa uzorka. Vrednosti parametara E i P za svaku elektrolizu mogu se izračunati korišćenjem početne i krajnje mase vode u ćelijama, kao i odbrojima koji se dobiju prilikom merenja uzoraka poznatih aktivnosti pre i posle obogaćenja.

Srednja vrednost faktora obogaćenja za tri različita uzorka poznatih aktivnosti, \bar{E}_{spike} , može se izračunati prema formuli:

$$\bar{E}_{\text{spike}} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{N_{\text{spike}, j}}{N_{\text{spike}, \text{BE}}} \right), \quad (4.5)$$

U formuli (4.5), $N_{\text{spike, BE}}$ predstavlja ukupan odbroj (*net*) uzorka poznate aktivnosti pre obogaćenja, a $N_{\text{spike, j}}$ je ukupan odbroj uzorka poznate aktivnosti j ($j=1,2,3$) posle obogaćenja.

Parametar obogaćenja P računa se kao:

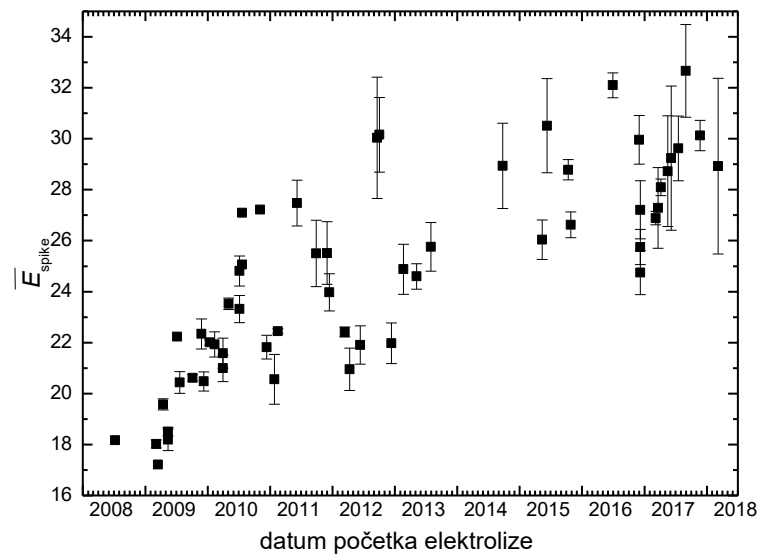
$$P = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 \left((W_{i, \text{spike}} - W_{f, \text{spike}}) \cdot \ln \bar{E}_{\text{spike}} / \left(\ln \left(\frac{W_{i, \text{spike}}}{W_{f, \text{spike}} \right)_j \cdot \frac{Q}{2,975} \right) \right), \quad (4.6)$$

gde su $W_{i, \text{spike}}$ i $W_{f, \text{spike}}$ početna i krajnja masa uzorka poznatih aktivnosti j ($j = 1,2,3$), Q je broj Ah prilikom elektrolize, a konstanta 2,975 je Faradayeva konstanta [Ah/g].

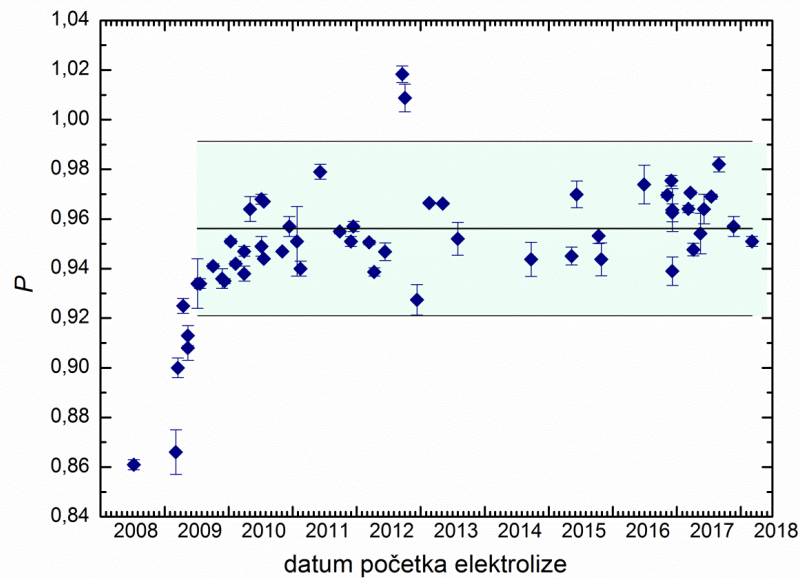
Vrednost faktora obogaćenja za svaki pojedinačni uzorak, E_{uzorak} , može se izračunati prema relaciji:

$$E_{\text{uzorak}} = \exp \left(\frac{Q}{2,975} \cdot P \cdot \frac{\ln(W_{i, \text{uzorak}}/W_{f, \text{uzorak}})}{W_{i, \text{uzorak}} - W_{f, \text{uzorak}}} \right), \quad (4.7)$$

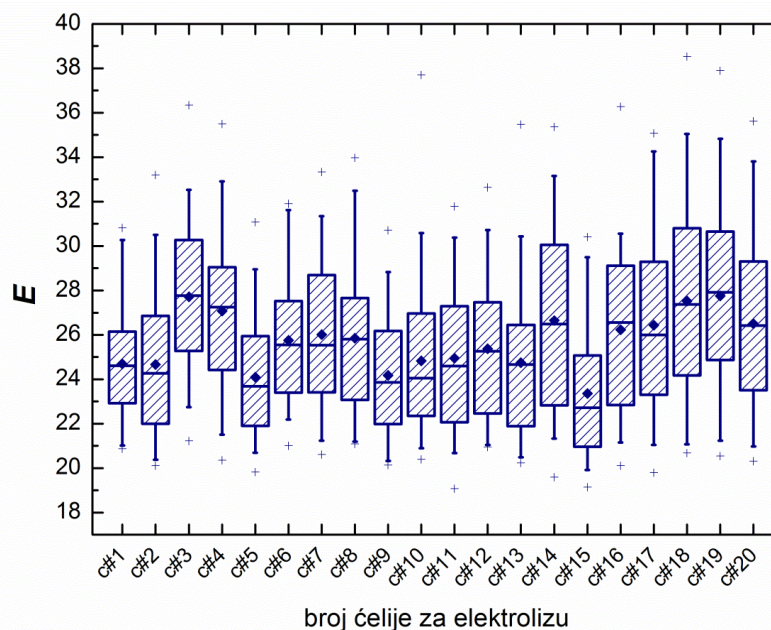
Masa uzorka vode koja se koristi u prethodnim relacijama određuje se gravimetrijski merenjem mase praznih ćelija i ćelija napunjenih vodom pre i posle elektrolize. Kontrola kvaliteta elektrolitičkog sistema podrazumeva konstantan monitoring vrednosti E i P . Srednja vrednost faktora obogaćenja \bar{E}_{spike} (datog relacijom 4.5) kao i parametar obogaćenja P elektrolitičkog sistema na IRB prikazani su na slikama 4.4 i 4.5, respektivno. Sa slike se vidi povećanje vrednosti P tokom prvih 6 ciklusa što se može objasniti konsolidacijom gvožđa/mekog čelika u elektrolitičkim ćelijama. Naime, katodne površine moraju biti u stanju visoke katalitičke efikasnosti, a to se može postići jednostavnim pokretanjem prvih nekoliko ciklusa procesa. Posle stabilizacija sistema, prosečna vrednost faktora obogaćenja za elektrolitički sistem u IRB iznosi $\bar{E}_{\text{spike, IRB}} = 25 \pm 3$, a kreće se u opsegu od 20,4 do 32. Srednja vrednost parametra obogaćenja za isti set elektroliza iznosi $P_{\text{IRB}} = 0,953 \pm 0,013$, sa vrednostima u opsegu od 0,927 do 0,979 (osenčeni deo na Slici 4.5).



Slika 4.4 Prosečna vrednost faktora obogaćenja, \bar{E}_{spike} (relacija 4.5) za 53 elektrolitičkih ciklusa na sistemu IRB, za period 2008–2018.



Slika 4.5 Parametar obogaćenja P (prema relaciji 4.6) za 53 elektrolitičkih ciklusa na sistemu u IRB, za period 2008. do 2018. godine. Osenčeni deo označava P vrednosti u opsegu 0,942–0,990 (± 2 standardne devijacije oko srednje vrednosti), srednja vrednost je 0,956.

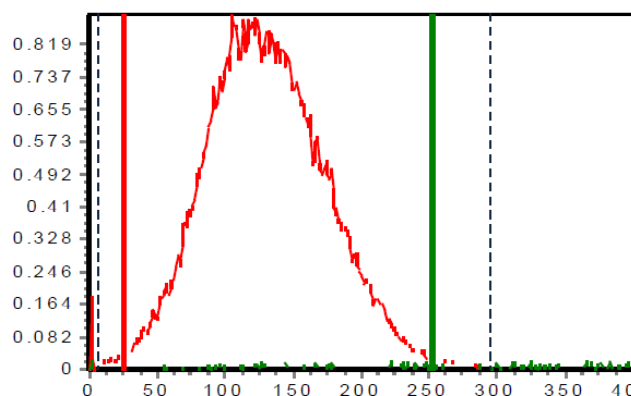


Slika 4.6 Faktor obogaćenja E (prema relaciji 4.7) za svaku individualnu ćeliju elektrolitičkog sistema na IRB tokom elektrolitičkih ciklusa posle stabilizacije. Pravougaonik označava uobičajenu distribuciju E vrednosti u svakoj od ćelija: linija u sredini pravougaonika je medijana, a 25% i 75% u osenčenom delu su minimalna i maksimalna vrednost (simbol +), i srednja vrednost (simbol ◆).

Za svaki uzorak u svakom elektrolitičkom ciklusu, mora se izračunati odgovarajući faktor obogaćenja (prema relaciji 4.7). Ovaj faktor obogaćenja uzorka može varirati između različitih ćelija u toku jednog elektrolitičkog ciklusa, kao i u pojedinim ćelijama tokom uzastopnih elektrolitičkih ciklusa, što je u slučaju IRB elektrolitičkog sistema prikazano na Slici 4.6.

Obogaćeni uzorci su posle elektrolize ponekad obojeni usled potrošnje katodnog materijala i moraju se ponovo destilovati. U svaki uzorak dodaje se količina od 6–8 g PbCl_2 neposredno pre sekundarne destilacije.

Kada se dobije destilovana, obogaćena voda, uzorci se mogu meriti LSC tehnikom. Priprema uzorka za samo merenje praktično je ista u svim metodama pripreme, 8 ml uzorka vode se meša sa 12 ml scintilacionog koktela (kao scintilacioni koktel sa najboljim performansama pokazao se Ultima Gold LLT, kao i OptiPhase HiSafe 3) u polietilenskim bočicama zapremine 20 ml. Svaki ciklus merenja sastoji se od 20 obogaćenih uzoraka (mere se 3 vode sa dodatim poznatim aktivnostima tricijuma, 2 slepe probe i 15 nepoznatih uzoraka) i 4 neobogaćena uzorka (2 slepe probe, 1 voda sa dodatim poznatim aktivnostima tricijuma i referentni uzorak poznate koncentracije aktivnosti korišćen kao kalibracioni uzorak). Optimizacijom mernih uslova na LSC detektoru Quantulus 1220 na IRB, podešen je interval između 25. i 253. kanala kao oblast koja se ispituje (*Region of Interest*, ROI) (oblast u kojoj se nalazi pik tricijuma), Slika 4.7. Ovaj region uključuje 92% spektra tricijuma i 82% spektra pozadinskog zračenja, što daje efikasnost od 23,6%.



Slika 4.7 Spektar elektrolitički obogaćenog uzorka: crvena linija – donja granica na kanalu 25, zelena linija – gornja granica na kanalu 253, isprekidane linije – granica celog pika.

Ukoliko su standard i uzorak pripremljeni na isti način, i ukoliko se oba mere pod istim uslovima, onda je efikasnost merenja ista za sve uzorke. Koncentracija aktivnosti tricijuma u analiziranom uzorku može se izračunati prema formuli:

$$A_{\text{sample}} = \frac{N_{\text{sample}} A_{\text{standard}}}{N_{\text{standard}} E_{\text{sample}}} D, \quad (4.8)$$

gde su N_{sample} i N_{standard} ukupni odbroji (obično u min^{-1}) uzorka i standarda, respektivno. A_{standard} je koncentracija aktivnosti tricijuma u standardu koji je korišćen, E_{sample} je faktor obogaćenja uzorka, izračunat prema relaciji 4.8, a D je faktor koji u obzir uzima radioaktivni raspad tricijuma u samom uzorku od datuma uzorkovanja do momenta merenja.

Proces elektrolitičkog obogaćenja vode tricijumom izuzetno je složena procedura, iako osnovni principi izgledaju prilično jednostavno. Analitički zahtevi postaju sve složeniji s obzirom na to da se koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferskim padavinama i podzemnim vodama smanjuje. Samim tim, sve laboratorije koje se bave merenjem tricijuma treba konstantno da usavršavaju proces pripreme kako bi dostigle bolje performanse sistema, veći stepen bezbednosti i bolju zaštitu od potencijalne kroskontaminacije tricijumom prilikom pripreme uzoraka. S obzirom na to da se prilikom pripreme uzorka obogaćenjem tricijuma proizvedu velike količine izuzetno eksplozivne smeše gasova vodonik/kiseonik, moraju se preduzeti posebne mere opreza i bezbednosti, poput automatskog zaustavljanja elektrolize posle unapred definisanog broja amper-sati, kontrole temperature sistema za hlađenje i automatskog zaustavljanja pri značajnom povećanju ili smanjenju temperature, zaustavljanja u slučaju da sistem za hlađenje prestane sa radom, kontrole protoka gasova, efikasnog ventilacionog sistema. Uz adekvatnu kontrolu kvaliteta sistema, što podrazumeva i praćenje vrednosti E i P , kao i praćenje individualnih performansi svake od ćelija, uz posebnu pažnju da se izbegne kontaminacija ili tzv. efekat pamćenja (*memory effect*) ćelija, kao i učešćem u različitim međulaboratorijskim interkomparacijama, mogu se dobiti reproducibilni, tačni i precizni rezultati merenja koncentracije aktivnosti tricijuma i to izuzetno niskih nivoa.

4.2.2.2. Direktna metoda – destilacijom ispitivanog uzorka

Destilacija ispitivanog uzorka može se na neki način smatrati procesom obogaćenja tricijumom. U osnovi ovog procesa je to što je odnos atoma i molekula koji napuste površinu tečnosti indirektno proporcionalan kvadratnom korenu njihovih masa. Konstanta separacije za molekule HTO i H₂O je mala, pa se često koristi destilacija u više faza da bi se dobili zadovoljavajući rezultati. Sam proces destilacije je relativno jednostavan, a dostižne granice detekcije ukazuju na to da se priprema uzoraka vode na ovaj način može koristiti samo za uzorke voda oko nuklearnih elektrana, kao i za površinske vode. Za analizu podzemnih voda gde se očekuju znatno niže koncentracije aktivnosti tricijuma, neophodno je uzorak vode pripremiti elektrolitičkim obogaćenjem. Ukoliko se obogaćivanje uzorka želi postići destilacijom, potrebno je relativno dugo vreme, a dobija se loša reproducibilnost kao i relativno mali faktor obogaćenja. Zato se postupak destilacije uzorka vode najčešće koristi samo kao procedura pročišćenja uzorka vode, koja je posebno značajna ukoliko je uzorak obojen ili ukoliko na osnovu njegovog porekla pretpostavljamo da su u njemu rastvorene organske hemikalije ili neke druge supstance koje mogu ometati detekciju. Jedna od najčešće korišćenih metoda direktne pripreme uzoraka vode za merenje tricijuma uz prethodnu destilaciju je ASTM metoda ASTM International D 4107-08, 2016. U ovom poglavlju biće prikazan postupak implementacije ove metode ispitivanja u Laboratoriji za nuklearnu fiziku, Departmana za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu.

U 100 ml vode doda se 0,5 g NaOH i 0,1 g KMnO₄. Alkalni tretman primenjuje se kako bi se sprečilo da se drugi radionuklidi koji su potencijalno prisutni u vodi (radioaktivni jod, ugljenika) destiluju zajedno sa tricijumom. Tretman permanganatom primenjuje se da bi oksidirali svi organski molekuli koji bi mogli izazvati prigušenje u samom uzorku prilikom merenja. Srednja frakcija destilata sakuplja se za analizu tricijuma, a ostale frakcije destilata se odbacuju jer je veća verovatnoća da mogu sadržati materijale koji bi mogli da proizvedu različite interferencije prilikom merenja. Prikupljeni destilat se dobro promeša, a količina od maksimalno 10 ml meša se sa LS koktelom. Nakon što je ovako pripremljeni uzorak odstajao u mraku određeno vreme, uzorak se meri LSC sistemom merenjem aktivnosti beta čestica koje emituje tricijum.

Da bi se izvršila kalibracija LS detektora, moraju se pripremiti sledeći uzorci:

- RWTS (rastvor standarda tricijuma u neaktivnoj vodi, *Raw Water Tritium Solution*) – rastvor standarda tricijuma se doda u uzorak neaktivne vode (voda koja ne sadrži tricijum) koja prethodno nije destilovana;
- DRW (destilovana neaktivna voda, *Distilled Raw Water*) – uzorak destilovane neaktivne vode koja služi za merenje fonskog spektra;
- DWTS (destilovana voda sa standardom tricijuma, *Distilled Water Tritium Standard*) – neaktivna voda se najpre destiluje pa se u nju doda rastvor standarda tricijuma tako da koncentracija aktivnosti tricijuma bude ista kao u RWTS uzorku;
- DRWTS (destilovana neaktivna voda sa standardom tricijuma, *Distilled Raw Water Tritium Standard*): – u RWTS doda se NaOH i KMnO₄ i potom

destiluje (prvih 10 ml destilata se odbacuje, a čuva se samo srednja frakcija destilata od 50 ml).

Sva tri rastvora DRWTS, DWTS i DRW pripreme se, pomešaju sa LS koktelom u polietilenskoj (PE) bočici za merenje, ostave da stoje u mraku, i potom se mere na tečnom scintilacionom detektoru. Odbroji koji se dobijaju su redom: R_{DRWTS} [s^{-1}], R_{DWTS} [s^{-1}] i R_{DRW} [s^{-1}]. Efikasnost detekcije može se izračunati prema formuli:

$$\varepsilon = \frac{R_{DWTS} - R_{DRW}}{A_{DWTS}}, \quad (4.9)$$

gde je A_{DWTS} [Bq] aktivnost DWTS. Faktor oporavka (*recovery factor*, F) računa se prema formuli:

$$F = \frac{R_{DRWTS} - R_{DRW}}{\varepsilon A_{RWTS}}, \quad (4.10)$$

gde je A_{RWTS} [Bq] koncentracija aktivnosti RWTS-a. Koncentracija aktivnosti tricijuma, A [$Bq\ l^{-1}$], analiziranog uzorka vode može se izračunati po formuli:

$$A = \frac{R_S - R_{DRW}}{\varepsilon F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.11)$$

gde je R_S [s^{-1}] odbroj uzorka, V [l] zapremina uzorka, λ [d^{-1}] = $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ konstanta raspada, za tricijum je $t_{1/2} = 4500$ d – period poluraspada tricijuma, t [d] vreme koje protekne između uzorkovanja i merenja.

Kritična koncentracija aktivnosti, L_C [$Bq\ l^{-1}$], računa se prema formuli:

$$L_C = \frac{1,65 \sqrt{R_{DRW} t_S \left(1 + \frac{t_S}{t_{DRW}} \right)}}{\varepsilon t_S F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.12)$$

gde su t_S [s] i t_{DRW} [s] vreme merenja ispitivanog i neaktivnog uzorka. Izmerena koncentracija aktivnosti tricijuma u analiziranom uzorku, može se uporediti sa L_C kako bi se odredilo da li je tricijum zaista prisutan u uzorku.

Minimalna detektibilna aktivnost, MDA [$Bq\ l^{-1}$] računa se prema formuli:

$$MDA = \frac{2,71 + 3,29 \sqrt{R_{DRW} t_S \left(1 + \frac{t_S}{t_{DRW}} \right)}}{\varepsilon t_S F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.13)$$

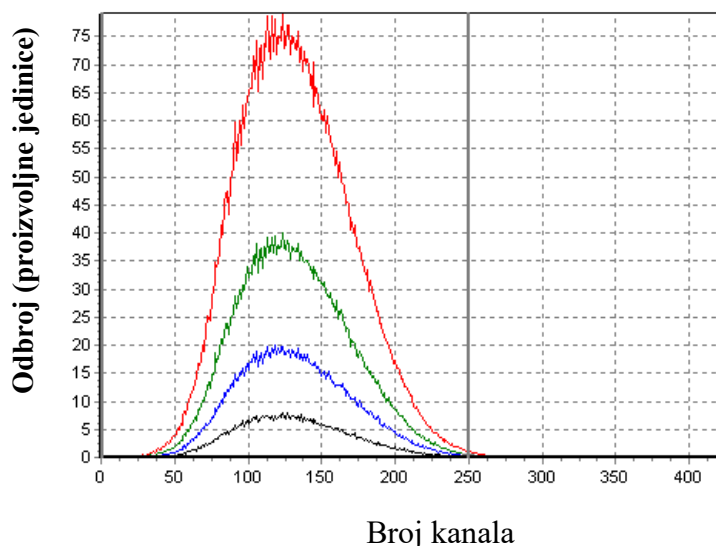
FOM parametar se koristi za evaluaciju performansi metode:

$$FOM[s] = \frac{\varepsilon^2}{R_{DRW} [s^{-1}]}, \quad (4.14)$$

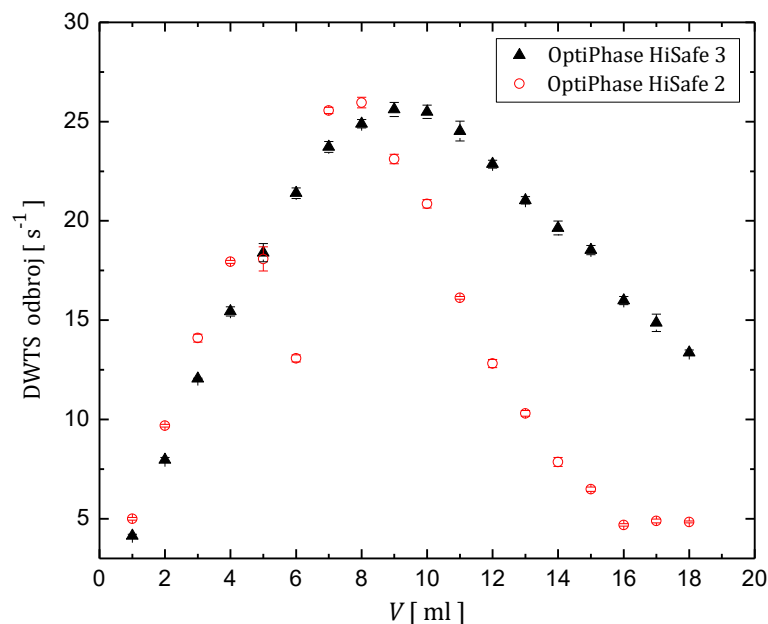
Za merenje tricijuma najbolje su se pokazale polietilenske merne bočice od 20 ml, zato što imaju najniži nivo pozadinskog zračenja. Spektri koji se dobijaju na LS detektoru Quantulus prikazani su na Slici 4.8. Tricijumski prozor postavljen je u opsegu od 1-250 kanala. Za merenja na Quantulusu najčešće se koristi unapred definisana konfiguracija MCA

(višekanalnog analizatora) u WinQ softveru. Ova konfiguracija eliminiše šum između fotomultiplikatorskih cevi, kao i koincidentne signale iz zaštite i iz uzorka.

Za optimizaciju metode neophodno je ispitati, između ostalog, i različite odnose uzorak – scintilacioni koktel, kako bi se dobila što je moguće veća efikasnost detekcije. Na Slici 4.9 prikazano je ovo podešavanje na primeru DWTS uzorka. DWTS je pomešan u različitim odnosima sa scintilacionim koktelom kako bi se dobila ukupna zapremina od 20 ml u mernoj bočici. U konkretnom primeru, ako se koristi scintilacioni koktel OptiPhase HiSafe 3 (proizvođač Perkin Elmer) dobija se da je optimalan odnos uzorak : koktel – 9 :11, a za scintilacioni koktel OptiPhase HiSafe 2 ovaj odnos je 8 : 12. Ipak, s obzirom na to da uzorci iz životne sredine vrlo često mogu da dovedu do fazne separacije, najčešće korišćen odnos uzorak : koktel je 8 : 12. Generalno, smanjenje zapremine koktela povećava efikasnost detekcije ali i nivo pozadinskog zračenja (s obzirom na to da se povećava broj kosmičkih interakcija u koktelu), čime dolazi do umanjenja *FOM* parametra.



Slika 4.8 Niskoenergetski beta region, 1–250 kanala: spektri sa različitom koncentracijom aktivnosti tricijuma (prikaz iz softvera EasyView).



Slika 4.9 Zavisnost odbroja od različitih zapremina DWTS uzorka (uz očuvanje ukupne zapremine uzorak + scintilacioni koktel od 20 ml), destilaciona metoda za analizu ^3H .

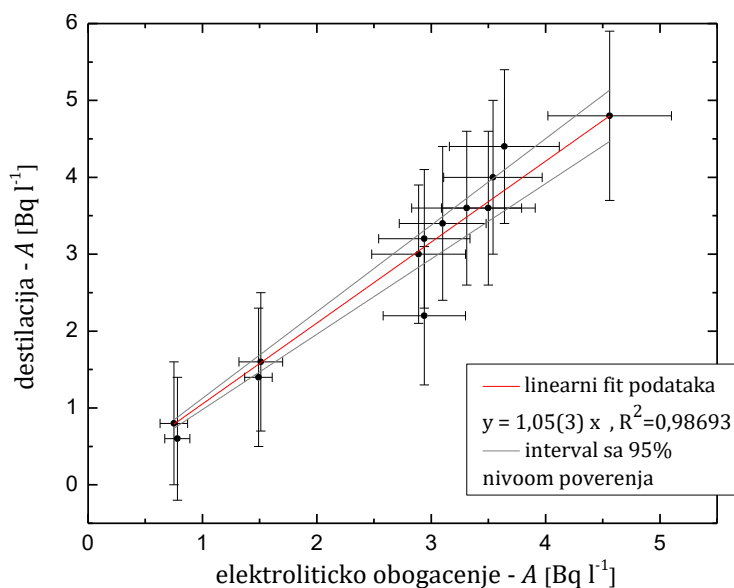
Maksimalna vrednost efikasnosti detekcije pri merenju tricijuma LSC metodom može biti između 50 i 60%. Merni parametri za dva scintilaciona koktela (OptiPhase HiSafe 3 i Ultima Gold LLT) prikazani su u Tabeli 4.5. Ultima Gold LLT je scintilacioni koktel pogodan za merenje niskih aktivnosti tricijuma. Pokazalo se da uzorci koji se pripreme sa ovim scintilacionim koktelom imaju bolju efikasnost detekcije i niži detekcioni limit. Iz dobijenih MDA vrednosti može se zaključiti da priprema uzoraka vode destilacijom daje zadovoljavajuće rezultate kada se mere uzorci vode za piće ili površinske vode u cilju monitoringa koncentracije aktivnosti tricijuma u njima, kao i za dozimetrijski proračun izloženosti stanovništva. Sa druge strane, ukoliko je potrebno meriti koncentraciju aktivnosti tricijuma u cilju korišćenja ovih podataka u hidrogeološkim istraživanjima neophodno je meriti i značajno niže koncentracije aktivnosti od *MDA* vrednosti, dobijenih za destilaciju, pa je tada neophodno uraditi elektrolitičko obogaćenje kao metodu pripreme uzorka pre merenja.

Bez obzira na to koji se radioizotop meri LSC metodom, izbor scintilacionog koktela vrši se prema sledećim pravilima: treba da budu dobro izbalansirane performanse koktela, laboratorijske potrebe, kao i dodatni uslovi skladištenja/rukovanja koktelom, cena koktela kao i otpad koji on stvara. Upravo iz tog razloga, ne postoji scintilacioni koktel za koji se može reći da je pogodan za merenje svih radioizotopa. Konkretno, u slučaju tricijuma i za dva pomenuta testirana scintilaciona koktela, UltimaGold LLT ima bolju otpornost na prigušenja u odnosu na OptiPhase HiSafe 3, posebno kada su u pitanju viši nivoi prigušenja ($\text{SQP}(E) < 600$). Ultima Gold LLT pokazao se kao izuzetno dobar scintilacioni koktel za merenje niskoaktivnih uzoraka, ima minimalni nivo pozadinskog zračenja i obezbeđuje dobro razdvajanje alfa događaja od beta događaja što je posebno značajno kada se mere uzorci iz životne sredine.

Tabela 4.5 Poređenje performansi dva scintilaciona koktela koja se koriste za merenje tricijuma u vodi (priprema uzoraka metodom destilacije, PE bočice, 8 : 12 uzorak : koktel odnos).

Scintilacioni koktel	Neaktivna voda [s^{-1}]	Efikasnost [%]	FOM	MDA [$Bq\ l^{-1}$] ($t_{DRW} = 600$ min)
OptiPhase HiSafe 3	0,025	30,5 (6)	1,0016	1,7
UltimaGold LLT	0,023	35,8 (7)	0,9891	1,4

U cilju validacije metoda često se rade međulaboratorijska poređenja rezultata merenja istih uzoraka, uz različite metode pripreme uzoraka. Rezultati jednog takvog međulaboratorijskog poređenja dve različite metode pripreme uzoraka (elektrolitičkog obogaćenja i direktne metode destilacijom) prikazani su na Slici 4.10. Dobijeni korelacioni koeficijent je 1,05(3) čime je potvrđeno dobro slaganje rezultata što, dalje, dokazuje da obe metode odlikuju dobre performanse i visoka tačnost. Ipak, merenja uzoraka pripremljenih ASTM metodom imaju veću mernu nesigurnost, što označava da su manje precizna u poređenju sa uzorcima pripremljenim elektrolitičkim obogaćenjem.



Slika 4.10 Poređenje rezultata dobijenih merenjem uzoraka vode, pripremljenih elektrolitičkim obogaćenjem (x-osa) i destilacijom (y-osa).

4.2.2.3. Direktna metoda – bez destilacije

Postoji i direktna metoda za pripremu uzoraka za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma LSC tehnikom, bez prethodne destilacije uzorka uz specijalno podešavanje samog instrumenta (Quantulusa). U okviru ove metode scintilacioni koktel direktno se meša sa uzorkom vode. Razvoj ove metode i uključivanje u laboratorijsku praksu podrazumevali su detaljno istraživanje različitih parametara koji mogu uticati na dobijeni rezultat merenja

(uticaj izbora merne bočice, izbor scintilacionog koktela, podešavanje optimalnog odnosa uzorak : koktel).

Prilikom merenja ovako pripremljenih uzoraka MCA konfiguracija na LSC detektoru podešava se ručno (za razliku od metode opisane u delu 4.2.2.2. koja je koristila definisanu konfiguraciju od strane proizvođača), pre svega zato što ova metoda pripreme zahteva da se prilikom merenja kontroliše odbroj hemiluminescencije, r_q . PSA podešavanje vrši se izborom optimalne vrednosti koja obezbeđuje precizno razdvajanje alfa spektra od beta spektra sa najmanjim mogućim preklapanjem alfi u beta prozoru i beta u alfa prozoru. Optimalni PSA parametar može se odrediti pomoću dva radioizotopa, jednog alfa emitera (na primer, ^{241}Am) i jednog beta emitera (na primer, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). S obzirom na to da PSA vrednost zavisi od hemijskog sastava scintilacionog koktela, neophodno je za svaki pojedinačni scintilacioni koktel koji se koristi odrediti PSA vrednost. Tricijum spektri izgledaju identično onim prikazanim na Slici 4.8.

Efikasnost detekcije određuje se merenjem aktivnih uzoraka, destilovane vode sa dodatim rastvorom standarda tricijuma poznate aktivnosti. Računa se prema sledećoj formuli:

$$\varepsilon = \frac{s}{V A_S}, \quad (4.15)$$

gde je s [s^{-1}] odbroj pripremljenog standarda ^3H , A_S [Bq l^{-1}] koncentracija aktivnosti standarda, a V [l] zapremina. Koncentracija aktivnosti bilo kojeg uzorka može se izračunati prema formuli:

$$A = \frac{r - (b + r_q)}{\varepsilon V}, \quad (4.16)$$

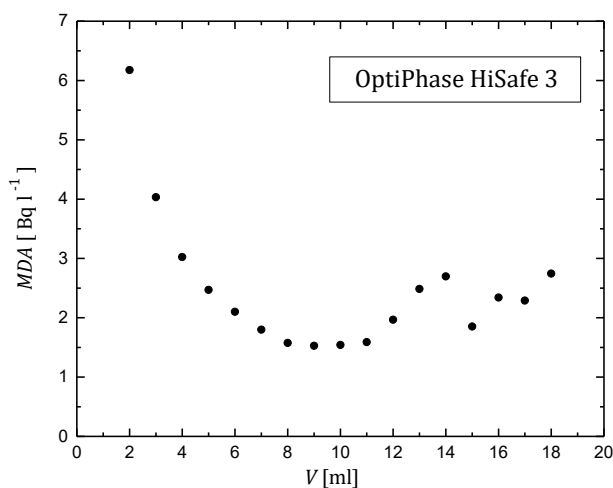
gde su r [s^{-1}], b [s^{-1}] i r_q [s^{-1}] redom odbroji ispitivanog i neaktivnog uzorka, i hemiluminescentnog spektra u kanalima 1–250. Odbroj hemiluminescencije može imati značajan uticaj najčešće kada se mere uzorci viših aktivnosti.

Granica detekcije uglavnom zavisi od vremena merenja, konkretno vremena merenja neaktivno uzorka, odnosno neaktivnog uzorka, t [s] i računa se prema *Currie* formuli:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{b \cdot t}}{\varepsilon V t}, \quad (4.17)$$

Kada se koristi direktna metoda, onda uzorci ne podležu nikakvom tretmanu pre samog merenja, a izuzetno je važno adekvatno podesiti parameter samog merenja. Jedino što se radi pre samog merenja jeste to da se određena zapremina uzorka vode pomeša sa scintilacionim koktelom, zato je izuzetno značajno odrediti optimalni odnos uzorak : scintilacioni koktel. To je posebno značajno i zbog činjenice da odbroj koji se dobija za mrtvu vodu (neaktivni uzorak) značajno zavisi od zapremine scintilacionog koktela koji se koristi. Takođe, ukoliko se koristi veća zapremina scintilacionog koktela, dolazi do efikasnije interakcije sa kosmičkim zracima, kao i do povećanja količine organskih fosfata iz scintilacionog koktela koji u sebi mogu sadržati uranijum u tragovima. Na Slici 4.11 prikazani su rezultati ispitivanja optimalnog odnosa uzorak : scintilacioni koktel. Kao što se

može videti, najniža *MDA* vrednost od $1,55 \text{ Bq l}^{-1}$ dobija se pri odnosu uzorak : scintilacioni koktel od 9:11, što odgovara i maksimalnom kapacitetu koktela za destilovanu vodu¹⁷. Isti zaključak je dobijen i prilikom testiranja direktne metode sa destilacijom, što je prikazano na Slici 4.9. Optimalni odnos od 8 :12 koristi se, međutim, i ovde da bi se izbegla fazna separacija i heterogenost u smeši uzorak – scintilator. Konkretno, za scintilacione koktele Ultima Gold LLT i OptiPhase HiSafe 3 (koji se najčešće i koriste pri merenju koncentracije aktivnosti tricijuma) poznato je da im se smanjuju performace i efikasnost ukoliko količina uzorka u odnosu na koktela prelazi 50%.



Slika 4.11 *MDA* kriva sa različitim zapreminama uzorka (ukupna zapremina uzorak + OptiPhase HiSafe 3 scintilacioni koktel iznosi 20 ml u polietilenskim bočicama).

Istraživanja su pokazala da se odbroj neaktivnog uzorka, ako se koriste iste bočice i ako u samom uzorku nisu prisutni neki drugi agensi koji bi doveli do prigušenja, ne razlikuje značajno ukoliko se priprema sa različitim scintilacionim koktelima. U Tabeli 4.5 prikazani su rezultati testiranja upotrebe različitih bočica (staklene i polietilenske), kao i različitih scintilacionih koktela sa naznakom koliko ovaj izbor utiče na odbroj mrtve vode, SQP(E) parameter, efikasnost detekcije, kao i na parametre *FOM* i *MDA*.

¹⁷ Ova karakteristika je definisana od strane proizvođača za svaki scintilacioni koktel.

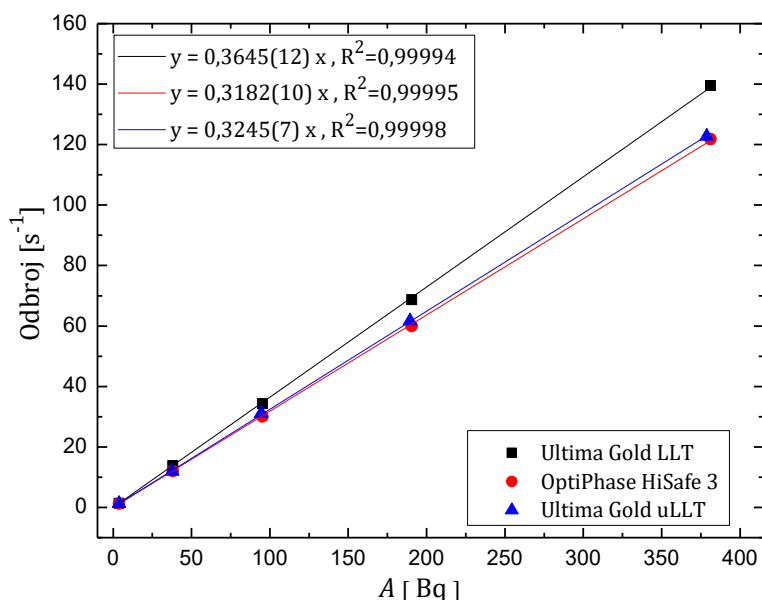
Tabela 4.5 Testiranje različitih parametara koji mogu uticati na merenje koncentracije aktivnosti tricijuma direktnom LSC metodom (8 : 12 – uzorak : scintilacioni koktel).

Tip bočice	Scintilacioni koktel	Neaktivna voda [s^{-1}]	SQP(E) Neaktivne vode	Efikasnost detekcije [%]	FOM [s]	MDA [$Bq\ l^{-1}$] ($t = 600$ min)
PE bočice: Low-Diffusion Polyethylene Vials - 20ml Anti-Static	Ultima Gold uLLT	0,022	783,0	32,45 (7)	4,79	1,43
	Ultima Gold LLT	0,023	793,2	36,45 (15)	5,78	1,30
	OptiPhase HiSafe 2	0,024	800,3	35,1 (5)	5,13	1,38
	OptiPhase HiSafe 3	0,024	774,3	31,82 (12)	4,22	1,53
Staklene bočice: High Performance Glass Vial - 20ml	Ultima Gold uLLT	0,153	787,5	31,72 (10)	0,66	3,81
	Ultima Gold LLT	0,190	792,8	31,27 (10)	0,51	4,30
	OptiPhase HiSafe 2	0,201	792,4	36,4 (6)	0,66	3,80
	OptiPhase HiSafe 3	0,200	772,5	30,8 (6)	0,47	4,48

Kao što se može videti iz Tabele 4.5, za evaluaciju svih performansi scintilacionog koktela, mora se uzeti u obzir više faktora: kompatibilnost vode i scintilacionog koktela, kao i maksimalna zapremina uzorka u odnosu na zapreminu scintilacionog koktela, efikasnost detekcije, FOM parameter, stabilnost uzorka i samog merenja tokom određenog perioda, kao i procena da li i u kolikoj meri dolazi do prigušenja. S obzirom na to da PE bočice daju niži odbroj pozadinskog zračenja, one se smatraju pogodnijim za merenje tricijuma u vodi (to važi i za dve, prethodno opisane, metode). Staklene bočice daju veći odbroj u niskoenergetskom prozoru, najverovatnije zbog prisustva ^{40}K , a takođe se i pik koji potiče od emisije X-zraka iz Ar, koji je direktan produkt raspada ^{40}K , može videti u spektru pozadinskog zračenja kada se meri u staklenim bočicama. Na osnovu dobijenih rezultata, prikazanih u Tabeli 4.5, može se zaključiti da veća vrednost FOM daje najnižu vrednost za MDA za vreme merenja od 600 minuta za PE bočice i scintilacioni koktel Ultima Gold LLT (obeležene ćelije u Tabeli 4.5). Scintilacioni koktel OptiPhase HiSafe 2 dovodi do zamućenja kada se pomeša sa uzorkom vode, a razlog za to leži u hemijskom sastavu ovog scintilacionog koktela. Ovaj scintilacioni koktel nije pogodan za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma u uzorcima vode. OptiPhase HiSafe 3 daje zadovoljavajuće rezultate, ali je ipak Ultima Gold LLT najpogodniji za upotrebu, kako je i deklarirano od strane proizvođača; njegova posebno značajna karakteristika je to što pokazuje dobre performanse poput stabilnosti u toku dužeg perioda i temperaturne stabilnosti što je izuzetno značajno kada je potrebno uzorke čuvati i meriti posle određenog vremena.

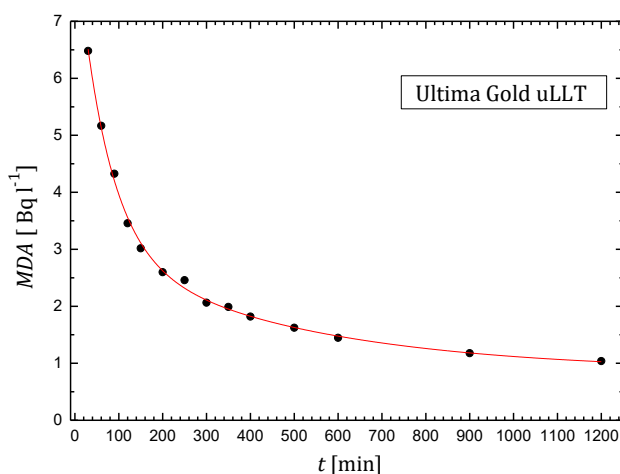
Kalibracija tečnog scintilacionog detektora za direktno merenje koncentracije aktivnosti tricijuma urađena je pomoću seta pripremljenih uzoraka destilovane vode sa

dodatkom tečnog standarda tricijuma u različitim koncentracijama aktivnosti u zapreminskom odnosu uzorak : scintilacioni koktel od 8 : 12. Efikasnost detekcije, prikazana u Tabeli 4.5, računata je kao nagib krive prikazane na Slici 4.12 za svaki scintilacioni koktel pojedinačno.



Slika 4.12 Primer kalibracije različitim scintilacionim koktelima za direktno LSC merenje tricijuma (PE bočice od 20 ml, 8 : 12 ml odnos uzorak : koktel).

Na Slici 4.13 prikazano je ponašanje *MDA* vrednosti (računate prema formuli XX) u funkciji od vremena merenja za scintilacioni koktel Ultima Gold uLLT. Duža merenja daju bolju statistiku brojanja i samim tim moguće je dobiti niže *MDA* vrednosti.



Slika 4.13 Zavisnost minimalne detektabilne aktivnosti od vremena merenja za odnos zapremina 8 : 12 uzorak : koktel u PE bočicama. Dobijena kalibraciona kriva ima oblik:

$$y = 0,86(21) + 5,5(4) \exp\left[-\frac{x}{69(9)}\right] + 2,2(4) \exp\left[-\frac{x}{465(185)}\right]; R^2 = 0,9973$$

Ukoliko je ukupan odbroj razlika između izmerenog odbroja r' i odbroja pozadinskog zračenja b , $r = r' - b$, kada je u uzorku prisutna niska aktivnost tricijuma onda je merna nesigurnost ukupnog odbroja σ_r , pa važi da je ($r' \approx b$); relacija koja se koristi je:

$$\left(\frac{\sigma_r}{r}\right)^2 = \left[r' \left(1 - \frac{b}{r'}\right)\right]^{-2} \frac{r' + b}{\Delta t} = \frac{1}{r'^2} \frac{r' + b}{\Delta t} \sum_{k=1} k \left(\frac{b}{r'}\right)^{k-1} \quad (4.18)$$

Ova relacija pokazuje da vreme merenja Δt mora biti podešeno u zavisnosti od zahtevanog nivoa tačnosti, $\frac{\sigma_r}{r}$, koji se treba dostići, a u direktnoj je vezi sa odbrojem r' . Kada se mere uzorci u kojima se očekuju niske koncentracije aktivnosti tricijuma, onda vreme merenja mora biti dugo. U Tabeli 4.6 kao primer prikazano je kako vreme merenja utiče na dobijeni rezultat merenja i mernu nesigurnost. Na osnovu prikazanih vrednosti može se zaključiti da ne postoji jasna razlika između rezultata dobijenih kraćim merenjem u više ciklusa (10 ciklusa po 30 minuta) i rezultata dobijenih merenjem u jednom dužem intervali vremena (300 minuta). Ukupno vreme merenja u oba slučaja je isto. Kod kraćih merenja u više ciklusa dobija se veća merna nesigurnost, ali ovakav način merenja je često koristan za ispitivanje performansi mernog sistema, kao i za potencijalno pronalaženje nekih neregularnosti ili fluktuacija u dobijenim odbrojima. Kada se koristi ponavljanje u više ciklusa, kao rezultat merenja uzima se srednja vrednost svih pojedinačnih kratkih merenja.

Tabela 4.6 Optimizacija vremena merenja tricijuma kod direktne LSC metode.

Referentna vrednost A [Bq l^{-1}]	A [Bq l^{-1}] 10 ciklusa po 30 min	A [Bq l^{-1}] 1 ciklus od 300 min
64.93	59 (4) *	59,5 (13) *
-	10,8 (26) *	12,7 (8) *
-	23,6 (18) *	23,4 (9) *
28.35	25,2 (28) **	25,6 (10) **
36.52	31,4 (23) **	31,1 (11) **

* Ultima Gold LLT

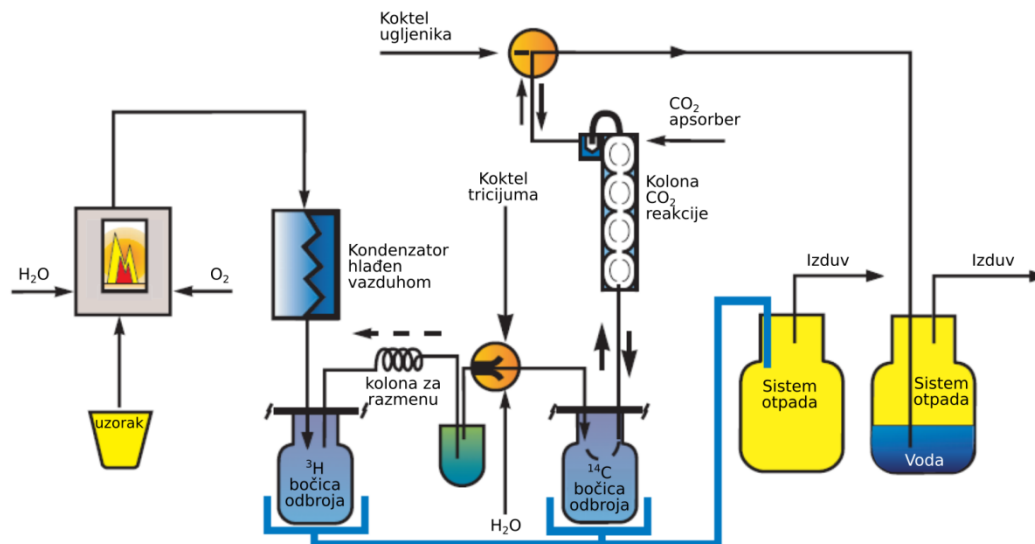
** OptiPhase HiSafe 3

Da bi se izbegli potencijalni uticaji hemilumescencije i fotolumescencije na snimljeni spektar tricijuma, pripremljeni uzorci ne treba meriti odmah posle pripreme, već ih treba ostaviti da stoje na tamnom mestu 2–3 sata, a tek potom meriti.

Direktna metoda (bez prethodne destilacije uzorka) daje zadovoljavajuće rezultate ukoliko u samom uzorku koji se meri nije prisutan još neki radioizotop, koji bi mogao da poveća vrednost odbroja. Ova metoda može se koristiti u rutinskim merenjima, posebno ukoliko se kontrolišu namerna ili slučajna ispuštanja tricijuma iz nuklearnih elektrana u površinske vode. Posebno je značajno imati brzu metodu u slučaju nuklearnog akcidenta gde bi se očekivalo brzo merenje kao prva procena radiokontaminacije.

4.2.2.4. Priprema uzoraka spaljivanjem automatskim uređajem Sample Oxidizer

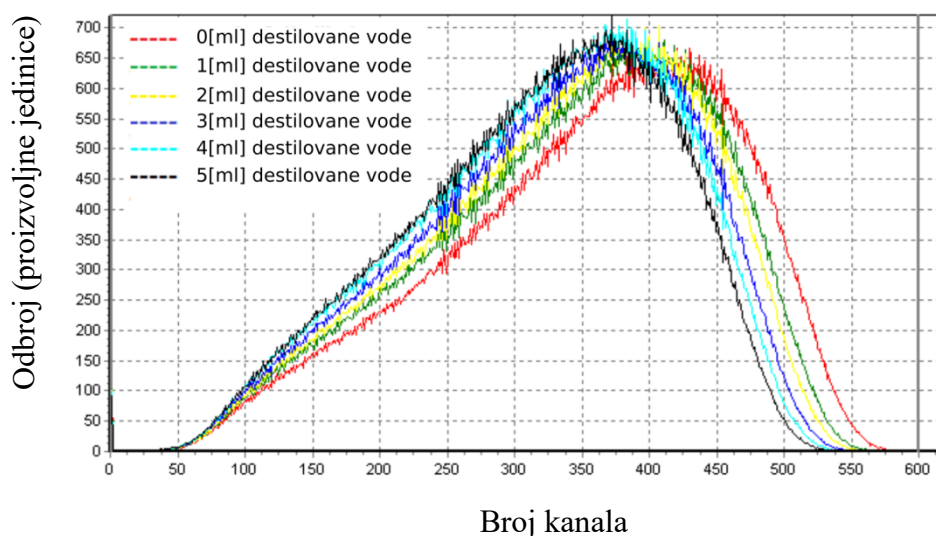
Postoji mogućnost pripreme uzoraka za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma LSC tehnikom, koja podrazumeva spaljivanje uzorka u atmosferi azota i kiseonika. U ovom poglavlju biće opisan postupak pripreme uzorka pomoću automatskog uređaja za spaljivanje Model 307 Perkin Elmer Sample Oxidizer (šematski prikaz dat na Slici 4.14). Ovaj uređaj je napravljen kao automatski uređaj u kojem se mogu spaljivanjem jednog uzorka automatski pripremiti 2 uzorka u mernim LSC bočicama, koji su pomešani sa scintilacionim koktelima i spremni za merenje koncentracije aktivnosti ^3H i ^{14}C LSC tehnikom. Tokom samog procesa spaljivanja, organski deo uzorka u atmosferi bogatoj kiseonikom prevede se u potpunosti u vodu (vodonik koji je prisutan u organskoj fazi oksidira do H_2O) i ugljen-dioksid (prisutan radiokarbon oksiduje u CO_2). Prema uputstvu proizvođača, osnovne prednosti metode pripreme koja uključuje spaljivanje uzorka su: brza priprema uzorka za merenje, mogućnost spaljivanja bilo kojeg uzorka koji sadrži vodonik i/ili ugljenik, potrebna je mala količina uzorka – maksimalno 1,5 g, odlična ponovljivost (>97%), nizak efekat memorisanja prethodne aktivnosti (<0,08%), izostanak zapreminskih gubitaka radioaktivnosti, izostanak interferencija izazvanih hemiluminescencijom i prigušenja boje u pripremljenim uzorcima. Ipak, ovim uređajem je izuzetno opasno rukovati i mora se konstanto držati pod kontrolom jer se radi u atmosferi kiseonika i azota. Takođe i scintilacioni kokteli koji se koriste izuzetno su toksični i agresivni, pa su u radu sa ovim automatskim uređajem neophodne specijalne mere opreza i osiguranja bezbednosti.



Slika 4.14 Šematski prikaz automatskog uređaja za spaljivanje uzoraka i pripremu uzorka za merenje koncentracije aktivnosti ^3H i ^{14}C .

Princip rada ovog uređaja sastoji se iz sledećih koraka: uzorak se postavi na mesto predviđeno za to – kalem od platine koji ima sposobnost da razvije visoke temperature, a zatim spali pri konstantnom protoku kiseonika, pri čemu se formira voda i ugljen-dioksid čime se vrši separacija uzoraka za merenje ^3H i za ^{14}C , kao što je i prikazano na Slici 4.14. Vreme spaljivanja podešava operater u zavisnosti od vrste uzorka i njegove mase. Što se tiče

linije kojom se dobija uzorak za merenje tricijuma, svi izotopi vodonika, uključujući i tricijum, oksidiraju do tritirane vode u vidu vodene pare. Vodena para se kondenzuje na ohlađenom kondenzoru, a tritirana voda sakuplja u mernu LSC bočicu. Voda koja se nije kondenzovala, sakuplja se u koloni za razmenu tricijuma. Kada je uzorak u potpunosti spaljen, vodena para se ubacuje u komoru za spaljivanje kao deo ciklusa što omogućava da se tritirana voda spere sa boce za spaljivanje i sa kondenzora u mernu bočicu. Na samom kraju ciklusa, voda sa kolone za razmenu direktno se spira u mernu bočicu, a automatski sistem u tu bočicu dodaje scintilacioni koktel Monophase S. Oksidacijom se eliminiše prigušenje boje, a smanjuje se i odbroj pozadinskog zračenja kao i varijacije u hemijskom prigušenju.



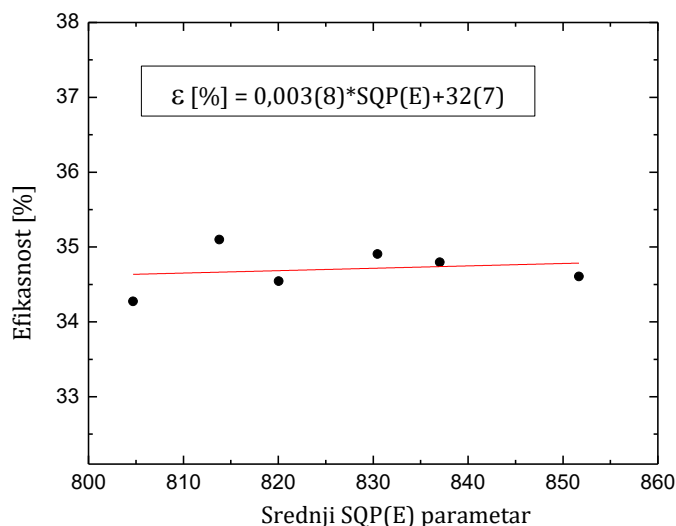
Slika 4.15 Spektri seta uzoraka pripremljenih sa istom koncentracijom aktivnosti tricijuma i različitom zapreminom destilovane vode koja je pomešana sa 13 ml scintilacionog koktela Monophase S (u programu EasyView).

Kriva korekcije prigušenja prikazana je na Slici 4.16, a dobijena je na sledeći način: 13 ml scintilacionog koktela Monophase S ubrizgano je u 7 PE bočica u okviru samog procesa Sample Oxidizera. Jedna od ovih 7 bočica proglašena je neaktivnim uzorkom i u nju nije dodata destilovana voda. Preostalih 6 bočica sa scintilacionim koktelom proglašene su kalibracionim uzorcima i u svaku od njih je dodata destilovana voda u zapreminama od 0 do 5 ml. Dodavanjem destilovane vode u scintilacioni koktel povećava se prigušenje koje će biti registrovano na tačnom scintilacionom detektoru. U svaku od ovih 6 kalibracionih bočica dodata je identična zapremina standarda tricijuma SPEC-CHECH sa referentnom aktivnošću od oko 2833 Bq. Sve bočice se zatvore i intenzivno promućkaju kako bi se osiguralo ravnomerno mešanje scintilacionog koktela i vode. Posle stabilizacije i adaptacije na tamnom mestu, svaki od 6 kalibracionih uzoraka meri se po 20 minuta u 3 ciklusa. Primer spektara je prikazan na Slici 4.15, a na osnovu pika tricijuma vidi se da se prozor može podesiti između kanala 1 i 600. Pri merenju se može koristiti MCA konfiguracija koja je predefinisana u programu WinQ. Za svaku bočicu koja se meri neophodno je meriti i neki parametar koji ukazuje na prigušenje, kod tačnog scintilacionog detektora, Quantulus, to je SQP(E)

parametar. Efikasnost detekcije treba izračunati za svaku kalibracionu bočicu kao odnos srednje vrednosti odbroja standarda (iz tri ciklusa) s [s^{-1}] i dodate poznate aktivnosti tricijum A_S [Bq]:

$$\varepsilon[\%] = \frac{s}{A_S} \cdot 100, \quad (4.19)$$

Grafik zavisnosti efikasnosti od SQP(E) parametra prikazan je na Slici 4.15. Grafik pokazuje da je u konkretnom slučaju efikasnost oko 35% za SQP(E) parametar u opsegu od 860 do 800.



Slika 4.16 Kriva korekcije prigušenja za određivanje koncentracije aktivnosti tricijuma pomoću Model 307 Sample Oxidizera (spaljen uzorak je pomešan sa 13 ml scintilacionog koktela Monophase S u PE bočicama).

Uzorci vode za merenje koncentracije ^3H takođe se pripremaju prema uputstvu: 0,8 ml vode stavi se u malu posudu za spaljivanje, doda se 0,4 ml supstance koja pomaže gorenje (Combustaid) i u toku samog procesa sistem automatski doda još 13 ml scintilacionog koktela Monophase S. Svi uzorci se pipremaju u PE bočicama. Koncentracija aktivnosti tricijuma A [Bq l^{-1}] računa se prema formuli:

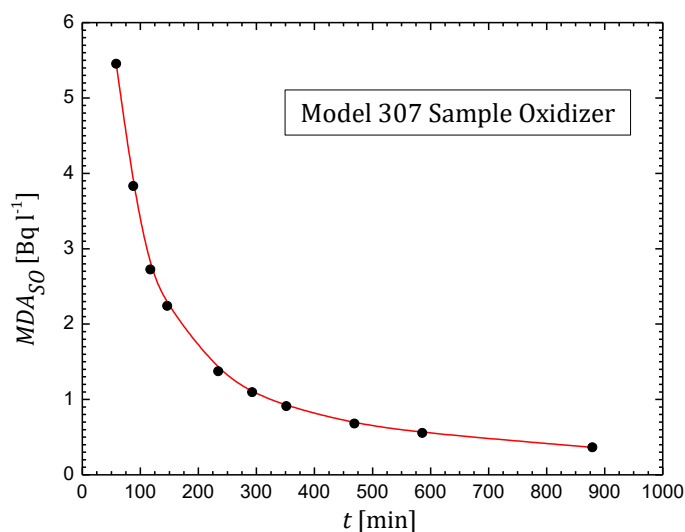
$$A = \frac{a - b}{\varepsilon c V}, \quad (4.20)$$

gde je a [s^{-1}] odbroj uzorka, b [s^{-1}] odbroj neaktivnog uzorka, c efikasnost usvajanja, V [l] zapremina analiziranog uzorka, ε efikasnost detekcije. Efikasnost usvajanja c određuje se prema uputstvu proizvođača instrumenta; u konkretnom primeru iznosi $c = 0,97$. Ova vrednost može se relativno jednostavno proveriti spaljivanjem poznate aktivnosti ^3H i poređenjem rezultata merenja tih uzoraka sa uzorcima koji su pripremljeni bez spaljivanja sa dodatom istom zapreminom aktivnog standarda tricijuma.

Minimalna detektabilna aktivnost u slučaju Sample Oxidizera računa se prema relaciji (4.21), koja se u odnosu na relaciju (4.17) razlikuje samo po tome što je dodata i zavisnost od efikasnosti usvajanja c :

$$MDA_{SO} = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{b \cdot t}}{\varepsilon V t c} \quad (4.21)$$

gde je t [s] vreme merenja. Na primer, za vreme merenja od 300 minuta, odbroj neaktivnog uzorka je $(0,023 \pm 0,004) \text{ s}^{-1}$, efikasnost detekcije 35%, efikasnost usvajanja 97%. Ako se uzme da je zapremina uzorka 0,8 ml, dobija se da je $MDA_{SO} = 1,12 \text{ Bq l}^{-1}$, a ukoliko je vreme merenja 600 minuta onda se može dostići i $MDA_{SO} = 0,55 \text{ Bq l}^{-1}$. Na Slici 4.17 prikazana je kriva zavisnosti MDA_{SO} vrednosti od vremena merenja.



Slika 4.17 Zavisnost minimalne detektabilne aktivnosti od vremena merenja za metodu Model 307 Sample Oxidizer. Jednačina krive je:

$$y = 0,29(8) + 2,5(5) \exp \left[-\frac{x}{253(60)} \right] + 10,9(5) \exp \left[-\frac{x}{48(5)} \right]; \quad R^2 = 0,9993$$

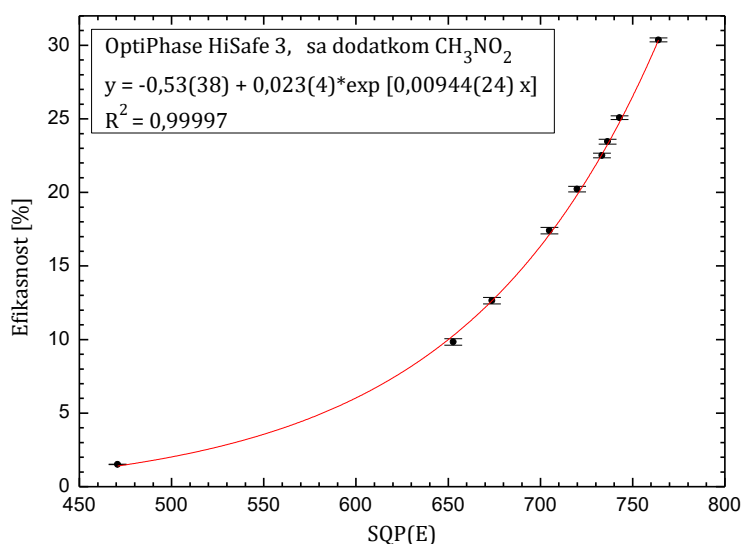
U ovom poglavlju opisan je automatski način pripreme uzorka spaljivanjem, postoje i drugi načini (ručni ili automatski) za pripremu uzoraka spaljivanjem za merenje tricijuma na LS detektoru. Osnovna karakteristika ovakve pripreme uzoraka je to što se uzorci za merenje dobijaju brzo i što ovako pripremljeni uzorci pri merenju daju zadovoljavajuću preciznost i tačnost. Posebno je značajno primenjivati ovakav način pripreme uzoraka, koji je razvijen za akcidentne situacije, mada i direktna priprema uzorka (sa destilacijom ili bez nje) (up. odeljke 4.2.2.2. i 4.2.2.3) dovoljno brza za pripremu uzoraka prilikom monitoringa u akcidentnim situacijama kada se i očekuju povišene koncentracije aktivnosti tricijuma.

Značajno je napomenuti da tehnika spaljivanja uzoraka nije baš pogodna za uzorke vode, jer moraju da se dodaju neke supstance koje će omogućiti sagorevanje vode. Njena glavna prednost u odnosu na druge opisane metode pripreme uzoraka za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma je u tome što se na taj način automatskom pripremom mogu izbeći komplikovane hemijske pripreme. U slučaju određivanja koncentracije

aktivnosti tricijuma u drugim matricama (na primer, zemljištu, vegetaciji, hrani) ova metoda sa spaljivanjem uzoraka u automatskom uređaju postaje posebno interesantna jer bi hemijska priprema ovakvih uzoraka za analizu zahtevala izuzetno složene korake razgradnje materijala. Posebno je interesantno što se ovom tehnikom može odrediti i organski vezan tricijum (*Organically Bound Tritium*, OBT) – značajna frakcija tricijuma u biološkim materijalima koja je posebno važna za praćenje uticaja tricijume na organizme. Generalno, prirodna kvantifikacija i ponašanje OBT-a još uvek nisu dovoljno istražene i predstavljaju aktuelne istraživačke teme, a opisana metoda pripreme bi mogla poslužiti kao koristan alat.

4.2.3. Korekcije prigušenja pri LSC merenju koncentracije aktivnosti tricijuma

Uzorci iz životne sredine pri merenju LSC tehnikom obično ne ispoljavaju efekte samoapsorpcije; rastvoreni minerali, ipak, u prirodnim vodama mogu apsorbovati svetlost koju proizvede scintilator i ovo prigušenje dovodi do redukovanja efikasnosti detekcije. Konkretno, u slučaju niskih energija raspada, efekat prigušenja postaje izraženiji za beta emitere. U spektru tricijuma, koji je niskoenergetski beta emiter, $E_{\max} = 18,6$ keV, problem prigušenja može biti značajno izražen. Prigušenje utiče na spektar tricijuma na sledeći način: može doći do redukovanja maksimalnog intenziteta signala ili do pomeranja pika ka nižim kanalima višekanalnog analizatora, na primer, ka nižim energijama, pri čemu se površina ispod pika smanjuje, što znači da se smanjuje ukupan odbroj koji je snimljen. Samim tim i efikasnost detekcije se značajno smanjuje. Na Slici 4.18 prikazan je grafik zavisnosti efikasnosti od SQP(E) parametra, kao primer korekcionne krive prigušenja u slučaju tricijuma. Sa ove krive se, na osnovu vrednosti SQP(E) parametra, može očitati efikasnost detekcije u konkretnom slučaju za izmereni uzorak, čime se eliminiše uticaj prigušenja u samom uzorku na dobijeni rezultat koncentracije aktivnosti tricijuma.



Slika 4.18 Primer korekcionne krive prigušenja za direktnu LSC metodu za određivanje koncentracije aktivnosti tricijuma (8 : 12 ml odnos uzorak : koktel u PE bočici od 20 ml).

4.3. Primena rezultata merenja koncentracija aktivnosti tricijuma u hidrologiji

Dostupnost sveže vode je osnovna potreba ljudi i glavni problem sa kojim se čovečanstvo suočava, pa je stoga glavni motiv hidroloških istraživanja provera i očuvanje, odnosno osiguranje kvaliteta i dostupnosti vode.

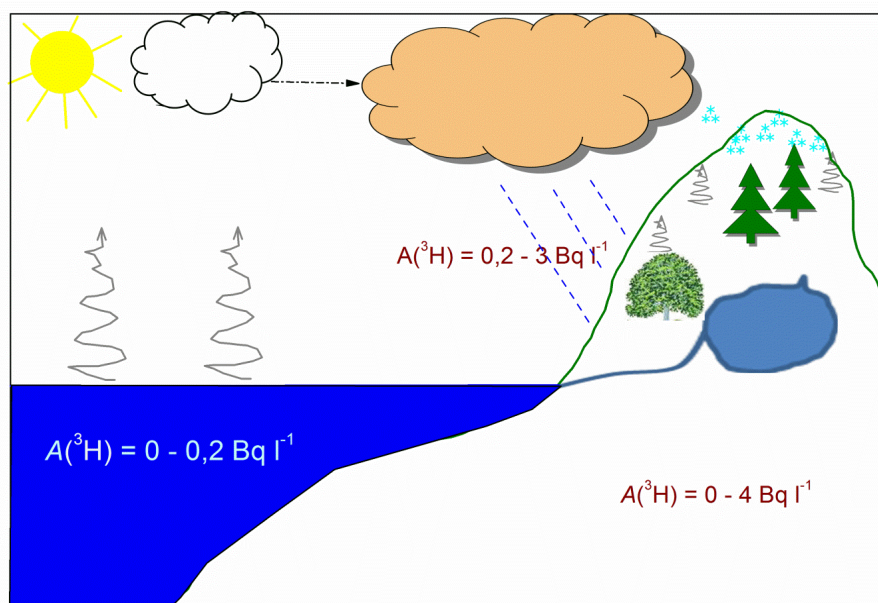
Tritirana voda može zameniti vodu u živim organizmima (oko 70% mekog tkiva u ljudskom organizmu je voda). Kada dospe do živih ćelija, tricijum može zameniti vodonik u organskim molekulima u telu. Samim tim i pored niske radiotoksičnosti u formi gasa, kao i njegove tendencije da se u formi vode brzo izbacila iz organizma, tricijum se ipak smatra opasnim po ljudsko zdravlje upravo zato što je hemijski identičan vodoniku. Prosečna vrednost prirodnih (kosmogenih) koncentracija aktivnosti tricijuma u prirodnim vodama kreće se u opsegu od 0,12 do 0,9 Bq l⁻¹.

Od 1953. godine atmosferska testiranja oružja drastično su povećala količinu tricijuma na Zemlji, sa najvećim porastom u periodu nuklearnih proba 1962. godine. Tom prilikom je ukupna količina tricijuma na Zemlji povećana za više od dva reda veličine, a najveći deo tricijuma je otišao u okeane. Koncentracija aktivnosti tricijuma u kišnicama, pre nuklearnih proba, bila je reda nekoliko TU, sa najvišim koncentracijama u srednjim kontinentalnim područjima. Tokom 1963. godine, koncentracija aktivnosti tricijuma u kišnicama je dostigla svoj maksimum na severnoj hemisferi, sa koncentracijama od oko nekoliko hiljada TU u kontinentalnom delu. Manji porast u koncentraciji aktivnosti tricijuma u okeanima i kontinentalnim površinskim vodama je primećen sredinom 60-ih godina XX veka. Deponovani tricijum na površini zemlje može relativno jednostavno kroz pukotine dospeti do površinskih i podzemnih voda. Praćenje kretanja tricijuma prepoznato je kao izuzetno značajno prilikom proučavanja hidroloških procesa i već dugi niz godina se koristi kao koristan alat za dobijanje vremenskih odrednica procesa mešanja u okeanografskim i hidrološkim sistemima. U hidrologiji tricijum se pokazao korisnim za praćenje kretanja podzemnih voda, kao i za praćenje interakcija između podzemnih i površinskih voda. Na osnovu analiza tricijuma u vodama mogu se dobiti korisne informacije o vremenskim odrednicama i često ova metoda u kombinaciji sa još nekom metodom daje izuzetno pouzdane rezultate.

Početnim istraživanjima teške vode, koja nastaje elektrolizom, dobijeno je da je prirodni tricijum prisutan u životnoj sredini na nivou od oko $1 \cdot 10^{-18}$ mola tricijuma u odnosu na 1 mol atoma vodonika. To saznanje je i dovelo do definicije tricijumove jedinice (TU). Iako je glavni izvor prirodnog tricijuma reakcija spalacije u atmosferskim molekulima posredstvom kosmičkih zraka, mala količina tricijuma nastaje i prirodno fisijom i reakcijama sa termalnim neutronima u litosferi. Ovaj dodatni vid nastanka prirodnog tricijuma nije naročito značajan u hidrološkim istraživanjima. Prirodni proces nastanka tricijuma posredstvom kosmičkih zraka doprineo je relativno stabilnoj ukupnoj količini tricijuma na površini Zemlje od oko 3,5–4,5 kg, od čega je veći deo prisutan u vidu dela molekula vode (HTO). Kao deo molekula vode tricijum skoro u potpunosti prati putanju kretanja vode u hidrološkom ciklusu, uz minimalna odstupanja. Do ovih minimalnih odstupanja dolazi zbog

efekata frakcionacije, ali se oni mogu zanemariti jer su manji od mernih nesigurnosti i popravki na period poluraspada. Na Slici 4.19 šematski je prikazan hidrološki ciklus u prirodi.

U ovom poglavlju biće ukratko predstavljene različite mogućnosti za primenu rezultata merenja tricijuma u uzorcima vode (kišnici, podzemnim vodama, površinskim vodama).



Slika 4.19 Pojednostavljen šematski prikaz hidrološkog ciklusa sa prikazanim koncentracijama aktivnosti tricijuma u površinskim vodama, kišnici i podzemnim vodama.

4.3.1. Tricijum u kišnicama

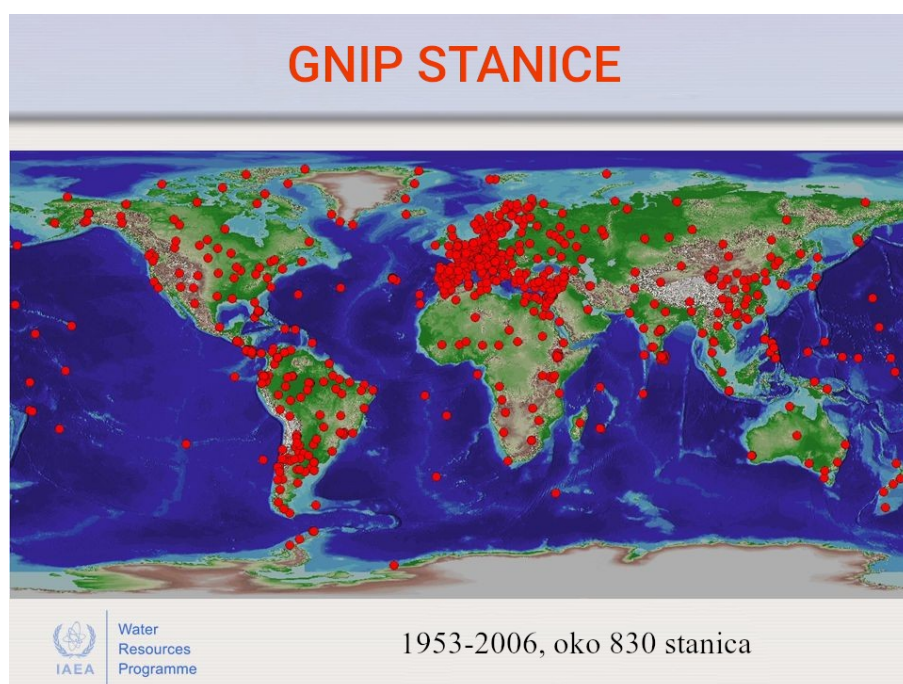
Procenjeno je da se oko 55% prirodnog tricijuma stvara u stratosferi. Prirodni sadržaj tricijuma u vodenoj pari u stratosferi je oko $5 - 9 \cdot 10^5$ TU, što je za nekoliko redova veličine veći iznos nego aktivnost prirodnog tricijuma u kišnicama (nekoliko TU). Ova razlika se javlja pre svega zbog većeg stepena produkcije, kao i zbog manjeg sadržaja vode u stratosferi. S obzirom na velike zalihe tricijuma u stratosferi, on je izuzetno značajan za praćenje prodora vazдушnih masa iz stratosfere u troposferu. Atmosferska produkcija tricijuma zavisi od geografske širine – povećava se od ekvatora ka polovima. Raspodela prirodno nastalog tricijuma nije ravnomerna: na severnoj hemisferi ima oko 5–10 TU dok u tropskim regionima i na južnoj hemisferi koncentracija aktivnosti tricijuma iznosi ispod 5 TU.

S obzirom na to da se tricijum i veštački proizvodi, razlikuje se tricijum nastao ‘bombama’ i tehnogeni tricijum. Tricijum koji se ugradio u hidrološki ciklus uglavnom je nastao u drugoj polovini XX veka (1952–1963.) u seriji termonuklearnih atmosferskih eksplozija. Prema procenama Naučnog komiteta Ujedinjenih nacija o posledicama atomskog zračenja (*United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation*,

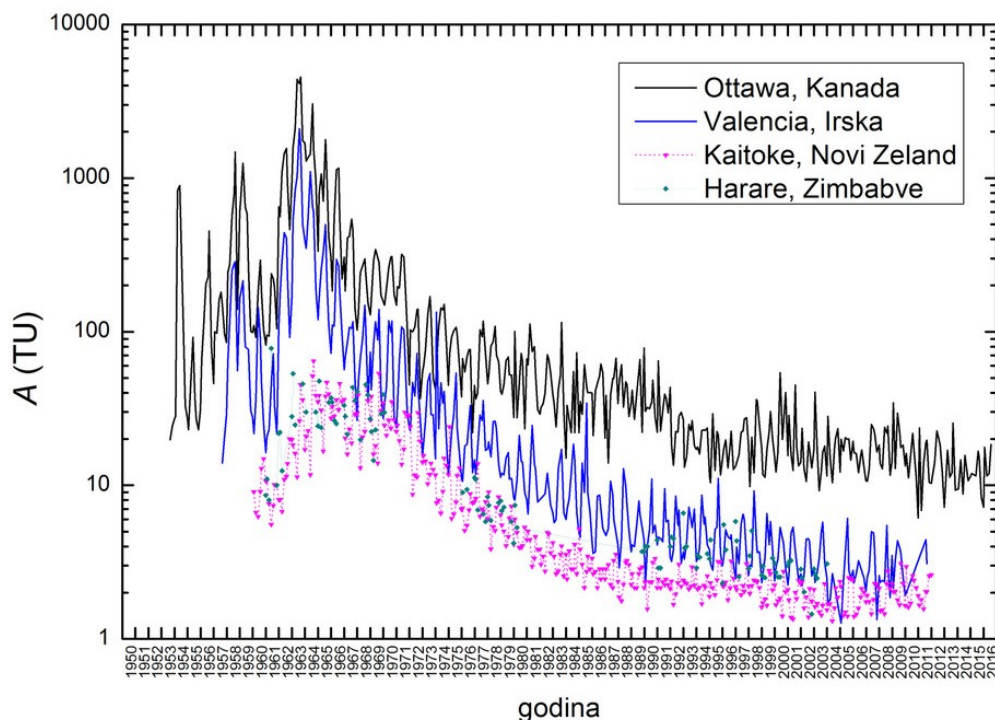
UNSCEAR) na ovaj način veštački je proizvedeno oko 520–550 kg tricijuma. Praktično sav tricijum koji je proizveden u nuklearnim eksplozijama pretvorio se u tritiranu vodu (HTO) i pomešao sa atmosferskom vodom. Posle uvođenja zabrane testiranja i upotrebe nuklearnog oružja (*Nuclear Test Ban Treaty*, 1963), koncentracija aktivnosti tricijuma počela je da opada, a tritirana voda se dalje razmenjuje kroz delove hidrološkog ciklusa, dominantno zbog prodiranja tritirane vode iz kišnica u okeane. Trenutna koncentracija aktivnosti tricijuma je vrlo blizu prirodnom nivou tricijuma.

Tehnogeni tricijum nastaje u različitim industrijama poput nuklearnih elektrana, nuklearnih reaktora, u elektranama za preradu goriva, svim objektima sa teškom vodom, komercijalnom proizvodnjom za medicinsku dijagnostiku, kao radiofarmaceutik, za različite boje i slično. U današnje vreme, na lokalno ili regionalno povećanje koncentracije aktivnosti tricijuma u kišnici utiče upravo njegova emisija iz nekih tehnogenih procesa. U nuklearnim elektranama, tricijum se ispušta rutinski ili akcidentno u vazduh ili vodu u formi gasa (HT) ili vode (HTO). Za sada ne postoji ekonomsko isplativa tehnologija koja bi služila za filtriranje tricijuma iz gasne ili tečne emisije u životnu sredinu.

Međunarodna agencija za atomsku energiju (*International Atomic Energy Agency*, IAEA) i Svetska meteorološka organizacija (*World Meteorological Organization*, WMO) inicirale su 1958. godine, a 1961. formirale program svetskog monitoringa izotopskog sastava mesečnih uzoraka kišnice pod nazivom Svetska mreža izotopa u kišnicama (*Global Network of Isotopes in Precipitation*, GNIP). Slika 4.20 prikazuje sve merne stanice koje šalju podatke o koncentraciji aktivnosti tricijuma u kišnici u GNIP bazu. Osim podataka o stabilnim izotopima vodonika i kiseonika u kišnicama, GNIP baza sadrži i podatke o koncentracijama aktivnosti tricijuma u kišnicama. Koncentracija aktivnosti tricijuma u kišnici prati se od 1952. Godine; na Slici 4.21 prikazani su primeri sa nekoliko reprezentativnih mernih stanica na severnoj i južnoj hemisferi.



Slika 4.20 IAEA GNIP baza, prikaz svih mernih stanica



Slika 4.21 Koncentracija aktivnosti tricijuma u mesečnim uzorcima kišnice za stanice koje pripadaju severnoj hemisferi (Otava, Beč i Valensija) i južnoj hemisferi (Kaitoke, Pretoria, Melburn), za period od 1950–2016. Podaci su preuzeti iz GNIP baze.

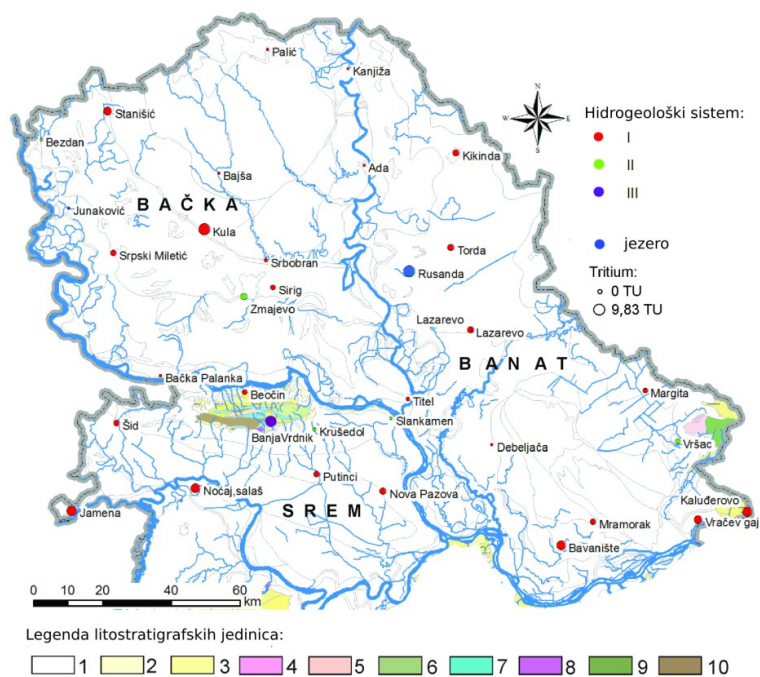
Od 1963. godine pa na dalje, zapažen je pad koncentracije aktivnosti tricijuma u kišnicama pre svega zbog prirodnog perioda poluraspada tricijuma, kao i usled prelaska tricijuma u okeane i podzemne vode. Blago povećanje koncentracije aktivnosti tricijuma u kišnicama registrovano je 1969. godine kada su u Francuskoj obavljena nuklearna testiranja u Tihom okeanu, a drugo povećanje je bilo 1990. godine i ono je pripisano curenju tricijuma prilikom podzemnih testiranja oružja u Francuskom Pacifiku. Od tog doba sva merenja koncentracije aktivnosti tricijuma pokazuju da ona opada i globalno i regionalno i polako se vraća na onaj nivo na kojem je bila pre nuklearnih proba. Ipak, konstantan monitoring koncentracije aktivnosti tricijuma u kišnicama ostaje izuzetno značajan zbog praćenja opšteg stanja na planeti.

4.3.2. Tricijum u podzemnim vodama

Pored pomenutog monitoringa koncentracije aktivnosti tricijuma u kišnicama kao dela praćenja poštovanja zabrane nuklearnih proba, značajno je meriti koncentraciju aktivnosti tricijuma u kišnicama u različitim delovima sveta kako bi se omogućila primena prirodnog tricijuma na lokalne hidrološke probleme. Podaci o koncentraciji aktivnosti tricijuma u kišnicama iz GNIP baze omogućuju definisanje vremenskih okvira kretanja vode kroz različite delove hidrološkog sistema. Ukoliko se u podzemnim vodama registruje tricijum u nivoima poput onih koje sadrži kišnica, to ukazuje da se ta voda snabdeva iz atmosferskih padavina. U suprotnom, ukoliko se u podzemnoj vodi registruju zanemarljive koncentracije aktivnosti tricijuma onda ta voda potiče iz dubinskih podzemnih izvora i preti joj opasnost od presušivanja tokom vremena. Merenjem koncentracije aktivnosti tricijuma u podzemnim

vodama može se obezbediti bolje planiranje i iskoristivost vodenih resursa, što je posebno značajno u slučaju vode za piće i vode koja se koristi za navodnjavanje. To je jedan od načina određivanja *starosti* podzemnih voda, pri čemu se pod *starošću* podrazumeva da li se podzemna voda mešala u poslednjih desetak godina sa atmosferskim padavinama ili nije. Jedan primer podele vodenih sistema i podzemnih voda u Autonomnoj Pokrajini Vojvodini prikazan je na Slici 4.22. Na osnovu koncentracije aktivnosti tricijuma može se utvrditi *starost* podzemnih voda prema sledećoj tzv. *Motzer* klasifikaciji:

- <0,8 TU – voda je *submoderna*, što znači da izvoriste vode nije bilo u kontaktu sa atmosferskim padavinama još iz perioda pre nuklearnih proba (voda je starija od 60 godina);
- od 0,8 do 4 TU – voda predstavlja smešu *moderne* i *submoderne* vode;
- od 5 do 15 TU – voda je *moderna*, odnosno bila je u kontaktu sa atmosferskim padavinama u zadnjih desetak godina (mlađa od 5 do 10 godina);
- od 15 do 30 TU – ovakve koncentracije aktivnosti tricijuma u podzemnoj vodi ukazuju na uticaj atmosferskih voda iz perioda povišenih koncentracija aktivnosti odnosno veštački proizvedenog tricijuma;
- >30 TU – podzemna voda se prihranjivala atmosferskim padavinama u periodu od 1960–1970. godine;
- >50 TU – podzemna voda se prihranjivala 1960-ih godina XX veka.



1. Quaternary sediments; 2. Pliocene (lake-swamp, clastic and pelitic formation); 3. Miocene sediments; 4. Gneiss and migmatite; 5. Diorite to gabbro; 6. Flysch of Fruškagora (sandstone, alevrolite and shale, conglomerate); 7. Jurassic (serpentinite, peridotite, ophiolite melange); 8. Triassic sediments (conglomerates, sandstones, alevrolites, shale); 9. Gneiss and micaschist; 10. Schist, metasandstone, quartzite, phyllite, marble).

Slika 4.22 Geološka mapa Vojvodine sa ucrtanim lokacijama uzorkovanja podzemne vode. Veličina tačke na mapi odgovara koncentraciji aktivnosti ^3H u uzorku podzemne vode preuzetom sa te lokacije.

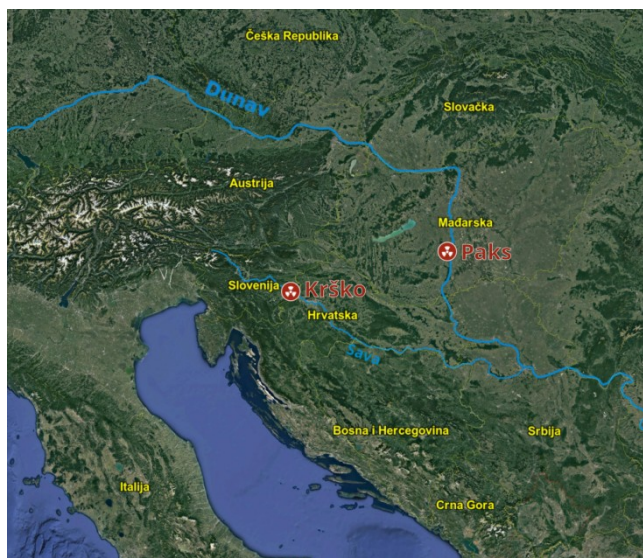
Uz odgovarajuću geološku interpretaciju, prikupljeni podaci o koncentracijama aktivnosti tricijuma u podzemnim vodama (poput ovih prikazanih na Slici 4.22) mogu pomoći u boljem planiranju i boljoj iskoristivosti podzemnih voda. Onim izvorima iz kojih dolazi podzemna voda koja nije u vezi sa savremenim atmosferskim padavinama preti opasnost od potencijalnog presušivanja, pa se, ukoliko se voda sa takvih izvora koristi za piće, mora pronaći neki alternativni način vodosnabdevanja. S obzirom na to da se u podzemnim vodama obično nalaze niske koncentracije aktivnosti tricijuma, za merenje ovih uzoraka neophodno je elektrolitičko obogaćenje kao metoda pripreme uzorka (up. odeljak 4.2.2.1.).

4.3.3. Tricijum u površinskim vodama

Kvalitet vode u rekama od posebnog je značaja za poljoprivredu i industriju, a samim tim i za čovečanstvo. Nuklearne elektrane često se grade upravo na obali neke reke (kao što je prikazano na Slici 4.23), razlog za to je što se voda iz reke koristi za hlađenje elektrane. Pri redovnom radu nuklearnih elektrana može doći do namernih i/ili slučajnih otpuštanja tricijuma u reke, te je zato važan konstantan monitoring tricijuma u rekama kako bi se blagovremeno reagovalo na moguće nezgode koje bi uzrokovalo povećanu aktivnost ovog radioizotopa u reci. Ukoliko se prilikom rutinskog monitoringa koncentracije aktivnosti tricijuma u reci utvrdi da je izmerena povećana koncentracija aktivnosti tricijuma, a da to nije u vezi sa remontom nuklearne elektrane, onda se može posumnjati da postoji neki problem u radu elektrane koji je doveo do ove pojave.

Poput pomenute GNIP baze koja se odnosi na izotope u kišnicama, postoji i baza Globalna mreža izotopa u rekama (*Global Network of Isotopes in Rivers*, GNIR), oformljena od strane IAEA. Stabilni izotopi, kao i neki drugi elementi koji su prisutni u vodi, daju mogućnost dubljeg sagledavanja hidroloških procesa, posebno putanja toka vode, transporta polutanata kojih ima u vodi, kao i tranzitnog vremena vode. GNIR monitoring program je oformljen sa ciljem da se analizira sadržaj izotopa u većim rekama. Jedan od radioizotopa koji je predmet ovih analiza je i tricijum.

Ako se kao primer posmatra reka Dunav, koja je najveća evropska reka i kao takva predstavlja glavni i veoma važan izvor vode za mnoge države kroz koje protiče, i ako je tokom većeg dela njegovog toka izmerena koncentracija aktivnosti tricijuma koja ukazuje na prirodne nivoe ^3H od oko 10 TU, tada se može zaključiti da se on dominantno snabdeva vodom od kišnica. Ukoliko koncentracija aktivnosti tricijuma u reci premaši vrednost od 12 TU, smatra se da je to posledica ljudskih aktivnosti, odnosno ova količina tricijuma dovodi se u vezu sa veštački proizvedenim tricijumom. Kada se posmatraju podaci iz GNIR baze, može se zaključiti da su takvi slučajevi sa blago povišenim aktivnostima retki i da ne traju dugo, obično zbog brzine protoka reka.



Slika 4.23 Reke Dunav i Sava i nuklearne elektrane Krško u Sloveniji i Paks u Mađarskoj.

4.4. Uticaj tricijuma na zdravlje ljudi

Rutinska ispuštanja, kao i akcidentni izlivi tricijuma iz nuklearnih elektrana predstavljaju ozbiljan problem zbog mogućih uticaja na povećanje izloženosti ljudi, ali i čitavog ekosistema, povećanim koncentracijama aktivnosti ovog beta emitera. Glavni razlog za to je činjenica da se tricijum iz nuklearnih elektrana dominantno izliva u prirodne vode, što dalje može dovesti do toga da se takva voda, koja može imati povišene koncentracije aktivnosti tricijuma, koristi kao voda za piće. O tome se posebno mora voditi računa ukoliko se nuklearna elektrana nalazi na obali reke ili jezera u blizini bunara koji se često koriste kao izvori vode za piće.

Postoje studije na osnovu laboratorijskih istraživanja sprovedenih na životinjama koje pokazuju da izlaganje tricijumu može izazvati karcinom, genetske mutacije i razne druge urođene defekte. Studije sprovedene u Lawrence Livermore laboratoriji pokazale su na osnovu kancerogenih, mutagenih i teratogenih efekata da tricijum ima 1,5 do 5 puta veću relativnu biološku efikasnost (RBE), odnosno biološke promene po jedinici zračenja, u poređenju sa gama ili X-zracima. Ovi efekti su povezani sa biološkom efikasnošću niskoenergetskog zračenja i visokim linearnim transferom energije (*Linear Energy Transfer*, LET). Nivoi tricijuma u životnoj sredini ne predstavljaju značajnu opasnost. U Tabeli 4.7 date su vrednosti međunarodnih granica za tricijum u vodi za piće. Prema Pravilniku Agencije za zaštitu od jonizujućeg zračenja i nuklearnu sigurnost Srbije dozvoljeni limit koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi za piće je 100 Bq l^{-1} .

Tabela 4.7 Maksimalno dozvoljene koncentracije aktivnosti tricijuma u vodi za piće (podaci preuzeti iz dostupne literature).

Zemlja	Granična koncentracija aktivnosti tricijuma (Bq l ⁻¹)
EU	100
Finska	30000
Švajcarska	10000
Australija	76103
Rusija	7700
Kanada	7000
Sjedinjene Američke Države	740
Svetska zdravstvena organizacija (WHO)	10000

Tricijum može negativno uticati na zdravlje čoveka. Kao i u slučaju bilo kojeg drugog radioaktivnog elementa, tako i kod tricijuma, neophodno je minimizirati izlaganje. Tricijum može dospeti u telo čoveka inhalacijom, apsorpcijom preko kože ili, najčešće, ingestijom tritirane vode. On se ne akumulira ni u jednom delu tela i ne ostaje u telu duže vreme. Tricijum se u telu ponaša u potpunosti kao voda, uniformno se distribuira kroz celo telo i izlučuje iz tela čoveka. Ipak mali deo tricijuma koji dospe u ljudsko telo može se vezati za organske komponente. OBT se ne ponaša kao molekul vode. Može se zadržati u telu duži period i može se akumulirati u određenim delovima tela. U svakom slučaju, tricijum nema nikakve hemijski toksične efekte u telu, već se njegova štetnost ogleda samo u efektima radioaktivnosti koju poseduje.

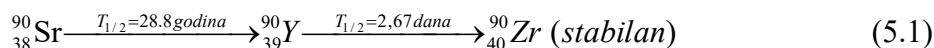
Doza koju čovek primi od tricijuma iz životne sredine zavisi od fizičke disperzije i ekološkog ponašanja tricijuma posle njegovog ispuštanja, kao i od njegovog metabolizma u organizmu. Tricijum koji dospe u životnu sredinu ulazi u hidrološki ciklus. Dospjeva u organizam čoveka dominantno inhalacijom, prolazom kroz kožu ali i ingestijom hrane i vode za piće. Metabolički procesi podrazumevaju balans vode u organizmu kao i količinu atoma vodonika (tricijuma) u slobodnoj vodi ali i organski vezanih za tkiva (OBT). U NCRP protokolu broj 62 prikazani su različiti modeli dozimetrijskih proračuna izloženosti povišenim koncentracijama aktivnosti tricijuma.

5. LSC METODE ZA ISPITIVANJE SADRŽAJA ^{90}Sr U VODI

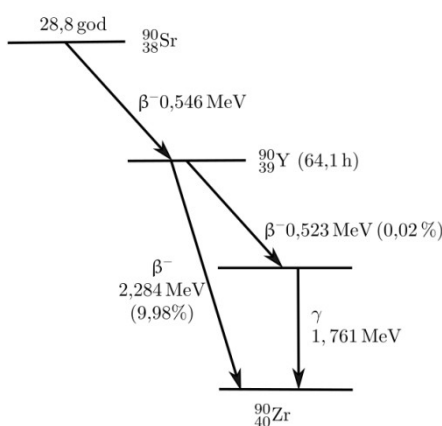
5.1. Radioaktivni izotopi stroncijuma

Stroncijum spada u II grupu periodnog sistema elemenata. Zbog svoje izražene reaktivnosti u prirodi se ne javlja u elementarnom stanju, već najčešće u vidu minerala, karbonata (stroncijanit) ili sulfata (celestin). Stabilni stroncijum je veoma rasprostranjen i učestvuje u izgradnji Zemljine kore sa masenim udelom od 0,017 % i može se naći u svim oblicima mineralnog i organskog sveta. Stene, zemljište, prašina, ugalj, nafta, površinske i podzemne vode, vazduh, biljke i životinje sadrže različite količine stroncijuma. Tipične koncentracije stroncijuma za većinu supstancija su reda veličine nekoliko ppm (delova na milion). Najveće koncentracije stroncijuma u prirodi nalaze su u magmatskim stenama (od 375 ppm). Stroncijum se u malim količinama nalazi združen sa drugim zemnoalkalnim metalima, koji su po osobinama slični kalcijumu. Stroncijum gradi slična jedinjenja kao i kalcijum, s tim što su njegove soli slabo rastvorljive.

U biosferi se prirodni stroncijum nalazi kao smeša 4 stabilna izotopa: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr i ^{88}Sr , dok su preostalih 19 izotopa radioaktivni i proizvedeni fisijom teških jezgara. Samo dva radioaktivna izotopa stroncijuma su značajna sa stanovišta radioekologije: ^{89}Sr i ^{90}Sr , koja su antropogenog porekla. U pogledu uticaja na životnu sredinu ^{90}Sr je važniji zbog svog dugog vremena poluraspada. ^{90}Sr je čist beta emiter čije vreme poluraspada iznosi 28,8 godina, dok je maksimalna energija emitovane beta čestice 546 keV. Raspadom ^{90}Sr nastaje radionuklid ^{90}Y , takođe beta emiter, sa vremenom poluraspada 64,1 h i maksimalnom energijom emitovane beta čestice 2,284 MeV. Emisijom beta čestice, ^{90}Y prelazi u stabilan izotop cirkonijuma, ^{90}Zr :



Šema radioaktivnog raspada ^{90}Sr prikazana je na Slici 5.1.

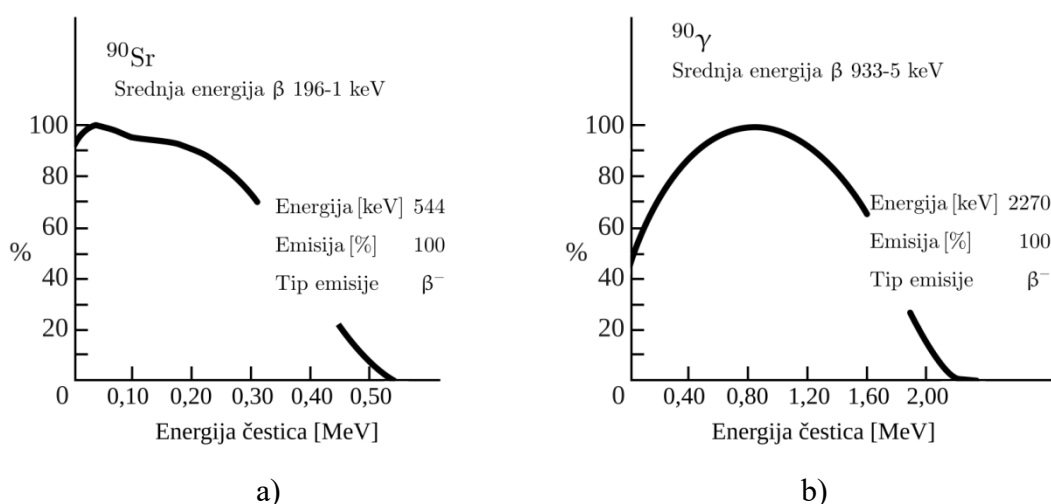


Slika 5.1 Šema raspada ^{90}Sr

Beta spektri ^{90}Sr i ^{90}Y prikazani su na Slici 5.2, dok su njihove karakteristike prikazane u Tabeli 5.1.

Tabela 5.1 Karakteristike ^{90}Sr i ^{90}Y

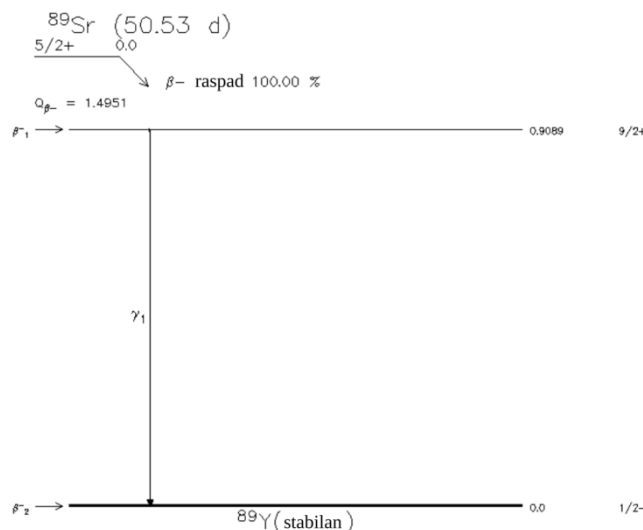
	^{90}Sr	^{90}Y
$E_{max} (\beta)$	546 keV	2284 keV
Maksimalni domet β^- u vazduhu	9 m	10,62 m
Maksimalni domet β^- u vodi	11 mm	12 mm
Vreme poluraspada	28,8 god	64,1 h



Slika 5.2 Beta spektar a) ^{90}Sr i b) ^{90}Y

Zbog svojih karakteristika: dugog vremena poluraspada i dugog biološkog vremena poluživota (49 godina), fizičko-hemijske i metaboličke sličnosti sa kalcijumom, visokog stepena apsorpcije iz gastrointestinalnog trakta, kao i spore eliminacije iz koštanog tkiva, ^{90}Sr pripada grupi ekstremno toksičnih radionuklida.

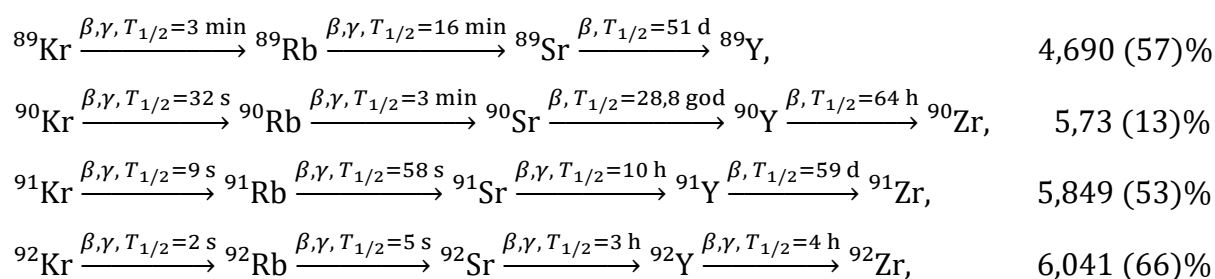
^{89}Sr ima period poluraspada 50,53 dana i raspada se beta raspadom na stabilni ^{89}Y , sa maksimalnom beta energijom od 1,495 MeV. Šema raspada ^{89}Sr prikazana je na Slici 5.3.



Slika 5.3 Šema raspada ^{89}Sr

5.2. ^{89}Sr i ^{90}Sr u životnoj sredini

Prisustvo izotopa ^{89}Sr i ^{90}Sr u životnoj sredini potiče usled ispuštanja ovih izotopa iz nuklearnih reaktora prilikom prerade nuklearnog goriva, kao i usled atmosferskog testiranja nuklearnog oružja. U fisionim reaktorima radioizotopi stroncijuma se dominantno generišu pri fisiji ^{235}U sa termalnim neutronima, čije se fisione lančane reakcije i njihovi kumulativni fisioni prinosi mogu sumirati sledećim jednačinama koje dovode do stabilnih izotopa ^{89}Y i cirkonijuma:



Izotop ^{90}Sr je u životnu sredinu emitovan kao posledica testiranja nuklearnog oružja nakon 1945. godine, posebno u periodu između 1952. i 1981. godine. Tako je do 1980. u životnu sredinu dospelo oko 6×10^{14} Bq ^{90}Sr , dok se pretpostavlja da je nakon akcidenta u Černobilu dospelo oko $8,1 \times 10^{15}$ Bq ^{90}Sr . Sadržaj ^{90}Sr u životnoj sredini južne hemisfere je, zbog manjeg broja izvedenih nuklearnih testova i odsustva reprocesiranja istrošenog nuklearnog goriva u nuklearnim elektranama, niži nego u severnoj hemisferi.

Globalna distribucija i depozicija fisionih produkata nakon nuklearnih eksplozija u vazduhu vrši se preko radioaktivnih padavina, koje se po svom poreklu dele u tri grupe, zavisno od jačine i mesta eksplozije:

- 1) *lokalne* - nalaze se u neposrednoj blizini epicentra eksplozije, uglavnom u granicama do 100 km (u toku prvih 24 časa);
- 2) *troposferske* - prenošenje fisionih produkata se vrši cirkulacijom vazduha u pravcu zapad-istok na geografskoj širini eksplozije i u potpunosti zavisi od metereoloških uslova: pravca i brzine vazдушnih strujanja i kišnosti (u trajanju do godinu dana od nuklearne eksplozije);
- 3) *stratosferske* - predstavlja fino dispergovane fisione produkte, izbačene iznad tropopauze u stratosferu u kojoj mogu da se zadrže i do nekoliko godina. S obzirom da tropopauza predstavlja prirodnu barijeru prelaska vazдушnih masa iz stratosfere u troposferu, zavisno od načina ubacivanja u troposferu, fisioni produkti se tokom vremena sporo i neujednačeno raspoređuju iznad Zemljine površine (u vremenskom periodu preko godinu dana od nuklearne eksplozije).

Pored monitoringa pijaćih voda, kao i površinskih voda oko nuklearnih reaktora, sadržaj stroncijuma se ispituje i u mleku i mlečnim proizvodima (mleko sadrži 0,1 mg l⁻¹ prirodnog stroncijuma, pa je moguća kontaminacija mleka izotopom ⁹⁰Sr ukoliko je prisutna povišena koncentracija ⁹⁰Sr u životnoj sredini), zatim u mesu, vegetaciji, zemljištu, urinu i kostima. Evropska regulativa propisuje maksimalnu dozvoljenu granicu kontaminacije vode ⁹⁰Sr od 25 Bq l⁻¹, dok je ova granica u vodi za piće 300 mBq l⁻¹. Maksimalna izvedena koncentracija ⁹⁰Sr u vodi za piće u našoj zemlji iznosi 4,9 Bq l⁻¹.

5.3. Radioaktivna ravnoteža ⁹⁰Sr/⁹⁰Y

Pri radioaktivnom raspadu jezgro pretka se raspada na jezgro potomka, pri čemu se radioaktivni lanac završava stabilnim članom niza. U slučaju radioaktivnog niza od n članova, radioaktivni proces se opisuje sa n diferencijalnih jednačina u sledećem obliku:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_1}{dt} &= -\lambda_1 N_1 \\
 \frac{dN_2}{dt} &= \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 \\
 \frac{dN_3}{dt} &= \lambda_2 N_2 - \lambda_3 N_3 \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 \frac{dN_n}{dt} &= \lambda_{n-1} N_{n-1} - \lambda_n N_n.
 \end{aligned}
 \tag{5.2}$$

Ovaj sistem jednačina opisuje radioaktivni raspad radioaktivne familije od n članova niza u kojoj je n-ti član stabilan izotop. Sistem jednačina (5.2) se rešava za početne uslove: $t=0$; $N_1=N_{01}$; $N_{02}=N_{03}=...=0$. Broj atoma n-tog člana niza dat je izrazom:

$$N_n(t) = C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t} + \dots + C_n e^{-\lambda_n t} \quad (5.3)$$

gde su C_1, C_2, \dots, C_n integracione konstante sistema jednačina i određene su prema navedenim početnim uslovima:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}{(\lambda_2 - \lambda_1)(\lambda_3 - \lambda_1) \dots (\lambda_n - \lambda_1)} N_{01} \\ C_2 &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_3 - \lambda_2) \dots (\lambda_n - \lambda_2)} N_{01} \\ &\vdots \\ C_n &= \frac{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n}{(\lambda_1 - \lambda_n)(\lambda_2 - \lambda_n) \dots (\lambda_{n-1} - \lambda_n)} N_{01} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Pojam radioaktivne ravnoteže vezan je za uslov $\frac{dN}{dt} = 0$. Primenom ovog uslova na članove niza vidi se da se broj atoma bilo kojeg člana niza ne menja, odnosno radioaktivna ravnoteža nastaje u onom trenutku vremena kada je broj raspada atoma pretka jednak broju raspada atoma potomka, odnosno kada je broj stvorenih atoma potomka jednak broju raspadnutih.

Ovakvi uslovi u potpunosti nisu nikada ispunjeni, pošto bi uvođenje vrednosti za konstantu radioaktivnog raspada $\lambda=0$ podrazumevalo da izotop nije radioaktivan, pa ne bi imalo smisla govoriti o radioaktivnoj ravnoteži.

Stanja bliska ravnotežnim su moguća u slučaju kada period poluraspada pretka $(T_{1/2})_1$ teži beskonačnosti ili je znatno duži od perioda poluraspada potomka $(T_{1/2})_2$, pri čemu potomak treba da ima relativno kratak period poluraspada:

$$(T_{1/2})_1 \gg (T_{1/2})_2 \Rightarrow \lambda_1 \ll \lambda_2; \text{ uz uslov da je } \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \leq 10^{-4} \quad (5.5)$$

Takva radioaktivna ravnoteža se naziva **trajna** ili **sekularna** radioaktivna ravnoteža. U ovom slučaju su aktivnosti pretka i potomaka jednake:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_n N_n \quad (5.6)$$

Dugi period poluraspada ^{90}Sr ($(T_{1/2})_1 = 28,8$ godina) zadovoljava uslov (5.5) za uspostavljanje trajne ravnoteže sa potomkom ^{90}Y ($(T_{1/2})_2 = 2,67$ dana).

Konstanta radioaktivnog raspada za ^{90}Sr iznosi $\lambda_1 = 6,60 \cdot 10^{-5} \text{ dan}^{-1}$, a za ^{90}Y je $\lambda_2 = 2,57 \cdot 10^{-1} \text{ dan}^{-1}$. Ukoliko se porede odnosi ovih konstanti dobija se da je $\lambda_1/\lambda_2 = 2,57 \cdot 10^{-4}$, čime je takođe zadovoljen uslov (5.5) za uspostavljanje trajne ravnoteže.

Jednačina kojom se opisuje porast broja atoma potomka N_2 , nastalih raspadom radioaktivnog pretka, data je izrazom:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{01} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{02} e^{-\lambda_2 t} \quad (5.7)$$

gde su N_{01} i N_{02} broj atoma pretka i potomka u trenutku $t = 0$.

Kako je $\lambda_1 \approx 0$ i $\lambda_1 \ll \lambda_2$ sledi da je $e^{-\lambda_1 t} = 1$. Ukoliko se potomak separacijom izdvoji od radioaktivnog pretka, tada je $N_{02} = 0$ u trenutku $t = 0$ (vreme kraja separacije), pa se poslednji član u jednačini (5.7) može zanemariti. Priraštaj atoma potomka usled raspada atoma pretka izražava se sledećom jednačinom:

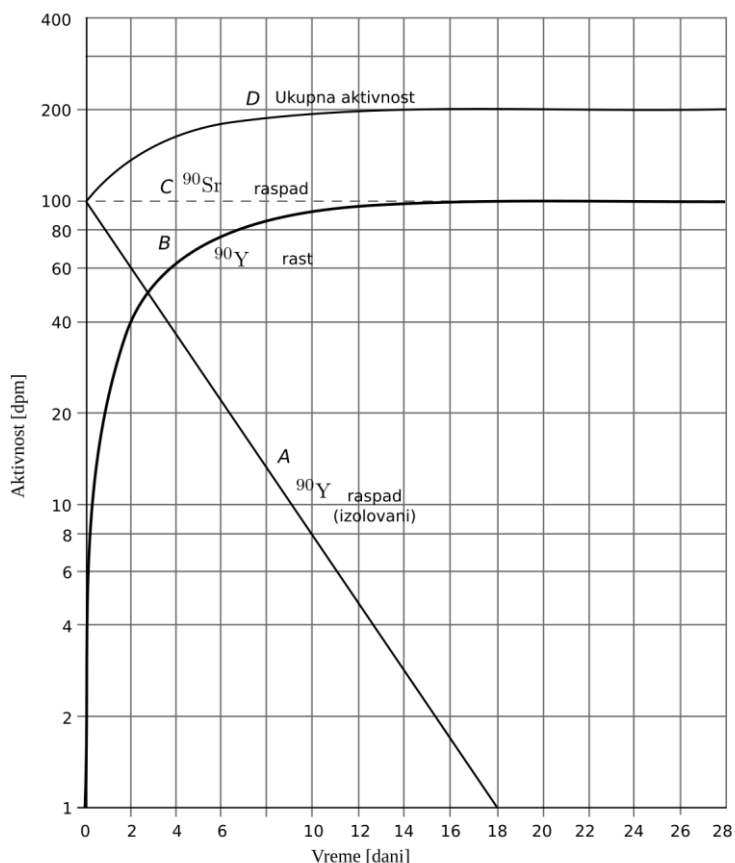
$$N_2 = \frac{\lambda_1 N_{01}}{\lambda_2} (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (5.8)$$

Maksimalni broj atoma pretka $N_{2\text{max}}$ koji nastaje raspadom dugoživećeg radioaktivnog potomka iznosi:

$$N_{2\text{max}} = \frac{\lambda_1 N_{01}}{\lambda_2} \quad (5.9)$$

Ukoliko se posmatra primer trajne ravnoteže između ^{90}Sr i ^{90}Y čije aktivnosti iznose npr. $A_1 = A_2$, tada se iz tih aktivnosti može izračunati i grafički odrediti priraštaj aktivnosti ^{90}Y nastalih radioaktivnim raspadom ^{90}Sr , kao i raspad ^{90}Y koji je separacijom izdvojen od ^{90}Sr , Slika 5.4.

Na Slici 5.4 prikazan je raspad separacijom izolovanog ^{90}Y (kriva A). Kriva B) prikazuje porast aktivnosti ^{90}Y usled radioaktivnog raspada ^{90}Sr , dok kriva C) prikazuje radioaktivni raspad separacijom izolovanog ^{90}Sr , koji je zanemarljiv zbog dugog perioda poluraspada ^{90}Sr . Krivom D) prikazana je ukupna aktivnost preparata koji sadrži ^{90}Sr i ^{90}Y koji nastaje raspadom ^{90}Sr , sve do uspostavljanja trajne radioaktivne ravnoteže. Sa Slike 5.4 može se zaključiti da su posle približno šest perioda poluraspada ^{90}Y (~ 18 dana) aktivnosti ^{90}Y i ^{90}Sr jednake, odnosno da dolazi do uspostavljanja trajne radioaktivne ravnoteže. To znači da se posle perioda vremena od 18 dana oba radioizotopa raspadaju sa periodom poluraspada atoma pretka (28,8 godina).



Slika 5.4 Priraštaj aktivnosti i raspad koji prati separaciju $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$ koji se nalaze u trajnoj ravnoteži. A) Raspad separacijom izolovanog ^{90}Y . B) Priraštaj ^{90}Y usled radioaktivnog raspada ^{90}Sr . C) Raspad separacijom izolovanog ^{90}Sr . D) Ukupna aktivnost preparata koji sadrži ^{90}Sr i ^{90}Y koji nastaje raspadom ^{90}Sr , sve do uspostavljanja trajne radioaktivne ravnoteže

5.4. Čerenkovljevo zračenje

Čerenkovljevo zračenje predstavlja emisiju fotona pri prolasku naelektrisane čestice čija je brzina veća od fazne brzine prostiranja svetlosti u tom medijumu (može biti bilo koja transparentna čvrsta ili tečna sredina). Teoretski ga je predvideo Heaviside 1888. godine, a eksperimentalno potvrdio P.A. Čerenkov 1934. godine. Ovo zračenje je posledica asimetrične lokalne polarizacije sredine duž putanje naelektrisane čestice koje nastaje depolarizacijom u osnovno stanje atoma sredine, i vrši se na račun kinetičke energije naelektrisane čestice. Talasni front ima oblik konusa oko pravca kretanja čestice.

Razmatra se fenomen emisije Čerenkovljevog zračenja u slučaju kada se elektron kreće brzinom v u nekoj materijalnoj transparentnoj sredini. Fazna brzina svetlosti u toj sredini, c' , definisana je kao

$$c' = \frac{c}{n}, \quad (5.10)$$

gde je:

- c – brzina svetlosti u vakuumu;
- n – indeks prelamanja sredine.

Na Slici 5.5a vidi se da je svaka tačka trajektorije naelektrisane čestice (elektrona) izvor uzastopno emitovanih sfernih talasa, koji su u trenucima $t = -t_3$, $t = -t_2$ i $t = -t_1$ krenuli ka obodu kruga sa centrima u tačkama A_3, A_2 i A_1 , respektivno. Kako se sferni talasi prostiru faznom brzinom svetlosti u toj sredini, njihovi radijusi u tačkama A_3, A_2, A_1 i A_0 su $(c/n)t_3, (c/n)t_2, (c/n)t_1$ i 0 , respektivno.

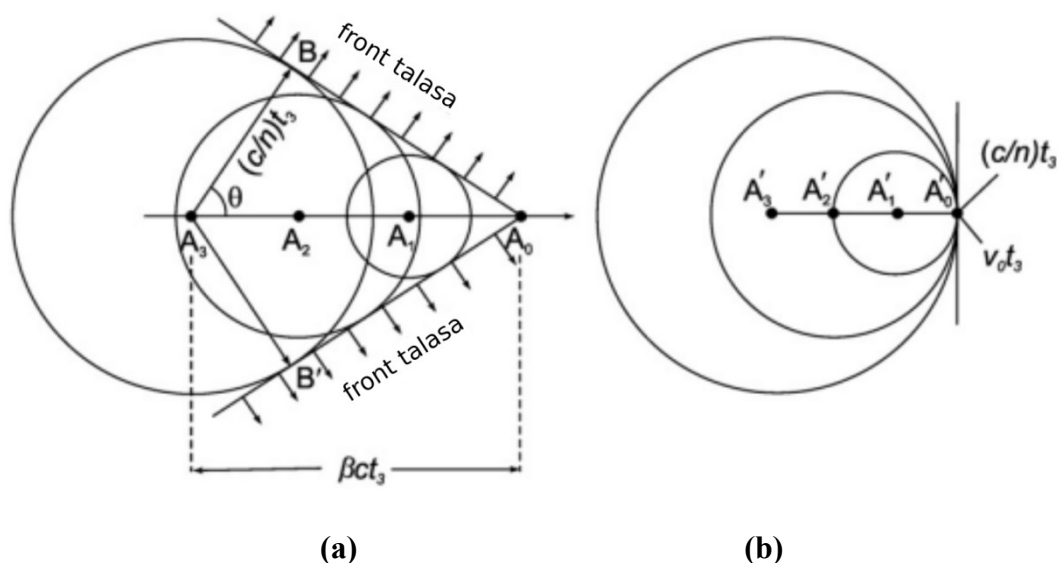
Talasnog fronta obrazuje sa pravcem kretanja elektrona ugao θ , a za izračunati put talasnog fronta i pređeni put elektrona dobija se uslov:

$$\cos \theta = \frac{A_3 B}{A_3 A_0} = \frac{(c/n)t_3}{\beta c t_3} = \frac{1}{\beta n}, \quad (5.11)$$

gde je $\beta = v/c$, relativna fazna brzina kretanja elektrona, i predstavlja odnos brzine elektrona i brzine svetlosti u vakuumu. Razmatranjem Slike 5.5 može se odrediti prag brzine elektrona koji je potreban da bi došlo do emisije Čerenkovljevog zračenja. Ukoliko se brzina smanjuje, skraćuju se rastojanja među tačkama A_i . Pri nižim brzinama jedna sfera nalazi se potpuno unutar druge i one tada ne formiraju obvojnici. Prag brzine, $\beta n = 1$, je slučaj kada tačka A zauzima poziciju A_0' na površini sfere, Slika 5.5b, i sfere imaju jedino zajedničku tangentu u tački A_0' . Tada je $(c/n)t_3 = v_0 t_3$, i konus sfernih talasa je kompresovan u ravan normalnu na osu kretanja u tački A_0' . Obvojnica sfernih talasa u slučaju kada je $v > c'$ je konus sa vrhom u tački A_0 i generatrisama $A_0 B$ i $A_0 B'$ u ravni crteža.

Dakle, Čerenkovljevo zračenje je anizotropno, tj. emituje se pod uglom θ u odnosu na pravac kretanja elektrona, pošto interferencija sprečava njegovo prostiranje u svim drugim pravcima. Uslov (5.11) ispunjen je jedino u slučaju kada je:

$$\beta n > 1 \quad (5.12)$$



Slika 5.5 Hajgensova konstrukcija sfernih talasa retardovanog potencijala produkovanih prolaskom naelektrisane čestice u nekoj sredini od tačke A_3 do A_0 brzinama: (a) $\beta n > 1$; (b) $\beta n = 1$

Ugao emisije Čerenkovljevog zračenja θ zavisi od fazne brzine elektrona i od indeksa prelamanja sredine u kojoj se taj elektron kreće. Maksimalni ugao emitovanog zračenja dobija se u slučaju $\beta = 1$, pa pri kretanju elektrona u vodi ($n = 1,333$) iznosi $\theta_{max} = \cos^{-1}\left(\frac{1}{n}\right) = 41,4^\circ$.

Relativna fazna brzina elektrona β zavisi od njegove kinetičke energije E :

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\frac{E}{m_0 c^2} + 1}\right)^2} \quad (5.13)$$

U izrazu (5.13) figuriše energija mirovanja elektrona, $m_0 c^2 = 511$ keV. Kada se u izrazu (5.13) primeni granična vrednost β za produkciju Čerenkovljevog zračenja, $\beta n = 1$, dobija se vrednost energetskog praga elektrona:

$$E_{prag} = m_0 c^2 \left[\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^{-1/2} - 1 \right] \quad (5.14)$$

koja zavisi od indeksa prelamanja sredine. Energetski prag je niži što su naelektrisane čestice koje produkuju Čerenkovljevo zračenje lakše, i što je indeks prelamanja sredine viši, zbog čega bi efikasnost detekcije u tom slučaju rasla. Za elektrone koji se kreću u vodi važi $E_{prag} = 262$ keV.

Kretanjem elektrona u nekoj sredini menja se njegova brzina, i veličina β varira u različitim segmentima pređenog puta. Ako se pretpostavi da je u nekom relativno malom delu ispitivanog spektra n konstanta, ukupna energija koju izrači elektron putem Čerenkovljevog zračenja biće:

$$W = \frac{e^2}{c^2} \int \omega d\omega \int_{\beta n > 1} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) dl, \quad (5.15)$$

gde je:

- l – dužina pređenog puta zavisna od β ;
- ω – frekvencija Čerenkovljevog zračenja.

U izrazu (5.15) donja granica integracije predstavlja prag brzine za produkciju Čerenkovljevog zračenja u datoj sredini, u slučaju kad je dužina puta $l \gg \lambda$ mnogo veća od talasne dužine emitovanih fotona ($l \gg \lambda$). Kako je emitovana energija po jedinici puta $dW/dl \sim keV/cm$, gubitak energije elektrona usled emisije Čerenkovljevog zračenja je zanemarljiv u poređenju sa jonizacionim gubicima.

Čerenkovljevo zračenje predstavlja kontinualni spektar talasnih dužina u UV i vidljivom području spektra. Poznavanje intenziteta emitovanih fotona od posebnog je interesa u slučaju merenja Čerenkovljevog zračenja radi identifikacije i analize radionuklida.

Ukupan broj fotona emitovanih od strane elektrona početne energije E u spektralnom regionu ograničenom talasnim dužinama od λ_1 do λ_2 , određuje se prema:

$$N_E = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \int_{\beta=\beta_{max}}^{\beta=\frac{1}{n}} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2}\right) dl \quad (5.16)$$

gde je $\alpha \sim 1/137$, konstanta fine strukture.

Relativna fazna brzina elektrona duž puta l opada od maksimalne početne brzine β_{max} do praga brzine $\beta_{prag} = 1/n$ potrebnog za emisiju Čerenkovljevog zračenja, uz pretpostavku je da je indeks prelamanja konstanta u celom ispitivanom spektralnom području.

Na osnovu izraza (5.16) može se proceniti da elektron energije 500 keV, krećući se u vodi ($n = 1,333$), generiše 10 fotona duž puta od 0,1 cm, koji se nalaze u oblasti vidljivog spektra od $\lambda_1 = 400$ nm do $\lambda_2 = 600$ nm. Domet elektrona od 500 keV je 0,2 cm, pa bi jedan takav elektron generisao ukupno 20 fotona u vodi.

Ovaj proračun, izveden za kretanje jednog elektrona poznate energije u vodi, daleko je komplikovaniji u slučaju β -čestica emitovanih u toku raspada radionuklida, pa se izraz (5.16) mora kombinovati sa funkcijom energetske raspodele emitovanih elektrona. Ukoliko je p_E verovatnoća emitovanja elektrona (raspadom nekog radionuklida) čije su energije u intervalu E i $E + dE$, onda se srednji ukupni intenzitet Čerenkovljevih emitovanih fotona po elektronu izražava na osnovu:

$$I = \int_0^{E_{max}} p_E N_E dE \quad (5.17)$$

Za elektrone čije energije ispunjavaju uslov energetske praga za emisiju Čerenkovljevog zračenja (5.12), broj emitovanih fotona se može izraziti i preko broja Čerenkovljevih fotona koji se emituju po jediničnoj energiji fotona:

$$\frac{dN}{dE} = L \frac{\alpha}{\hbar c} \sin^2 \theta \quad (5.18)$$

gde figurišu:

L – dužina pređenog puta elektrona;

$\hbar = h/2\pi$, h je Plankova konstanta.

Na osnovu izraza (5.18) može se zaključiti da bi ultrarelativistički elektron ($\beta = 1$; 1000 GeV) duž puta $L = 1$ cm u vodi emitovao $N = 320$ fotona unutar spektralnog intervala $\Delta E = 2$ eV.

Mehanizam emisije Čerenkovljevih fotona ne podrazumeva hemijsku fluorescenciju, pa samim tim ni relativno dugo vreme fluorescentnih deekscitacija. Procenjeno je da vreme trajanja Čerenkovljevog fotonskog bleska, generisano od strane elektrona energije 1 MeV, u vodi iznosi $0,326 \cdot 10^{-12}$ s (ukoliko je svetlosni impuls detektovan na rastojanju 1 cm paralelno putanji čestice u intervalu talasnih dužina 300-350 nm). Detekcija Čerenkovljevih impulsa uglavnom se odvija putem fotomultiplikatora. U većini tečnih scintilacionih brojača, fotokatode se sastoje od dve fotomultiplikatorske cevi pod uglom od 180° jedna naspram druge. Iako ovo nije optimalna postavka za detekciju usmerenog Čerenkovljevog zračenja, reflektujući materijal sa površine zidova komore za merenje omogućuje koincidentno brojanje Čerenkovljevih fotona u fotomultiplikatorima.

5.5. Metode separacije stroncijuma

U literaturi su opisane različite metode za određivanje ^{90}Sr u uzorcima iz životne sredine. Najčešće korišćene su: oksalna metoda, ekstrakciona metoda pomoću tributil fosfata (TBT) i ekstrakciona hromatografija pomoću Sr smole. Kvantitativna analiza radiostroncijuma uključuje četiri aspekta: predtretman uzorka (prevođenje uzorka u adekvatnu matricu), prekoncentraciju, hemijsku separaciju i detekciju β -zračenja.

5.5.1. Oksalna metoda za određivanje ^{90}Sr

Ova radiohemijska metoda zasniva se na oksalnom izdvajanju Ca i Sr, žarenju do oksida i korišćenju aluminijuma kao povlačivača ^{90}Y . Priprema uzorka obuhvata uparavanje veće zapremine vode (~30 l) do suvog ostatka pomoću UV lampe. Od ukupne količine uzorka vode za analizu se uzima po 2 g suvog ostatka, pri čemu se istovremeno rade najmanje po dve probe za svaki ispitivani uzorak.

Nakon uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između ^{90}Sr i ^{90}Y , ^{90}Y se izdvaja na povlačivaču $\text{Al}(\text{OH})_3$ koji se žari do oksida.

5.5.2. Ekstrakciona metoda za određivanje ^{90}Sr pomoću tributil fosfata (TBT)

Tributil fosfat (TBT) i dietilheksil fosforna kiselina (HDEHP) su najčešće korišćeni organski ekstraktori za separaciju ^{90}Y iz tečnih uzoraka, u kojima se pretpostavlja da se ^{90}Y nalazi u radioaktivnoj ravnoteži sa ^{90}Sr . Kao rezultat separacije dobija se stroncijum nataložen u vidu karbonata ili oksalata, koji se zatim rastvara u razblažnoj HCl ili HNO_3 kiselini. Uzorak pripremljen ovom metodom može se meriti na tečnom scintilacionom detektoru detekcijom Čerenkovljevog zračenja, kao i mešanjem uzorka sa scintilacionim koktelom.

5.5.3. Ekstrakciona hromatografija pomoću Sr smole

Najčešće korišćena metoda za izdvajanje ^{90}Sr je ekstrakciona hromatografija korišćenjem Sr-Spec smole. Ovom metodom stroncijum se efikasno vezuje za Sr-Spec smolu, koja je selektivna za jone stroncijuma, dok je propustljiva za jone kalcijuma, magnezijuma i većine drugih metala, kao i fisionih produkata. Prinos ove metode je preko 80%, vreme trajanja separacije iznosi nekoliko časova, a smola se može koristiti više puta.

Bez obzira na to koja metoda separacije se koristi, uzorak se može pripremiti za ispitivanje ^{90}Sr na tečnom scintilacionom spektrometru. Na kraju postupka separacije, stroncijum se taloži kao karbonat ili oksalat, a zatim se rastvori u razblaženoj HCl ili HNO_3 kiselini, i meša sa scintilacionim koktelom. Vodeni elutati iz hromatografskih kolona se mogu koristiti direktno, ili nakon dalje prerade, za određivanje koncentracije aktivnosti ^{90}Sr . Oni se mešaju sa scintilacionim koktelima ili se mere direktno detekcijom Čerenkovljevog zračenja. Hemijski prinos stroncijuma i itrijuma može se odrediti gravimetrijskom metodom na atomskom apsorpcionom spektrometru, plamenom fotometru ili korišćenjem ^{85}Sr kao trejsera.

5.6. Ispitivanje ^{90}Sr u vodi detekcijom Čerenkovljevog zračenja

Manje konvencionalna metoda merenja aktivnosti ^{90}Sr je detekcijom Čerenkovljevog zračenja tečnim scintilacionim brojačima, bez mešanja uzorka sa tečnim scintilatorima. Čerenkovljevo zračenje je usmereno, intenzitet mu zavisi od indeksa prelamanja sredine u kojoj se prostire i sastoji se iz kontinualnog spektra talasnih dužina 250-600 nm (u optičkom i UV delu elektromagnetnog spektra), tako da ga mogu detektovati fotomultiplikatori LSC uređaja, a odgovor fotomultiplikatora takođe zavisi od talasne dužine emitovane svetlosti. Tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220TM je pogodan za detekciju Čerenkovljevog zračenja, uzimajući u obzir njegov sistem pasivne i aktivne zaštite koja omogućuje niskofonska merenja.

Većinu Čerenkovljevog zračenja (98,6%) generišu elektroni emitovani iz ^{90}Y . Po uspostavljanju radioaktivne ravnoteže, merenjem aktivnosti ^{90}Y zapravo se određuje i aktivnost ^{90}Sr , što je prednost zbog velikih brzina elektrona emitovanih iz ^{90}Y , koje generišu Čerenkovljevo zračenje u medijumima, kao što su voda, mleko itd. Efikasnost detekcije i fonski odbroj zavise od LS brojača, protokola brojanja i tipa mernih bočica.

Direktna metoda ne zahteva nikakvu hemijsku pripremu, pa je veoma brza. Ovo je naročita prednost s obzirom na to da su metode separacije stroncijuma kompleksne i najčešće dugotrajne tako da je direktna metoda najefikasnija skrining metoda pogodna u slučaju nuklearnih akcidenata kada je potrebno brzo utvrditi da li je prisutna povećana koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u životnoj sredini. Dodatna pogodnost je i u tome što ne postoji interferencija od niskoenergetskih beta čestica čije su energije ispod praga potrebnog za emisiju Čerenkovljevog zračenja u vodi, ili od γ -zraka ili drugih radionuklida koji ne mogu generisati Čerenkovljevo zračenje. S obzirom da nema mešanja sa scintilacionom koktelom, u uzorcima nema hemiluminescencije kao ni hemijskog prigušenja.

Nedostatak ove metode je to što se, pored ograničenja u granici detekcije u odnosu na sve druge metode hemijske separacije, pri analizi netransparentnih uzoraka javlja obojeno prigušenje pri kojem se efikasnost detekcije redukuje, a samim tim se mogu dobiti potcenjene vrednosti za aktivnost ^{90}Sr . Obojene i zamućene vode nisu neuobičajena pojava pri uzorkovanju površinskih i podzemnih voda, pa je razmatranje problema i korekcija prigušenja detaljnije objašnjena u odeljku 5.6.3.

Uzorci vode zapremine 20 ml odmere se u plastične merne bočice, nakon čega su odmah spremni za merenje. Neaktivni uzorci pripremaju se odmeravanjem 20 ml destilovane vode u merne bočice. U svakom setu merenja potrebno je izmeriti i neaktivni uzorak i standard radi postizanja istih uslova merenja. Pre određivanja koncentracije aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u nepoznatom uzorku, potrebno je sistem kalibrisati, tj. odrediti efikasnost detekcije za dati tip mernih bočica i zapreminu uzorka merenjem kalibracionih standarda poznatih aktivnosti.

Za kalibraciju detektorskog sistema koristi se standardni kalibracioni izvor $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Koncentracija aktivnosti stroncijuma A (Bq l^{-1}), i pridružena kombinovana merna nesigurnost $u_c(A)$ (Bq l^{-1}) izračunavaju se korišćenjem izraza:

$$A = \frac{R_s - R_b}{\varepsilon V} \quad (5.19)$$

$$u_c(A) = A \sqrt{\frac{u_{R_N}^2}{R_N^2} + \frac{u_\varepsilon^2}{\varepsilon^2} + \frac{u_V^2}{V^2}} \quad (5.20)$$

gde je:

R_s [s^{-1}] i R_b [s^{-1}] – odbroji u ispitivanom i neaktivnom uzorku;

R_N [s^{-1}] = $R_s - R_b$, neto odbroj uzorka;

u_{R_N} [s^{-1}] = $\sqrt{u_{R_s}^2 + u_{R_b}^2}$, merna nesigurnost neto odbroja R_N ;

V [l] – zapremina analiziranog uzorka;

ε – efikasnost detekcije;

u_{R_s} [s^{-1}], u_{R_b} [s^{-1}], u_ε , u_V [l] – merne nesigurnosti R_s , R_b , ε , V .

Minimalna detektabilna aktivnost MDA određuje se prema:

$$MDA = 3,29 \frac{\sigma(R_b) \sqrt{2}}{\varepsilon V}, \quad (5.21)$$

gde je $\sigma(R_b)$, merna nesigurnost odbroja neaktivnog uzorka. Povećavanjem vremena merenja smanjuje se $\sigma(R_b)$, pa se i postignuta donja granica detekcije koncentracije aktivnosti stroncijuma smanjuje.

5.6.1. Interferencija sa drugim radionuklidima.

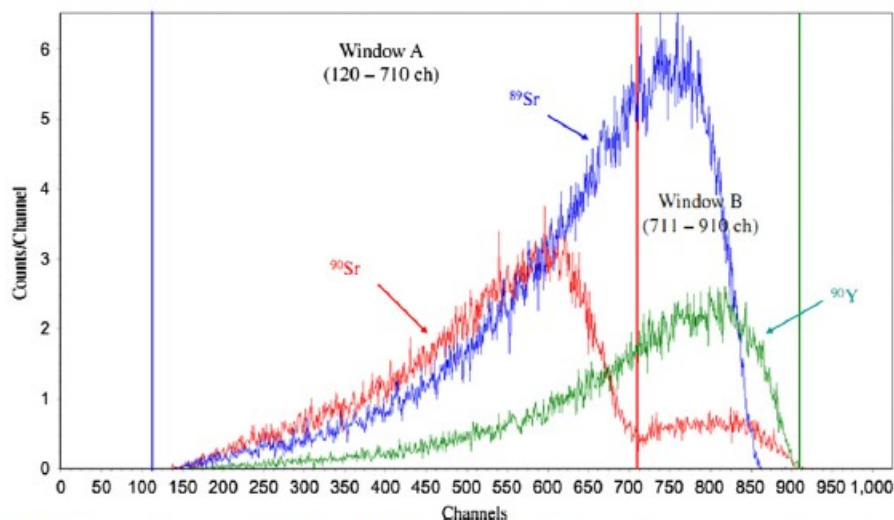
Pri detekciji ^{90}Sr Čerenkovljevim zračenjem javlja se problem interferencije sa drugim radionuklidima prisutnim u merenom uzorku koji imaju dovoljnu energiju za emisiju Čerenkovljevog zračenja u vodi. Izotop ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ d) je beta emiter sa dve glavne grane raspada ($E_{max,1} = 334$ keV, $I_{\beta,1} = 7,3\%$ i $E_{max,2} = 606$ keV, $I_{\beta,2} = 90\%$), tako da bi, u principu, imao manju efikasnost detekcije od $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ali bi se njegovo prisustvo moglo detektovati γ -spektroskopskim metodama (linija $E_{\gamma} = 364,5$ keV, $I_{\gamma} = 82\%$).

Drugi problem bi mogao nastati ukoliko je ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,07$ god) prisutan u uzorku ($E_{max,1} = 514$ keV, $I_{\beta,1} = 94,4\%$ i $E_{max,2} = 1175,6$ keV, $I_{\beta,2} = 5,6\%$), ali je utvrđeno da je njegov doprinos Čerenkovljevom zračenju manji od 5% pri detekciji ovog izotopa na Quantulusu 1220, dok je nana TriCarb-u utvrđena efikasnost 2,1%. Izotop ^{137}Cs je moguće detektovati i γ -spektroskopijom (linija $E_{\gamma} = 661,7$ keV, $I_{\gamma} = 85\%$).

Efikasnost detekcije ^{40}K ($T_{1/2} = 1,277 \cdot 10^9$ god, $E_{max} = 1312$ keV, $I_{\beta} = 89,3\%$) putem Čerenkovljevog zračenja u vodi je $\approx 30\%$. Njega je moguće detektovati γ -spektroskopijski (linija $E_{\gamma} = 1460,8$ keV, $I_{\gamma} = 11\%$).

Najproblematičnije je prisustvo izotopa ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,53$ d) koji je dominantno beta emiter ($E_{max} = 1495$ keV, $I_{\beta} = 99,99\%$), a s obzirom na njegovu visoku energiju beta zračenja, efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja je dosta visoka, 30-40%. ^{89}Sr emituje gama liniju vrlo slabog intenziteta, $E_{\gamma} = 909$ keV, $I_{\gamma} = 0,01\%$, tako da ukoliko je prisutan u uzorku, potrebno je izvršiti hemijsku separaciju izotopa ^{89}Sr . U suprotnom, izmerena koncentracija aktivnosti uzorka koji nije prošao hemijsku separaciju predstavlja ukupnu aktivnost koja potiče od ^{89}Sr i ^{90}Sr . Na Slici 5.6 prikazan je LSC β -spektar ^{89}Sr , ^{90}Sr i ^{90}Y .

Ispitivanja ^{90}Sr i analiza beta spektra je komplikovana zbog toga što je potrebno razlikovati spektre koji potiču od ^{89}Sr , ^{90}Sr i ^{90}Y , a koji se preklapaju (Slika 5.6). Pored toga, potrebno je sa što manjim gubicima izdvojiti stroncijum od kalcijuma i drugih izotopa.



Slika 5.6 LSC β -spektri ^{89}Sr , ^{90}Sr i ^{90}Y

Pomenuti radionuklidi mogu se naći u površinskim vodama jedino u slučaju nuklearnog akcidenta, ali kako se u situacijama kada je detektovana povišena aktivnost uzorci redovno analiziraju i metodama γ -spektroskopije, njihovo prisustvo bi bilo detektovano, te bi se njihov doprinos oduzeo od ukupnog odbroja Čerenkovljevog zračenja. Kako je γ -spektroskopijom moguće odrediti koncentraciju aktivnosti ^{131}I , ^{137}Cs , ^{40}K u ispitivanom uzorku, na osnovu tih vrednosti (uz poznatu efikasnost detekcije pojedinačnih radionuklida) potrebno je oduzeti odgovarajuće odbroje od ukupnog neto odbroja spektra generisanog Čerenkovljevom zračenjem u uzorku. Preostali odbroji reprezentuju ukupnu koncentraciju aktivnosti radioaktivnih stroncijumovih izotopa $^{89,90}\text{Sr}$, s obzirom da brza metoda ne može razlikovati ova dva izotopa stroncijuma.

U slučaju monitoringa podzemnih voda, utvrđeno je da nema interferencije ^{89}Sr , a koncentracije aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ su bliske detekcionom limitu. U slučaju nuklearnih akcidenata, kao i pri ispitivanju otpadnih voda oko reaktora, očekuju se povišene koncentracije ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y i ^{91}Y . Na osnovu rezultata ispitivanja stroncijuma u podzemnim i površinskim vodama oko Černobila LSC tehnikama pokazano je da te vode sadrže povišenu koncentraciju ^3H , ^{137}Cs i ^{90}Sr . Prilikom detekcije Čerenkovljevog zračenja u visokoaktivnim vodama ne dolazi do interferencije sa drugim radionuklidima. Dakle, u slučaju nuklearnih akcidenata, prvo je potrebno γ -spektrometrijski detektovati sadržaj ^{137}Cs i srazmerno utvrđenoj aktivnosti oduzeti ^{137}Cs odbroje od spektra Čerenkovljevog zračenja u LS brojaču, nakon čega je moguće odrediti aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

U literaturi postoji više predloženih tehnika simultanog merenja ^{89}Sr i ^{90}Sr na LS brojačima. Najperspektivnija (sa nesigurnošću do 20%) je metoda kombinacije detekcije Čerenkovljevog zračenja i merenja uzorka kojem je dodat tečni scintilacioni koktel u dva prozora. Alternativno, ukoliko bi se prethodno izvršila separacija stroncijuma u uzorcima, prikupljanje spektra Čerenkovljevog zračenja odmah nakon pripreme odredilo bi koncentraciju aktivnost ^{89}Sr , a ukoliko bi se isti uzorak merio nakon nekoliko dana, utvrdio bi se i sadržaj ^{90}Y (odnosno ^{90}Sr) u uzorku.

5.6.2. Optimizacija direktne metode ispitivanja ^{90}Sr u vodi

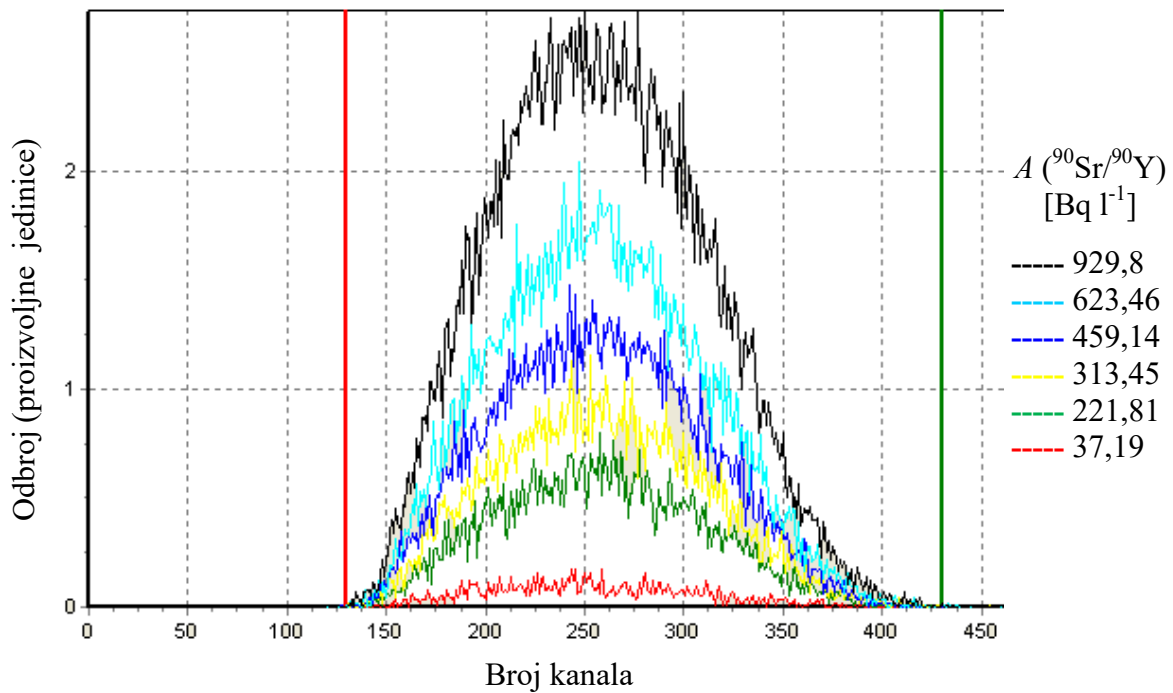
5.6.2.1. Uticaj zapremine uzorka i tipa mernih bočica pri kalibraciji sistema

Pošto se Čerenkovljevo zračenje emituje pod specifičnim uglovima u odnosu na pravac kretanja elektrona, promene u zapremini uzorka će uticati na uglove skretanja po reflektujućem materijalu u okolnim zidovima komore za merenje postavljene naspram fotomultiplikatora. Rezultati eksperimentalnog utvrđivanja optimalne zapremine uzorka su sledeći: povećavanjem zapremine uzorka (u ispitivanom opsegu od 5 ml do 20 ml) raste nivo pozadinskog zračenja, kao i efikasnost detekcije, ali i postignuta *MDA* blago raste. Maksimalna vrednost faktora dobrote (*FOM* - Figure of Merit) postiže se sa 5 ml zapremine uzorka vode, a pri zapremini uzorka od 10 ml postiže se najniža granica detekcije i najviša vrednost *FOM*, ali je uobičajeno koristiti zapreminu od 20 ml uzorka za merenje zbog manjeg obojenog prigušenja u uzorku (radi minimizacije efekata obojenog prigušenja).

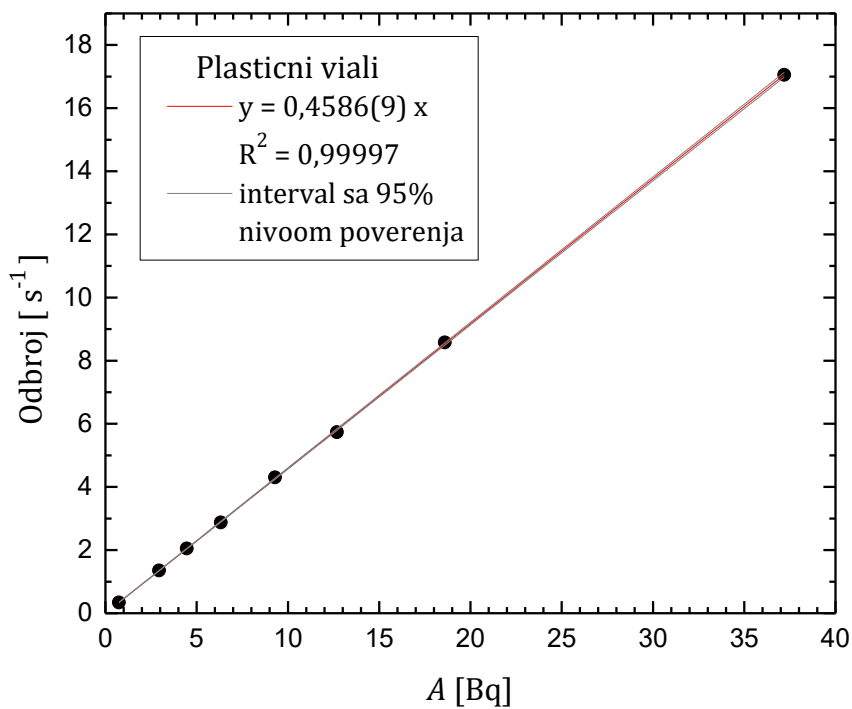
U svrhu kalibracije sistema potrebno je pripremiti nekoliko kalibracionih uzoraka sa različitim aktivnostima $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standarda u destilovanoj vodi, tako da ukupna zapremina svakog uzorka iznosi 20 ml. Posle uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između ^{90}Sr i ^{90}Y (18 dana) pripremljeni kalibracioni uzorci se mere u više ciklusa od po najmanje 100 min. Optimalni prozor za numeričku akviziciju podataka određen je na osnovu snimljenih spektara prema najvišoj *FOM* vrednosti prema (2.37), Tabela 5.2, i postavljen je između kanala 130-430 (Slika 5.7). Odbroj pozadinskog zračenja slabo zavisi od širine izabranog prozora, dok efikasnost opada sa sužavanjem prozora, tako da je odabran opseg koji pokriva čitav spektar. Izgled spektara koji su generisani Čerenkovljevim zračenjem $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vodi prikazan je na Slici 5.7.

Tabela 5.2 Selekcija optimalnog prozora (plastične merne bočice)

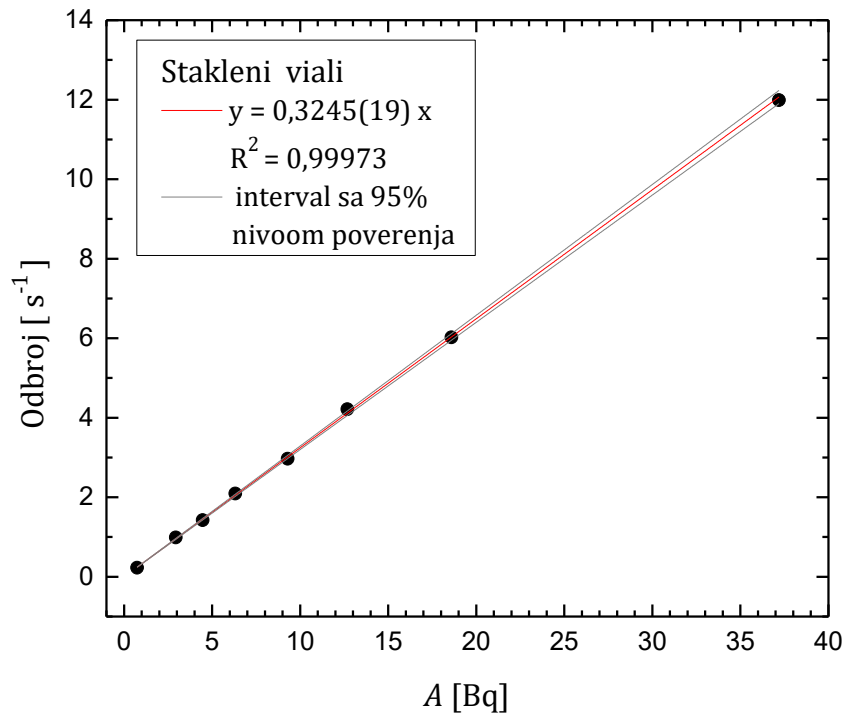
Opseg kanala	Efikasnost [%]	<i>Background</i> [s^{-1}]	<i>FOM</i>
130-430	45,86(9)	0,008	4381,5
150-400	45,606(24)	0,008	4333,1
180-370	42,56(7)	0,007	4312,7
190-360	40,35(6)	0,007	3876,5
200-350	37,62(8)	0,006	3931,3



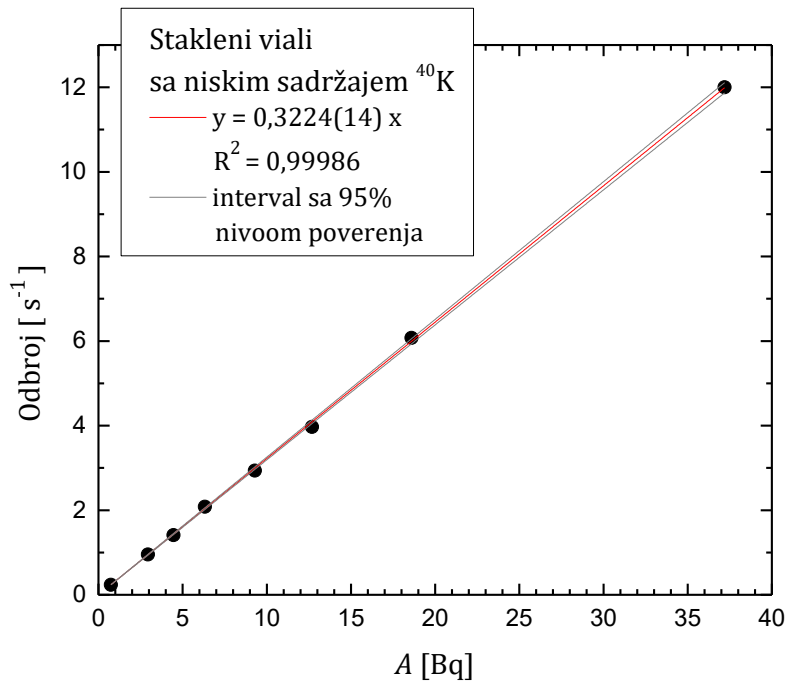
Slika 5.7 Spektar generisan Čerenkovljevim zračenjem ⁹⁰Sr/⁹⁰Y (EasyView)



Slika 5.8 Kalibracija ⁹⁰Sr merenja u 20 ml vode u plastičnim bočicama



Slika 5.10 Kalibracija ^{90}Sr merenja u 20 ml vode u staklenim bočicama.



Slika 5.9 Kalibracija ^{90}Sr merenja u 20 ml vode u staklenim bočicama sa niskim sadržajem ^{40}K

Kalibracione prave dobijene na osnovu odbroja izmerenih kalibracionih uzoraka ^{90}Sr poznatih koncentracija aktivnosti u tri tipa mernih bočica – plastičnim, staklenim sa niskim sadržajem ^{40}K i staklenim predstavljene su na slikama 5.8–5.10. Podaci su u saglasnosti sa linearnim fitom, a efikasnost detekcije dobija se kao koeficijent pravca kalibracione prave.

Pregled karakteristika određenog tipa mernih bočica – nivo pozadinskog zračenja, efikasnost detekcije i dobijena *FOM* vrednost dat je u Tabeli 5.3, iz koje se može zaključiti da plastične merne bočice najbolje odgovaraju niskofonskim merenjima sadržaja stroncijuma u vodi, pošto imaju niži nivo pozadinskog zračenja od staklenih viala (usled prirodne radioaktivnosti u staklu poreklom od ^{40}K i izotopa U). Takođe, u plastičnim mernim bočicama je veća efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja zbog efekata disperzije ili rasejanja anizotropnih (usmerenih) fotona u plastici, zbog kojih njihova raspodela postaje izotropna, pa raste i efikasnost brojanja (verovatnoća detekcije) fotona u fotomultiplikatorskim cevima. Efikasnost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u plastičnim mernim bočicama pri zapremini uzorka od 20 ml iznosi 45,86(9) % na LSC detektoru Quantulus 1220.

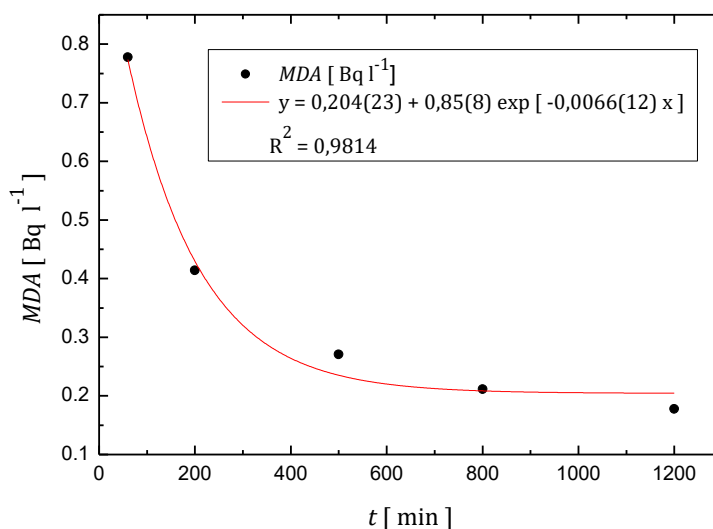
Tabela 5.3 Selekcija mernih bočica (opseg kanala je fiksiran na 130-430, zapremina 20 ml))

Tip merne bočice (20 ml)	Efikasnost [%]	Fonski odbroj[s^{-1}]	<i>FOM</i>
Plastična	45,86 (9)	0,0080 (4)	4381,5
Staklena	32,45 (19)	0,0210 (8)	835,7
Staklena - sa niskim sadržajem ^{40}K	32,24 (14)	0,0140 (6)	1237,4

5.6.2.2. Granica detekcije

Zavisnost minimalne detektibilne aktivnosti od vremena merenja, prema izrazu (5.21), predstavljena je na Slici 5.11. Granica detekcije za ispitivanje ^{90}Sr u vodi detekcijom Čerenkovljevog zračenja bez ikakve pripreme uzorka iznosi $0,32 \text{ Bq l}^{-1}$ za merenja u trajanju od 300 min, što je u skladu sa podacima iz literature. Ova metoda može da se koristi za ispitivanje ^{90}Sr u pijaćoj vodi, s obzirom da je dobijena granica detekcije niža od granice detekcije koje treba da zadovoljavaju metode za ispitivanje stroncijuma u pijaćoj vodi ($0,4 \text{ Bq l}^{-1}$), a koje propisuje EURATOM direktiva.

Može se zaključiti da je primenjena direktna metoda merenja radiostroncijuma odlična skrining tehnika, izuzetno jednostavna, brza i pouzdana. Separacijom stroncijuma iz uzoraka moguće je postići i niže detekcione limite (L_D), npr. dvonedeljnim postupkom izdvajanja ^{90}Sr iz 50-100 l uzorka podzemne vode moguće je postići $L_D < 10^{-4} \text{ Bq l}^{-1}$, dok je pri separaciji ^{90}Sr iz 1-100 ml radioaktivnih otpadnih voda $L_D \geq 0,1 \text{ Bq l}^{-1}$.



Slika 5.11 Postignuta granica minimalne detektibilne koncentracije aktivnosti ^{90}Sr

5.6.3. Korekcija obojenog prigušenja pri ispitivanju ^{90}Sr u vodi detekcijom Čerenkovljevog zračenja

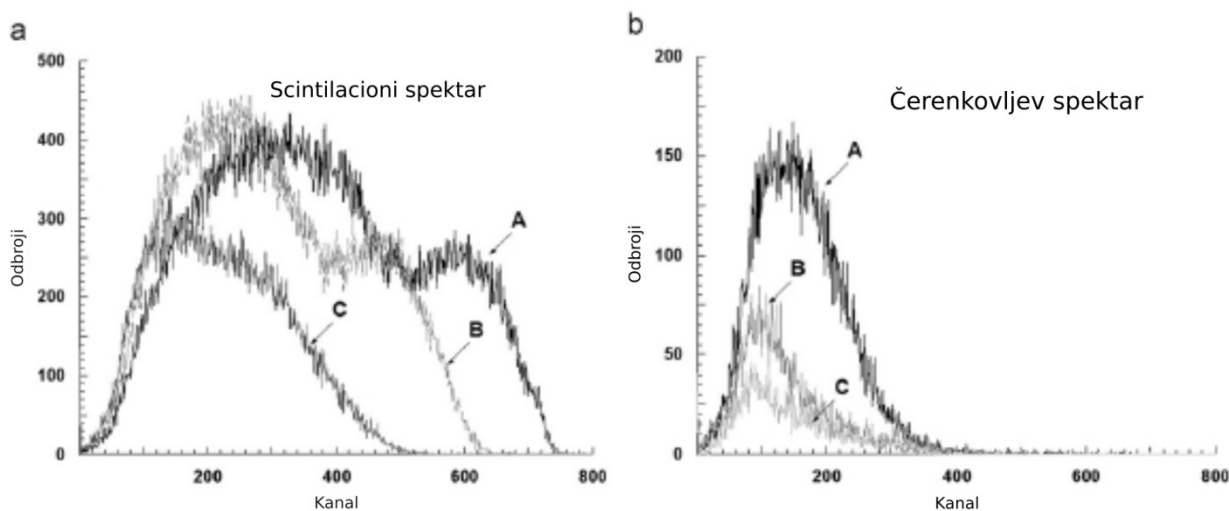
Uzorci voda u kojima se meri sadržaj radiostroncijuma često su obojeni, čak i nakon radiohemijskih procedura pripreme. S obzirom da prisustvo boje u uzorcima redukuje broj fotona transmitovanih kroz sredinu i izaziva pomeranje spektra Čerenkovljevog zračenja u odnosu na spektar neprigušenog standarda, pri određivanju aktivnosti uzoraka neophodno je korigovati efikasnost detekcije i fonski odbroj u obojenim uzorcima.

U svrhu korekcije obojenog prigušenja kod Čerenkovljevog zračenja, moguće je primeniti više analitičkih konvencionalnih metoda: 1) metodu internog standarda (koji je tačan ali zahteva dosta vremena), 2) SCR (*spectrum channel ratio*) metodu, i 3) ako je brojač opremljen višekanalnim analizatorom – metode merenja QIP-a (*quench indicating parameter*), kao što su SIS ili SQP(I). Pri određivanju sadržaja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, SCR metoda se pokazala boljom od merenja QIP-a, pošto manje zavisi od koncentracije aktivnosti uzorka (selekcija prozora kod SCR metode omogućuje minimizaciju uticaja fonskog odbroja na spektar uzorka).

Pri merenju na Quantulusu, od parametara koji su indikatori nivoa prigušenja, dostupno je samo merenje SQP(E) na osnovu merenja eksternog standarda ^{152}Eu , koji nije relevantan parametar u ovom slučaju. Klasične metode korekcije prigušenja pogodne su za opis promene spektara (tj. promene QIP-a) koji se generišu u scintilatorima; na Slici 5.12a vidljive su promene oblika, kao i pozicije kraja spektra u slučaju rastućeg prigušenja, pa su merenja QIP-a zaista delotvorna u korekciji prigušenih uzoraka. Spektar Čerenkovljevog zračenja, s druge strane, Slika 5.12b, manje se menja u slučaju rastućeg prigušenja (npr. vidi se da se desni kraj spektra ne pomera bitnije na levu stranu, što odgovara slaboj promeni

SQP(E) parametra, pa njegovo merenje nema naročitu svrhu pri korekciji prigušenja kod detekcije Čerenkovljevog zračenja). Zbog toga su konvencionalne metode korekcije ograničene i ne mogu se primeniti u slučajevima jako prigušenih uzoraka. SCR metoda pokazala se kao najadekvatnija od svih konvencionalnih metoda korekcije prigušenja pri detekciji Čerenkovljevog zračenja, s obzirom da se odnos odbroja u dva različita prozora zaista menja sa nivoom prigušenja i kod spektra Čerenkovljevog zračenja, Slika 5.12b.

U literaturi je prvo bilo rasprostranjeno mišljenje da γ -zranci emitovani iz izotopa eksternih standarda (izuzev ^{226}Ra) generišu spektar Komptonovih elektrona čije su energije ispod praga za produkciju Čerenkovljevog zračenja u uzorcima pa ih nije moguće upotrebiti u korekciji prigušenja. Međutim, najnovija istraživanja na Quantulusu pokazuju da je moguće iskoristiti izvor eksternog standarda u tzv. ESAR metodi (*External Source Area Ratio*), koja je mnogo pogodnija od svih nabrojanih konvencionalnih metoda. Zasniva se na činjenici da površina spektra Čerenkovljevog zračenja ^{152}Eu ¹⁸ kojim se ozračuje uzorak zavisi od nivoa prigušenja u uzorku, kao što je vidljivo na primeru sa Slike 5.12b. Oduzimanjem spektra uzorka snimljenog bez prisustva ^{152}Eu od spektra dobijenog kada je uzorak izložen zračenju ^{152}Eu , dobija se čist spektar ^{152}Eu , koji ima isti nivo prigušenja kao i uzorak. Ukoliko se snime spektri ^{152}Eu , prilikom izlaganja uzorka rastućeg nivoa prigušenja zračenju iz ^{152}Eu , dobiće se kalibraciona kriva zavisnosti efikasnosti detekcije od ^{152}Eu odbroja (površine celog spektra ^{152}Eu).



Slika 5.12 Spektri eksternog standarda ^{152}Eu generisani: a) u scintilacionoj sredini, b) putem Čerenkovljevog zračenja u prisustvu rastućeg nivoa prigušenja – (A) neprigušeni spektri, (B) prigušeni sa $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (C) prigušeni sa $450 \text{ mg l}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

¹⁸ ^{152}Eu se raspada 72,1% elektronskim zahvatom do ^{152}Sm , 27,9% β^- raspadom do ^{152}Gd , a 0,02% se raspada β^+ raspadom. Raspadi su praćeni emisijom γ -zračenja, a energije i intenziteti relevantnih linija su: 1,41 MeV (22%), 1,13 MeV (13%), 1,09 MeV (12%), 0,965 MeV (15%), i 0,779 MeV (14%).

Za korekciju obojenog prigušenja pri određivanju stroncijuma detekcijom Čerenkovljevog zračenja koristi se SCR metoda (*spectrum channel ratio*). SCR metoda je pogodna posebno kod visokoaktivnih uzoraka kod kojih je potrebno postići zadovoljavajuću statistiku brojanja, a osetljivost metode opada sa smanjenjem energije β -emitera. Ova metoda se ne može primeniti kod niskih aktivnosti zbog velikih statističkih nesigurnosti pri brojanju. Pomeranje spektra prigušenih uzoraka vidljivo je preko izračunatog odnosa njihovih odbroja u dva regiona - CR (*channel ratio*), definisanog kao:

$$CR = \frac{n_A}{n_B} \quad (5.22)$$

gde je:

n_A – integralni odbroj u A prozoru, koji se odnosi na celokupni spektar $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$,
 n_B – neto odbroj u B prozoru, odnosi se na visokoenergetski deo spektra.

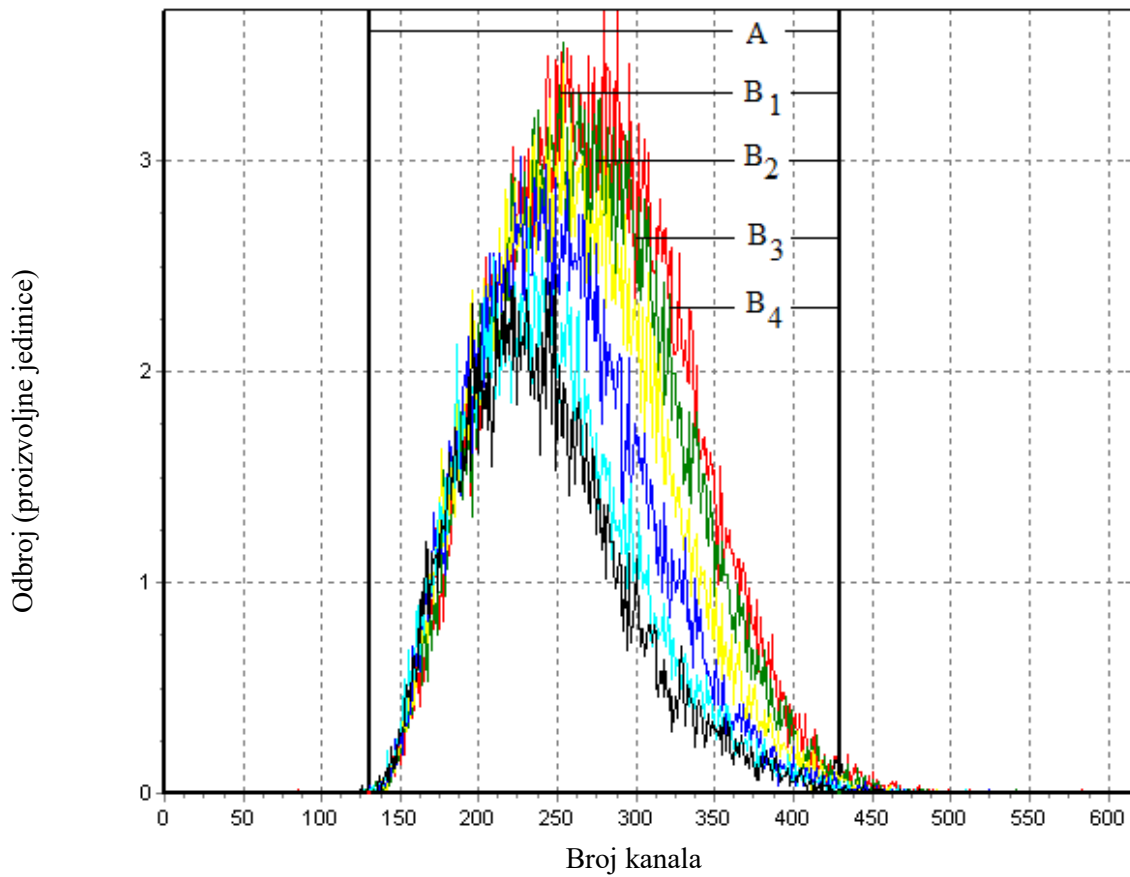
Na ovaj način određena vrednost CR je karakteristika specifičnog nivoa obojenog prigušenja, i njoj odgovara određena vrednost efikasnosti i fonskog odbroja.

Faktor obojenja f definiše se kao:

$$f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (5.23)$$

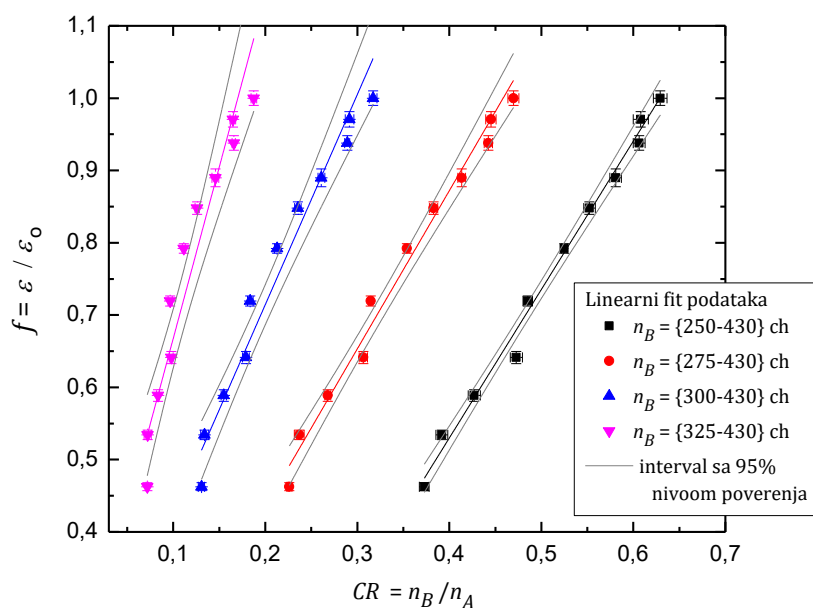
gde je ε – efikasnost detekcije koja odgovara utvrđenoj vrednosti CR i koja odstupa od referentne efikasnosti detekcije Čerenkovljevog zračenja u neprigušenim uzorcima ε_0 .

Da bi se eksperimentalno utvrdio odnos f i CR , potrebno je napraviti set kalibracionih uzoraka istih aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ kojima je dodata rastuća koncentracija obojenog prigušenja. Kako je u literaturi definisano da bi opseg prozora B trebalo da počinje od kanala sa najvišim odbrojem, odabrana su 4 različita prozora B za koje su određeni odnosi CR (Slika 5.13), pa je ispitano i da li širina prozora B utiče na validnost korekcije, tj. dobijene korekcione prave prigušenja. Rezultati merenja ukazuju da se vrednost faktora obojenja f povećava kako se CR približava referentnoj vrednosti za koju je $f = 1$. Dobijeni rezultati se u istraženom opsegu vrlo dobro slažu sa linearnim fitom, Slika 5.14. Funkcije fita koje odgovaraju zavisnosti $f(CR)$ za četiri različita B prozora zapisane su u Tabeli 5.4. Merne nesigurnosti parametara su male, mada je pokazano da za izrazita prigušenja pri kojima je $CR \approx 0,16$ primena fita nije preporučena jer je merna nesigurnost fita $>20\%$. Ovo je zaista i potvrđeno pri testiranju metode na nekoliko prigušenih uzoraka, što je prikazano u Tabeli 5.5.



Slika 5.13 SCR metod – selekcija n_A i n_B prozora (opsega kanala)

Utvrđeno je da pozadinsko zračenje slabo zavisi od nivoa prigušenja za $CR \gtrsim 0,27$, ukoliko se uzmu u obzir i merne nesigurnosti, mada je evidentno da je za viši nivo prigušenja fonski odbroj nešto manji. Odnos kanala CR ne može biti određen za fonske uzorke upravo zbog mernih nesigurnosti.



Slika 5.14 Kalibracione prave korekcije – SCR metoda

Tabela 5.4 Jednačine korekcije obojenog prigušenja (Slika 5.11)

Opseg kanala n_B	Jednačina korekcije
$n_B = \{250 - 430\}$	$-0,29(3) + 2,05(6) x, \quad R^2 = 0,9908$
$n_B = \{275 - 430\}$	$-0,003(32) + 2,19(10) x, \quad R^2 = 0,9804$
$n_B = \{300 - 430\}$	$-0,13(4) + 2,91(21) x, \quad R^2 = 0,9520$
$n_B = \{325 - 430\}$	$-0,19(6) + 4,7(5) x, \quad R^2 = 0,8985$

U Tabeli 5.5 predstavljena je evaluacija SCR metode korekcije na uzorcima iz Tabele 5.4 kojima je dodat različit nivo obojenog prigušenja (žute jestive boje). Uzorci su poređani od najmanje do najviše prigušenog. U drugoj koloni izračunata je njihova koncentracija aktivnosti na osnovu odbroja u celom spektru (kanali 130-430) bez primene korekcije. Kao što se vidi, relativna odstupanja δ dobijena su u opsegu 12-92%, u zavisnosti od nivoa prigušenja. Predstavljene su i izračunate korigovane koncentracije aktivnosti na osnovu četiri CR vrednosti dobijene za četiri različita opsega prozora B (prema Slici 5.11). Najbolji rezultati (najmanja odstupanja, reda 10%) dobijaju se pri najvećem opsegu prozora B , $n_{B-1} = \{250 - 430\}$, tako da se ta korekciona prava usvaja za korekciju obojenog prigušenja pri određivanju ^{90}Sr aktivnosti. Kako se opseg prozora B sužava, korekzione prave se pokazuju sve neadekvatnijim, pogotovo za uzeti prozor $n_{B-4} = \{325 - 430\}$, gde se za sve uzorke dobijaju vrednosti $CR \leq 0,11$, pa su i relativna odstupanja $> 20\%$. Poslednji uzorak u Tabeli 5.5 jako je prigušen, tako da se i uz primenjenu korekciju za prozor $B-1$ dobija relativno odstupanje 17,3%. Ovaj rezultat je očekivan, jer je već utvrđeno da pri izrazito visokim

koncentracijama prigušenja SCR metoda koriguje rezultate sa relativnim odstupanjima većim od 10%. Za taj uzorak dobijen je odnos $CR = 0,35$, a vidi se da kako vrednost CR opada za uzete prozore B-2, B-3 i B-4, zaista se dobijaju rezultati koncentracija aktivnosti sa sve većim relativnim odstupanjima od pravih vrednosti.

Tabela 5.5 Evaluacija SCR metode korekcije, ε je efikasnost detekcije, δ je relativno odstupanje koncentracija aktivnosti za različite nivoe prigušenja u odnosu na referentnu vrednost, $CR = n_A/n_B$.

Referentna A [Bq l ⁻¹]	A [Bq l ⁻¹] bez korekcije $\varepsilon = 45,86(9)\%$	A [Bq l ⁻¹] - primenjena korekcija			
		$n_B - 1$ 250-430 ch	$n_B - 2$ 275-430 ch	$n_B - 3$ 300-430 ch	$n_B - 4$ 325-430 ch
111,6 (6)	99,4 (27) $\delta = 12,3\%$	120 (10) $CR = 0,55$ $\varepsilon = 38(3)\%$ $\delta = 7,0\%$	123 (11) $CR = 0,37$ $\varepsilon = 37(3)\%$ $\delta = 9,3\%$	129 (15) $CR = 0,22$ $\varepsilon = 35(4)\%$ $\delta = 13,5\%$	144 (23) $CR = 0,11$ $\varepsilon = 32(5)\%$ $\delta = 22,5\%$
		81 (7) $CR = 0,51$ $\varepsilon = 34,5(29)\%$ $\delta = 8,1\%$	83 (7) $CR = 0,34$ $\varepsilon = 34(3)\%$ $\delta = 10,4\%$	90 (11) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 31(4)\%$ $\delta = 17,3\%$	108 (19) $CR = 0,08$ $\varepsilon = 26(4)\%$ $\delta = 31,1\%$
37,19 (19)	25,3 (13) $\delta = 47,0\%$	41 (5) $CR = 0,44$ $\varepsilon = 28,3(27)\%$ $\delta = 9,3\%$	44 (5) $CR = 0,27$ $\varepsilon = 26,6(27)\%$ $\delta = 15,5\%$	46 (7) $CR = 0,14$ $\varepsilon = 25(3)\%$ $\delta = 19,2\%$	51 (10) $CR = 0,06$ $\varepsilon = 23(4)\%$ $\delta = 27,1\%$
		170 (17) $CR = 0,43$ $\varepsilon = 27,1(27)\%$ $\delta = 12,5\%$	183 (19) $CR = 0,25$ $\varepsilon = 25,2(26)\%$ $\delta = 18,7\%$	198 (27) $CR = 0,13$ $\varepsilon = 23(3)\%$ $\delta = 24,8\%$	228 (43) $CR = 0,05$ $\varepsilon = 20(4)\%$ $\delta = 34,7\%$
148,8 (7)	100,6 (7) $\delta = 47,9\%$	225 (28) $CR = 0,35$ $\varepsilon = 19,7(24)\%$ $\delta = 17,3\%$	235 (29) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 18,9(23)\%$ $\delta = 20,9\%$	247 (38) $CR = 0,09$ $\varepsilon = 18,0(28)\%$ $\delta = 24,7\%$	259 (52) $CR = 0,04$ $\varepsilon = 17(3)\%$ $\delta = 28,2\%$
		96,9 (9) $\delta = 92,0\%$			

5.7. Uticaj ⁹⁰Sr na zdravlje ljudi

Radionuklid ⁹⁰Sr lako se prenosi kroz životnu sredinu formirajući različita jedinjenja, npr. halogenide, okside i sulfide. Čovek se može kontaminirati ovim radionuklidom putem inhalacije (prašine), ingestije (ishranom, uglavnom putem mleka i mlečnih proizvoda) ili direktnim kontaktom (transkutanom resorpcijom). Izotopi stroncijuma su homogeno distribuirani u organizmima biljaka, životinja i ljudi, a kada dospeju u njih slede metabolički put kalcijuma. Resorpcija ⁹⁰Sr prati resorpciju kalcijuma, tako da je povećanje njegove koncentracije indikator smanjenja koncentracije i usvajanja kalcijuma u organizmu.

Resorpcija ^{90}Sr u organizmu čoveka i životinja zavisi od niza faktora, od kojih je posebno značajan tip biljne hrane koja se koristi u ishrani.

Radionuklid ^{90}Sr najviše se inkorporira u koštanom tkivu u obliku hidroksiapatita, te pripada grupi osteotropnih radionuklida. Nakon kontaminacije 70 - 80 % ^{90}Sr se izluči iz organizma, dok se preostalih 20 - 29 % deponuje u kostima; ostatak od oko 1 % može se naći u mekim tkivima. Kada dospe u kosti, ^{90}Sr ostaje u njima duži niz godina izlažući zračenju ne samo koštanu masu, već i ćelije koje učestvuju u eritropoezi i osteoblaste. Biološka eliminacija ^{90}Sr iz organizma ima tri faze: 1) izlučivanje iz krvi i mekih tkiva; 2) izlučivanje iz organa (gde je čvršće vezan), i 3) izlučivanje iz kostiju, što je najsporija faza. Efektivno vreme polueliminacije ^{90}Sr za kritični organ - kosti, iznosi oko 17 godina. Biološko vreme poluživota ^{90}Sr zavisi od niza faktora, kao što su vrsta organizma, starost i dr. i kreće se u dosta širokom opsegu.

Izotop ^{90}Sr koji se ugradi u kosti može potencijalno uzrokovati karcinom kostiju (osteosarkom), leukemiju, karcinom pluća ili kože. Rizik razvoja karcinoma zavisi od koncentracije ^{90}Sr u životnoj sredini i od uslova izloženosti. Mlade jedinke osetljivije su na štetno dejstvo ovog radionuklida od odraslih. Kostii mladih organizama vezuju 5 - 10 puta veću količinu stroncijuma nego starijih organizama, što je posledica velike potrebe za kalcijumom u vreme rasta kostiju.

6. LSC METODE ZA ODREĐIVANJE SADRŽAJA ^{14}C U VODI

6.1. Radioaktivni izotop ugljenika ^{14}C

Ukupan sadržaj ugljenika na Zemlji iznosi oko $1,6 \cdot 10^{21}$ kg, pri čemu se $4,1 \cdot 10^{16}$ kg razmenjuje između atmosfere, okeana i biosfere. U atmosferi se gotovo celokupni ugljenik nalazi u obliku ugljen-dioksida (CO_2), dok je manje od 1% u obliku ugljen-monoksida, metana, formaldehida i drugih jedinjenja. U Tabeli 6.1 prikazane su osobine ugljenikovih izotopa (izotopska masa, vrsta raspada, maksimalna energija raspada, period poluraspada i prirodna zastupljenost). Odnos koncentracija pojedinih ugljenikovih izotopa uglavnom je isti u celoj biosferi: na jedan atom ^{14}C dolazi 10^{12} atoma ugljenika ^{12}C i 10^{10} atoma ^{13}C .

Tabela 6.1 Osobine ugljenikovih izotopa

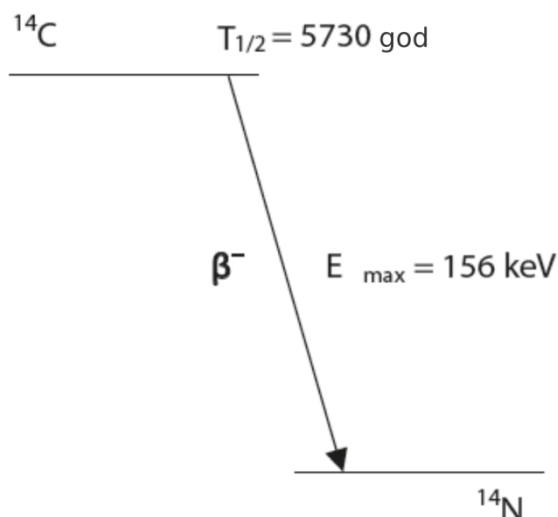
Izotop	Izotopska masa	Vrsta radioaktivnog raspada	Maksimalna energija raspada (MeV)	Period poluraspada	Prirodna zastupljenost (%)
^{10}C	10,01700	β^+	1,9	191 s	-
^{11}C	11,01114	β^+	0,98	20,4 min	-
^{12}C	12,00000	Stabilan	-	-	98,89
^{13}C	13,00335	Stabilan	-	-	1,11
^{14}C	14,00324	β^-	0,156	5730 godina	10^{-10}^*
^{15}C	15,00940	β^-, γ	9,8 (β^-) 5,3 (γ)	2,3 s	-
^{16}C	16,00963	-	-	0,74s	-

* Ova vrednost se odnosi na atmosfersku koncentraciju od 226 Bq/kgC. Fosilini ostaci, okeanski sediment kao i geološki stari materijali ne sadrže ^{14}C .

Jezgro ^{14}C je nestabilno i raspada se β^- raspadom na jezgro ^{14}N :



Maksimalna energija beta raspada iznosi 156 keV, a raspodeljena je na emitovani elektron (β^- česticu) i antineutrino ($\bar{\nu}$). Srednja energija beta čestica ^{14}C iznosi 45 keV. Šema raspada radioaktivnog izotopa ugljenika ^{14}C prikazana je na Slici 6.1.



Slika 6.1 Šema raspada ^{14}C

^{14}C u okolini potiče iz tri glavna izvora:

1. usled prirodne proizvodnje ^{14}C interakcijom kosmički proizvedenih neutrona sa atmosferskim azotom u gornjim slojevima atmosfere;
2. veštački proizveden ^{14}C prisutan je u okruženju usled testiranja nuklearnog oružja (naročito u toku 1950-ih i 1960-ih godina);
3. ispuštanjem iz nuklearnih elektrana.

6.2. Kosmička produkcija ^{14}C

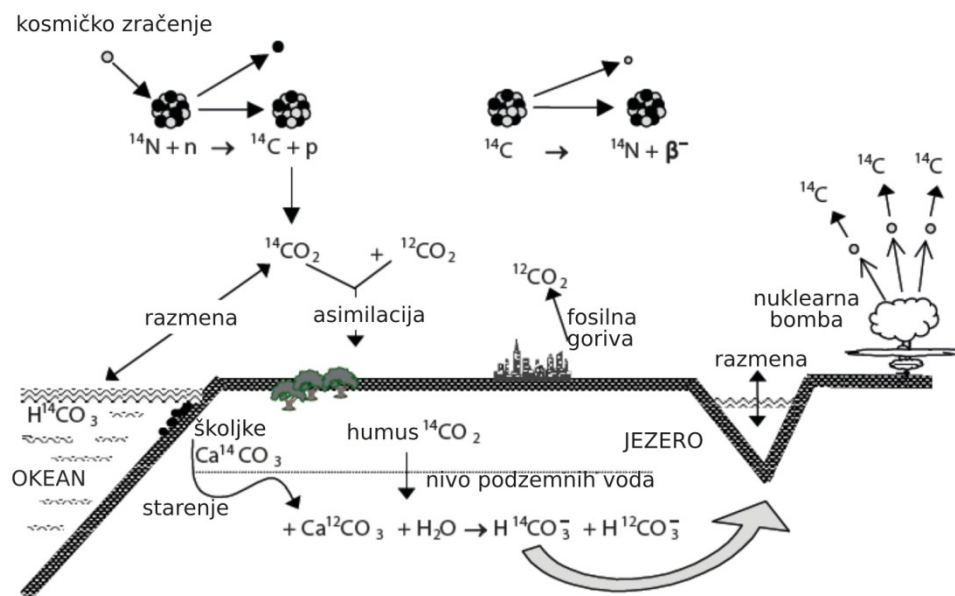
Radioaktivni izotop ugljenika, ^{14}C , proizvodi se u prirodi na visini od oko 12 km u zoni između stratosfere i troposfere nuklearnom reakcijom $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ indukovanom kosmičkim neutronima. Procenjeno je da godišnja produkcija prirodnog ^{14}C iznosi $1,4 \cdot 10^6$ GBq. Sadržaj ^{14}C u atmosferi iznosi oko $1,4 \cdot 10^8$ GBq, dok je u dubinama okeana znatno viši (oko $1,0 \cdot 10^{10}$ GBq) i izmenjuje se sa atmosferskim ugljenikom.

Efikasni presek za zahvat termalnih neutrona za jezgro ^{14}N iznosi 1,83 barna. Neutroni energija između 5-10 MeV, proizvedeni kosmičkim zračenjem, dostižu termalne energije sudarima sa molekulima vazduha. Ukoliko ovi neutroni imaju energije u opsegu između 0,4 do 1,6 MeV dolazi do proizvodnje ^{14}C :



Na ovaj način formiran ^{14}C veoma brzo oksidiše u ^{14}CO , i na kraju u $^{14}\text{CO}_2$ koji se zatim meša sa atmosferskim CO_2 . Usled razmene sa rastvorenim ugljenikom u okeanima (prvenstveno bikarbonatima), najveći deo $^{14}\text{CO}_2$ molekula proizvedenog reakcijom (6.1) ulazi u okean i morske organizme. Jedan deo proizvedenog $^{14}\text{CO}_2$ asimiliraju biljke, tako da svi živi organizmi, biljke i životinje, sadrže istu koncentraciju ^{14}C kao i atmosferski CO_2 , Slika 6.2. U atmosferi se raspada ^{14}C atoma konstantno nadoknađuju novima nastalima prema

reakciji (6.1), a zbog prirodnog ciklusa ugljenika u živim organizmima uspostavlja se ravnoteža raspada i unosa ^{14}C atoma, pa je specifična aktivnost ^{14}C u prirodi nepromenjena.



Slika 6.2 Raspodela ^{14}C u prirodi

6.3. Proizvodnja ^{14}C u nuklearnim reaktorima

^{14}C se veštački proizvodi u svim vrstama nuklearnih reaktora nuklearnim reakcijama zahvata termalnih neutrona na izotopima ugljenika, azota i kiseonika prisutnih u nuklearnom gorivu, oblogama reaktora, rashladnoj tečnosti, moderatorima, kao i u materijalima od kojih je izgrađen reaktor.

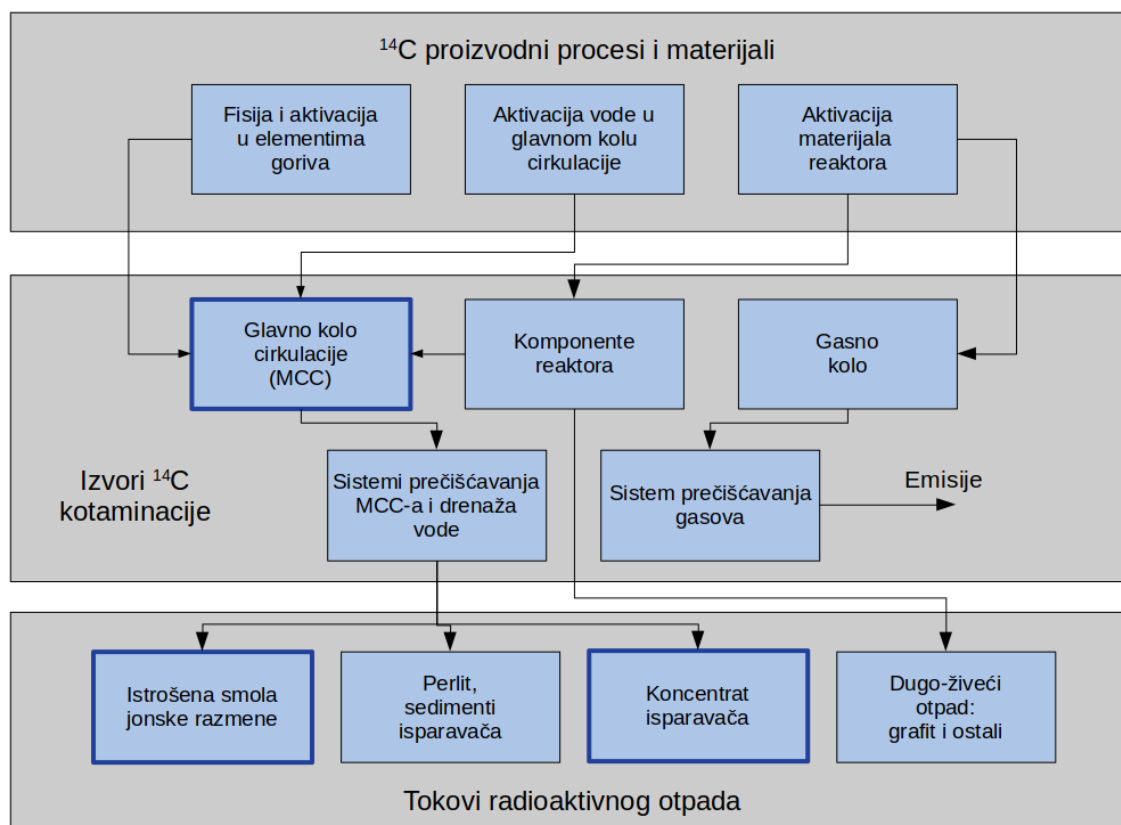
Fracija generisanog ^{14}C oslobađa se kontinuirano tokom normalnog rada nuklearnih elektrana, uglavnom u dva hemijska oblika: procesima oksidacije kao ugljen-dioksid (CO_2) i procesima redukcije, najčešće u obliku CH_4 . U svim vrstama reaktora ^{14}C se emituje u okolinu u obliku $^{14}\text{CO}_2$.

Nuklearne reakcije koje dovode do nastanka ^{14}C u reaktorima su:

- $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ koja nastaje zahvatom termalnih neutrona na jezgima ^{14}N (nuklearni presek za reakciju je 1,83 barna)
- $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ koja nastaje zahvatom termalnih neutrona na jezgima ^{17}O (nuklearni presek za reakciju je 0,24 barna)
- $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ reakcija sa malom vrednošću nuklearnog preseka ($0,9 \cdot 10^{-3}$ barna)
- $^{15}\text{N}(n,d)^{14}\text{C}$ reakcija sa veoma malom vrednošću nuklearnog preseka ($2,5 \cdot 10^{-7}$ barna)
- $^{16}\text{O}(n,^3\text{He})^{14}\text{C}$ reakcija sa veoma malom vrednošću nuklearnog preseka ($5,0 \cdot 10^{-8}$ barna)

Proizvodnja ^{14}C nuklearnom reakcijom $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ dešava se u nuklearnom gorivu, moderatorima i u sistemima za hlađenje reaktora. Reakcijom $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ izotop ^{14}C se proizvodi u gorivima koji u sebi sadrže kiseonik, moderatorima i sistemima za hlađenje reaktora, dok se reakcijom $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ izotop ^{14}C stvara u grafitnim moderatorima. Reakcije a, b. i c. najviše doprinose proizvodnji ^{14}C u nuklearnim reaktorima. ^{14}C nastaje i u procesima fisije, ali je količina proizvednog ^{14}C na ovaj način zanemarljiva.

Jezgra azota, kiseonika i ugljenika na kojima se nuklearna reakcija odigrava prisutni su u velikim količinama u nuklearnom gorivu, kao i u oblogama reaktora, moderatorima, sistemima za hlađenje i materijalima od kojih je reaktor izrađen, bilo kao sastavni konstituenti ili kao nečistoće. Kao posledica ovoga, ^{14}C proizveden u nuklearnim reaktorima može da se direktno ispušta u životnu sredinu u gasovitoj formi iz uređaja za hlađenje i/ili moderatora, ili u mnogo manjoj količini u tečnom obliku u vidu tečnih efluenata. U jezgru reaktora ^{14}C ostaje sve do dekomisije reaktora (u moderatorima od grafita kod AGR i Magnox reaktora), ili se zadržava u istrošenom nuklearnom gorivu. Iz nuklearnog goriva ^{14}C ispušta se u okolinu u gasovitoj formi. Pojednostavljena šema glavnih tokova ^{14}C u nuklearnom reaktoru prikazana je na Slici 6.3.



Slika 6.3 Šema glavnih tokova ^{14}C u nuklearnim reaktorima

Količina ^{14}C proizvedena u nuklearnim reaktorima zavisi od obogaćenja goriva, temperature i relativnih masa goriva, moderatora i sistema za hlađenje, kao i od koncentracije azotnih nečistoća u tim sistemima. Aktivnosti proizvedenog ^{14}C u reaktoru može da se odredi korišćenjem jednačine:

$$A = \frac{dN}{dt} = N\sigma\phi - N\sigma\phi e^{-\lambda t} = \frac{fmN_A}{M} \sigma\phi(1 - e^{-\lambda t}) \quad (6.3)$$

gde je A aktivnost proizvedenog ^{14}C ; f je frakcioni izotopski prinos mete na kojoj se nuklearna reakcija odigrava; N_A je Avogadrov broj; σ je efikasni presek za zahvat termalnih neutrona (u barnima); ϕ je neutronske fluks (u $\text{n}\cdot\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$); λ je konstanta radioaktivnog raspada; t je vreme trajanja iradijacije (u sekundama); N je broj atoma mete; m je masa mete (u gramima); M je atomska težina elementa mete (u g/mol).

Ispuštanje ^{14}C iz nuklearnih reaktora zavisi prvenstveno od tipa reaktora, njegovog dizajna i tretmana efluenata.

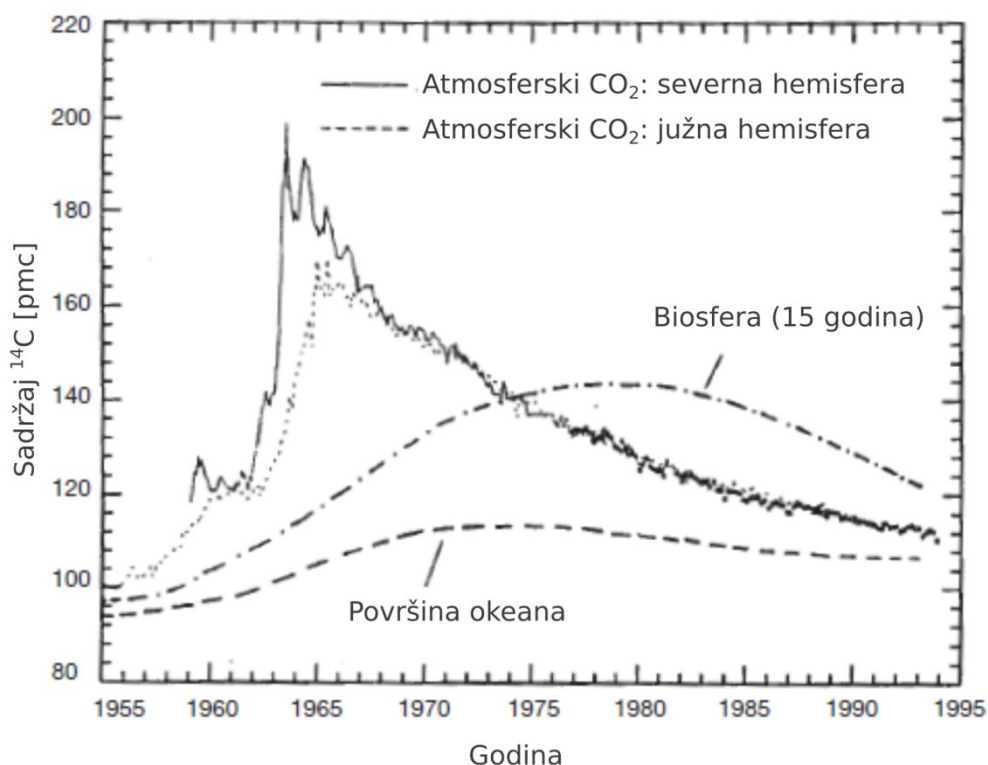
6.4. ^{14}C u prirodi

6.4.1. Atmosferski ^{14}C

Raspodela ^{14}C u prirodi dešava se preko niza hemijskih i bioloških procesa koji su stacionarni u toku vremenskog perioda koji je dovoljno dug u odnosu na period poluraspada jezgra ^{14}C . Prirodan odnos $^{14}\text{C}/\text{C}$ je reda veličine 10^{-12} , što je ekvivalentno specifičnoj aktivnosti od oko 226 Bq/kgC (raspad u sekundi po kilogramu ugljenika).

Ljudska delatnost je poremetila prirodnu, jednoliku produkciju ^{14}C atoma. Krajem 19. veka odnos koncentracije ^{14}C i ^{12}C smanjio se zbog izgaranja velikih količina fosilnih goriva koja ne sadrže ^{14}C , pa je došlo do razređenja ^{14}C u atmosferi (tzv. Suesov efekat).

Znatno veći uticaj na sadržaj ^{14}C u okruženju je posledica termonuklearnih eksplozija usled testiranja nuklearnog oružja, koje su izvođene pedesetih i šezdesetih godina prošlog veka. Za vreme eksplozija ^{14}C proizvodi se istom nuklearnom reakcijom (6.1) kao i pri prirodnoj produkciji. Aktivnosti ^{14}C koje su tom prilikom ispuštene u atmosferu procenjene su na $2,2\cdot 10^8$ GBq. U severnoj hemisferi najveća veštačka proizvodnja ^{14}C dogodila se u proleće 1963. godine, Slika 6.4, i pri tome se koncentracija radioaktivnog ugljenika povećala za skoro 100%. U južnoj hemisferi došlo je do postepenog porasta ^{14}C zbog slabijeg strujanja vazdušnih masa preko ekvatora, kao i zbog činjenice da se sezonsko povećanje aktivnosti ^{14}C koji prelazi iz stratosfere u troposferu prvenstveno dešava u severnoj hemisferi. Današnja ^{14}C aktivnost atmosfere se zbog zabrane površinskih termonuklearnih proba i zbog izotopske razmene sa okeanima polako vraća na prirodni nivo.



Slika 6.4 Kriva predstavlja sadržaj ^{14}C u atmosferskom CO_2 . Testiranje nuklearnog oružja u toku pedesetih i šezdesetih godina XX veka doveli su do povećanja koncentracije ^{14}C u severnoj zemljinoj hemisferi. U južnoj hemisferi uticaj nuklearnih proba na sadržaj ^{14}C je slabije izražen. Sezonske varijacije aktivnosti ^{14}C iznose nekoliko procenta i nisu značajne za hidrologiju.

Pored ovoga, neznatan doprinos prisustvu ^{14}C u okruženju daju i 1) ispuštanja ^{14}C iz postrojenja koja sintezuju radio-obeleživače za istraživanja u biomedicini, biologiji i poljoprivredi, 2) ispuštanja u okolinu iz bolnica, univerzitetskih i naučnih centara, i 3) prirodna produkcija u reakcijama spalacije u površinskim slojevima stena i zemljišta.

6.4.2. Vegetacija i zemljište

Kao posledica termonuklearnih eksplozija došlo je do povećanja sadržaja ^{14}C u vegetaciji, što se može pratiti u godovima drveća koji su stvarani u drugoj polovini XX veka. Povećane aktivnosti ^{14}C mogle su se detektovati u ugljen-dioksidu prisutnom u zemljištu. CO_2 u zemljištu ima glavnu ulogu u formiranju rastvorenog neorganskog ugljenika u podzemnim vodama, te je došlo je do povećanja aktivnosti ^{14}C u mladim podzemnim vodama.

Ugljen-dioksid koji se proizvodi u zemljištu usled raspada organskih materija uvenulih biljaka i respiracijom korena u sebi sadrži ^{14}C čije su aktivnosti jednake atmosferskoj.

6.4.3. Morska voda i morski karbonati

Pošto je morska voda u stalnoj razmeni sa atmosferskim CO₂, moglo bi se očekivati da postoji izotopska ravnoteža između morske vode i atmosfere. To, međutim, nije slučaj zbog strujanja vode iz dubina na površinu (tzv. *upwelling*). Kao posledica ovog strujanja prosečna globalna vrednost koncentracije ¹⁴C po jedinici mase ¹²C na površini morske vode iznosi 95% od atmosferske vrednosti.

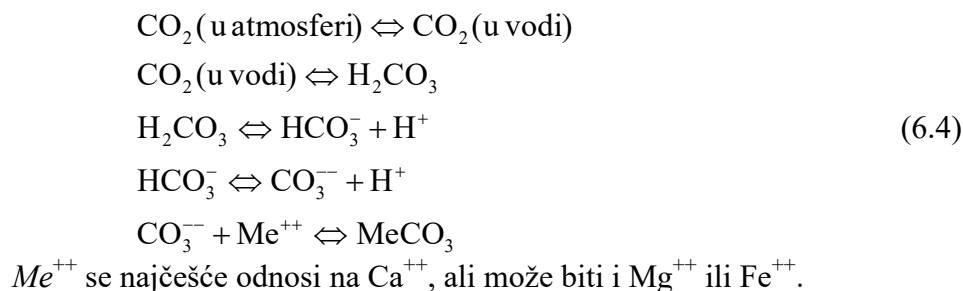
6.4.4. ¹⁴C u podzemnim vodama

Voda sadrži ugljenik uglavnom u obliku bikarbonatnih jona. Radioaktivni ugljenik u podzemnim vodama potiče iz biogenog ugljen-dioksida koji se rastvara u vodi pri prolasku kroz zemlju. Glavni unos ¹⁴C u podzemne vode dešava se u zonama u kojima je parcijalni pritisak ugljen-dioksida mnogo veći od onog u atmosferi zbog respiracije (ćelijskog disanja) biljaka putem korena, kao i usled raspadanja organskih materija biljaka. Otopljeni CO₂ u vodi je u obliku ugljene kiseline koja otapa krečnjačke stene kroz koje prolazi i na taj način stvara otopljeni bikarbonat (u kojem je ugljenik delimično poreklom iz krečnjaka, a delom iz atmosfere ili biljaka).

Određivanje koncentracije aktivnosti radioaktivnog ugljenika u podzemnim vodama omogućava određivanje njihove starosti. Primenom ¹⁴C datiranja podzemnih voda može se odrediti tzv. srednje vreme zadržavanja vode u podzemlju, odnosno brzina cirkulacije vode, što je posebno značajno kod hidroloških istraživanja resursa pitkih voda.

6.4.4.1. Prelaz atmosferskog ugljen-dioksida u podzemne vode

Hemijski procesi koji se dešavaju prilikom prelaza ugljen-dioksida iz atmosfere u podzemne vode može se prikazati sledećim hemijskim reakcijama:

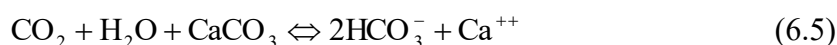


Većina ¹⁴CO₂ molekula iz atmosfere prelazi u okeane ili morske organizme putem razmene sa rastvorenim ugljenikom u okeanima, koji se prvenstveno nalazi u obliku bikarbonata.

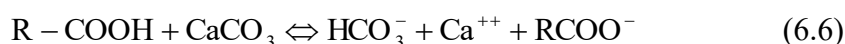
6.4.4.2. Biogeni ugljen-dioksid u podzemnim vodama

Atmosferski $^{14}\text{CO}_2$ usvajaju biljke, kojima se hrani čovek i životinje, i na taj način biogeni ugljen-dioksid ulazi u lanac ishrane. Prelaz biogenog ugljen-dioksida iz biljke u zemlju nastaje procesom respiracije biljke. Dok se u fotosintezi procesima redukcije iz CO_2 i vode sintetisaju organska jedinjenja, u procesu respiracije energija, akumulirana u hemijskim vezama tih organskih jedinjenja, oslobađa se njihovom oksidacijom do CO_2 i vode. Fermentacija i propadanje organskih materija biljke takođe oslobađa ugljen-dioksid u zemlju.

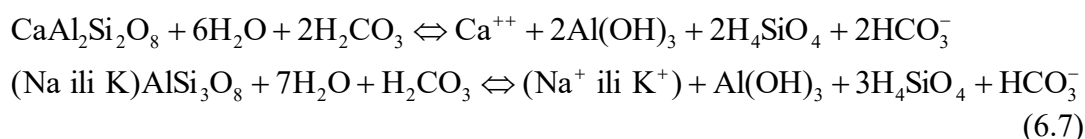
Parcijalni pritisak ugljen-dioksida u zemljištu je mnogo veći ($\sim 10^{-2}$ atm) u poređenju sa onim u atmosferi ($\sim 4 \cdot 10^{-4}$ atm). Podzemne vode zahvataju biogeni CO_2 dok poniru kroz zemljište u kojem postoji velika razlika parcijalnih pritisaka. Pri tome dolazi i do rastvaranja karbonata iz zemlje, što se može opisati sledećom hemijskom reakcijom:



Reakcija organskih kiselina sa kalcijum karbonatom u zemljištu (ili stenama) takođe dovodi do stvaranja HCO_3^- :



HCO_3^- joni nastaju i reakcijom aluminosilikata (feldspata) u zemljištu sa rastvorenim CO_2 i vodom:



Reakcije opisane jednačinom 6.7 spori su procesi i njihov doprinos sadržaju ugljenika u podzemnim vodama je zanemarljiv.

6.4.4.3. Ukupni rastvoreni neorganski ugljenik (DIC - Dissolved Inorganic Carbon)

Ukupni rastvoreni neorganski ugljenik, DIC, čine vodeni rastvori CO_2 i H_2CO_3 , i jonski rastvori HCO_3^- i CO_3^{--} . Biogeni ugljen-dioksid u DIC-u može biti zastupljen u raznim formama i podleže izotopskoj razmeni sa gasovitim CO_2 koji se nalazi u zoni zemljišta u kojoj postoji razlika u parcijalnim pritiscima. U ovoj izotopskoj razmeni učestvuje i izotop ^{14}C .

6.4.4.4. Sadržaj ^{14}C u rastvorenom neorganskom ugljeniku (DIC) u podzemnoj vodi

Prirodna proizvodnja i distribucija ^{14}C u atmosferi je ujednačena, pa se koncentracija aktivnosti ovog izotopa u atmosferi, okeanima i biosferi može smatrati konstantnom u toku vremena koje je dugo u poređenju sa periodom poluraspada ^{14}C . Promene u aktivnostima prirodnog ^{14}C generalno nisu značajne za hidrologiju. Međutim, ove promene utiču na biljke koje proizvode ugljen-dioksid koji respiracijom dospeva u podzemne vode. Koncentracije ^{14}C u CO_2 u zemljištu, a time i u podzemnim vodama, znatno su niže nego u atmosferi.

Sadržaj ^{14}C u ukupnom rastvorenom neorganskom ugljeniku (DIC) modifikovan je procesima razblaženja i izotopske razmene. Početna aktivnost ^{14}C u DIC-u koja je potrebna za određivanje starosti podzemnih voda je specifična aktivnost ^{14}C u vodi posle procesa razblaženja i razmene.

6.4.4.4.1. Obnavljanje ugljenika iz vode

Ukupan rastvoreni neorganski ugljenik iz vode obnavlja se taloženjem u oblik karbonata nekog teškog metala kao što su npr. barijum ili stroncijum. Jonska razmena između atmosferskog ugljen-dioksida i bikarbonata rastvorenih u vodi dešava se ukoliko voda ostaje u kontaktu sa atmosferom u toku dužeg perioda, što dovodi do promene sadržaja ^{14}C u DIC-u. Zbog toga je za određivanje ^{14}C u DIC-u potrebno uzorkovati vodu iz dubljih vodenih slojeva.

6.4.4.5. ^{14}C aktivnost u rastvorenom organskom ugljeniku (DOC) u podzemnoj vodi

Rastvoreni organski ugljenik (DOC) u podzemnim vodama potiče od organskih tečnosti, ugljovodonika, metana, i humuskih komponenti. Proizvodi se u zemljištu i slojevima treseta mikrobakterijskom degradacijom organskih nanosa, kao i oksidacijom lignita ili čvrstih organskih materija u sedimentnim stanama. Najmlađi sastojak u rastvorenom organskom ugljeniku u podzemnim vodama je grupa organskih jedinjenja klasifikovana kao huminska kiselina. Datiranje podzemnih voda može se odrediti određivanjem ^{14}C aktivnosti u ovim jedinjenjima.

Kako je koncentracija ^{14}C u huminskim kiselinama u podzemnim vodama veoma niska, oko 1 mgC/l, dobijene aktivnosti ^{14}C znatno su niže od 100 pMC (za izražavanje ^{14}C aktivnosti geoloških i hidroloških uzoraka, kao i kod praćenja ^{14}C aktivnosti u okolini, često se upotrebljava udeo savremenog ugljenika u uzorku, koji se izražava u %, odnosno pMC (percent Modern Carbon), 1 pMC ~ 2,26 Bq/kgC). Određivanje ^{14}C aktivnosti u DOC-u često je koristan dodatak pri paralelnom datiranju DIC komponente u izabranim uzorcima podzemnih voda.

6.5. Određivanje ^{14}C starosti podzemnih voda

Da bi se odredila starost nepoznatog uzorka potrebno je što preciznije i što tačnije izmeriti njegovu preostalu ^{14}C aktivnost A , i uporediti je s početnom aktivnošću A_0 . Za određivanje početne ^{14}C aktivnosti potrebno je odrediti aktivnost savremenog uzorka, pri čemu se koristi tzv. savremeni standard tačno deklarisan ^{14}C aktivnosti. Kao savremeni standard koristi se oksalna kiselina, organsko jedinjenje čija je hemijska formula $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Izračunavanje starosti uzorka zasniva se na jednačini koja opisuje promenu aktivnosti radioaktivnog izotopa u toku vremena:

$$A = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t} \quad (6.8)$$

gde je A (Bq/kgC) specifična aktivnost uzorka u trenutku merenja, a A_0 (Bq/kgC) početna specifična aktivnost uzorka.

Izmerena aktivnost ne potiče samo od ^{14}C aktivnosti uzorka, nego i od zračenja okoline, pa ga kod izraza za izračunavanje ^{14}C starosti treba oduzeti od izmerene ^{14}C aktivnosti. Starost uzorka izračunava se na osnovu izraza:

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A} = \tau \ln \frac{A_0}{A} \quad (6.9)$$

gde je τ srednje vreme života ^{14}C .

Pozadinsko zračenje doprinosi aktivnosti ispitivanih uzoraka i određuje se merenjem uzoraka koji ne sadrže ^{14}C (neaktivni uzorci), a uslovi merenja moraju biti identični sa uslovima merenja uzorka. Takvi uzorci su antracit ili mermer koji prolaze celokupni proces pripreme kao i svi ostali uzorci. U ovu svrhu koriste se i zemni gasovi (CO_2 i CH_4), koji ne prolaze proces pripreme u celosti.

Za određivanje početne ^{14}C aktivnosti (A_0) meri se savremeni uzorak (standard). Za izračunavanje starosti ^{14}C uzoraka podzemnih voda koristi se jednačina:

$$T = -8267 \ln\left[\frac{A}{A_i}\right] \quad (6.10)$$

gde je sa A_i označena početna aktivnost ukupnog rastvorenog neorganskog ugljenika (DIC).

Poznavanje početne aktivnosti A_i ukupno rastvorenog neorganskog ugljenika (DIC) posebno je važna za kraška područja, dok se u geološkim područjima u kojima kras (krečnjačke stene) nije dominantna geološka podloga, početna aktivnost A_i DIC-a ne razlikuje mnogo od početne aktivnosti za biološki (organski) materijal.

Vrednost perioda poluraspada ^{14}C , koji se koristi u hidrologiji za određivanje starosti podzemnih voda, jednaka je fizičkom periodu poluraspada ^{14}C koji iznosi 5730 godina (vrednost perioda poluraspada koji se koristi za datiranje arheoloških uzoraka odgovara Libijevom periodu poluraspada i iznosi 5568 godina). Datiranje podzemnih voda odnosi se na određivanje godina starosti pozemnih voda, odnosno vremena koje je proteklo od infiltracije površinske vode (iz reka ili jezera) i padavina u zemljište.

6.6. Metode pripreme uzorka za ispitivanje ^{14}C aktivnosti u vodi

Zbog vrlo niske energije beta čestica koje nastaju raspadom ^{14}C , niske zastupljenosti ^{14}C atoma ($<10^{-10}$ %), kao i niske aktivnosti ^{14}C (manje od 13 raspada/min/g ugljenika), bilo je potrebno razviti vrlo osetljivu tehniku merenja. Početkom 50-ih godina XX veka počeo je razvoj raznih metoda merenja ^{14}C , koje se međusobno razlikuju u načinu pripreme uzoraka i u mernoj tehnici.

Radiometrijske metode određuju broj raspada ^{14}C u jedinici vremena po jediničnoj masi uzorka. Potrebna masa ugljenika za uzorak iznosi 1–5 g, dok potrebna masa uzorka iznosi 10–50 g.

Paralelno s razvojem tečnih scintilacionih detektora (LSC) razvijali su se i hemijski postupci pripreme uzoraka za ispitivanje ^{14}C . Najčešće korišćene metode pripreme uzorka za određivanje sadržaja ^{14}C u vodi na tečnom scintilacionom spektrometru su metoda sinteze benzena i metoda apsorpcije CO_2 u odgovarajućem apsorpcijskom sredstvu.

6.6.1. Sinteza benzena

Benzen C_6H_6 je idealan molekul za ispitivanje sadržaja ^{14}C pošto u sebi sadrži visok procenat ugljenika (92%); dobro se rastvara u scintilacionim koktelima i ima odlična svojstva prenosa energije beta čestica koje emituje ^{14}C .

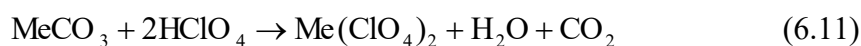
Pri sintezi benzena najvažniji koraci pri konverziji ukupnog rastvorenog neorganskog ugljenika, DIC-a, u uzorku vode u benzen su: priprema CO_2 ; reakcija CO_2 sa litijumom pri čemu nastaje litijum karbid Li_2C_2 ; hidroliza litijum karbida u acilen i na kraju polimerizacija C_2H_2 u benzen. U uzorak benzena potom se dodaje scintilacioni koktel i meri se na LSC detektoru.

Priprema ugljen-dioksida

Prvi korak pri sintezi benzena je pretvaranje DIC-a (najčešće u obliku BaCO_3), uzorka koji u sebi ne sadrži ugljenik (neaktivni uzorak u obliku CaCO_3) i standardnog referentnog materijala ^{14}C (oksalna kiselina) u CO_2 .

Priprema karbonatnih uzoraka

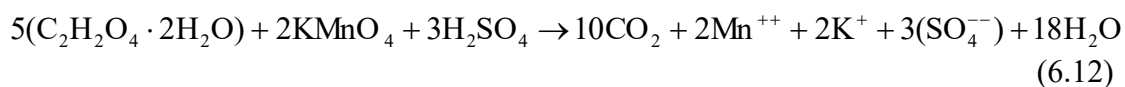
Kao rezultat reakcije karbonata sa perhlornom kiselinom dobija se CO_2 :



gde *Me* može biti *Ba*, *Sr* ili *Ca*.

Oksidacija oksalne kiseline

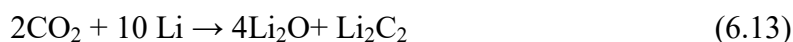
Oksalna kiselina se prevodi u CO_2 sledećom hemijskom reakcijom:



6.6.1.1. Priprema uzorka u obliku benzena

Sinteza litijum karbida

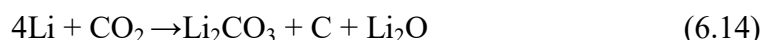
CO_2 , koji je dobijen postupcima opisanim u 6.7.1.2 i 6.7.1.3, reaguje s litijumom u litijum karbid Li_2C_2 :



Efikasnost konverzije ugljen-dioksida u litijum karbid je veća od 95% u odsustvu vazduha. Za dobijanje najveće efikasnosti konverzije CO_2 se izloži litijumu tek na temperaturama od oko 700°C , a zatim se posuda s dobijenim karbidom greje 30 minuta na

900°C, da bi došlo do potpune reakcije, jednačina (6.13), i uklanjanja radona iz uzorka. Na ovaj način izvršena karbidizacija ima iskoristivosti reakcije 95–100 %.

Prinos može da bude smanjen zbog formiranja litijum karbonata Li_2CO_3 pri reakciji:



Pri ovim reakcijam troši se puno litijuma po jednoj sintezi (stehiometrijski odnos CO_2 i Li je 1:5). Velika potrošnja litijuma glavni je razlog što se u mnogim laboratorijama za sintezu litijum karbida organski uzorak prethodno karbonizuje grejanjem bez prisutnosti vazduha.

Visoka temperatura potrebna za reakciju sinteze karbida postiže se u električnim pećima ili gasnim plamenicima. Sama reakcija kontroliše se praćenjem pritiska u reakcijskoj posudi ili praćenjem protoka i pritiska CO_2 .

Sinteza acetilena

Hidrolizom Li_2C_2 dobija se acetilen C_2H_2 :



Voda koja se koristi u reakciji ne sme da sadrži CO_2 , pa se koristi destilovana voda, a poželjno je i da u sebi ne sadrži tricijum. Nastajanje acetilena je vrlo egzotermna reakcija pa je potrebno hladiti posudu u kojoj se reakcija odvija pomoću ventilatora ili hladne vode.

Trimerizacija acetilena u benzen

Trimerizacija acetilena je katalitička reakcija koja se odvija prema jednačini:



Postupak trimerizacije acetilena u benzen relativno je jednostavan i slično se sprovodi u svim laboratorijama. Za postizanje visoke iskoristivosti trimerizacije i dobijanje čistog benzena potrebno je hladiti katalizator i obezbediti da se trimerizacije odvija na nižim temperaturama.

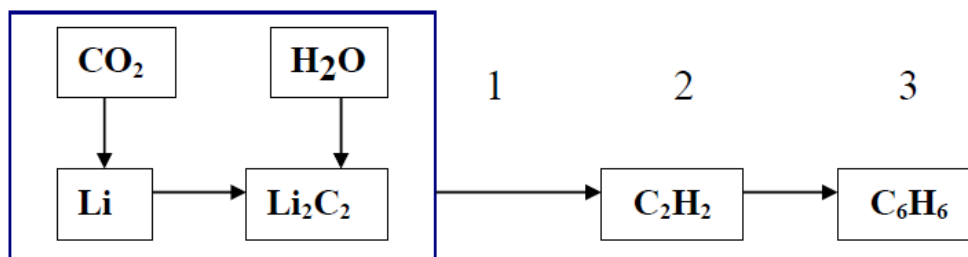
Čistoća benzena

Tokom sinteze benzena može doći do onečišćenja uzorka zbog nepravilnog rukovanja uzorkom, zbog nečistih hemikalija ili zbog preostalih tragova prethodne reakcije u aparaturi za sintezu benzena. Jedan od uzroka kontaminacije može biti nedovoljno čist litijum. Kao neaktivni uzorak preporučuje se priprema antracita, jer on prolazi kroz sve postupke sinteze benzena.

6.6.2. Aparatura za sintezu benzena

Sinteza benzena je složen hemijski postupak koji se sastoji od nekoliko faza, kao što je opisano u prethodnom poglavlju 6.7.1. Postupak sinteze benzena prikazan je šematski na Slici 6.5. Aparatura za sintezu benzena obično je izrađena tako da se svi postupci sinteze benzena odvijaju kontinuirano jedan iza drugog. Sastoji se od dela za dobijanje litijum

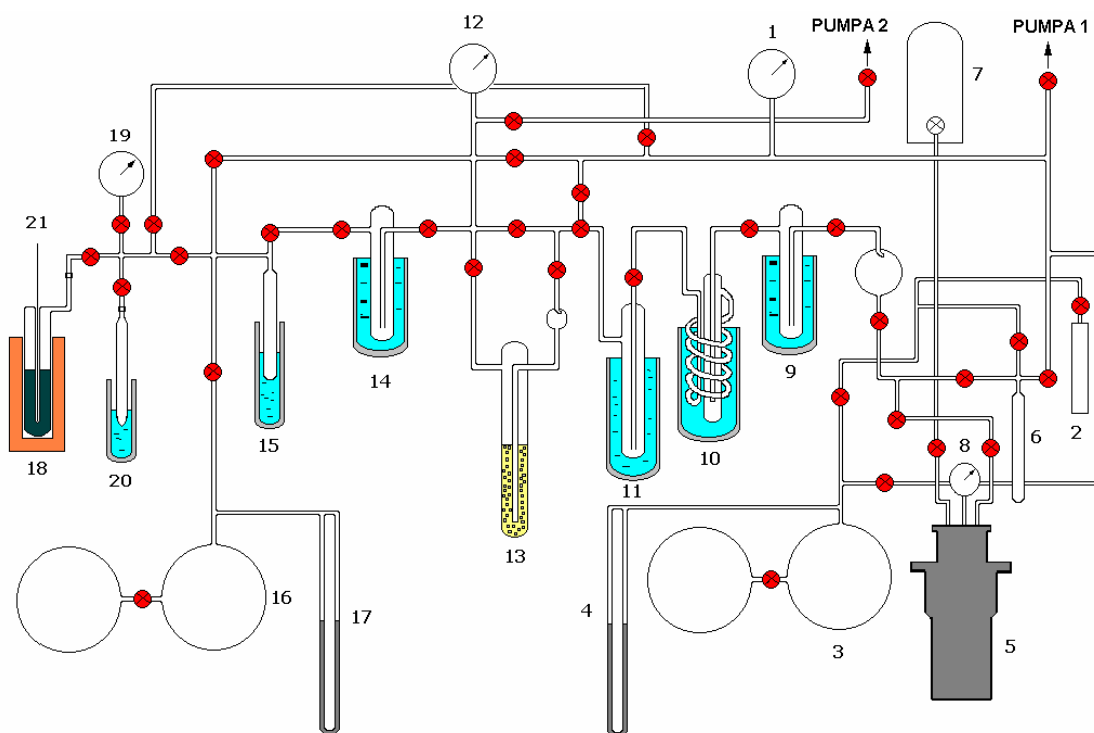
karbida, odnosno acetilena (1), dela za pročišćavanje acetilena (2), i dela za trimerizaciju acetilena u benzen (3).



Slika 6.5 Šematski prikaz aparature za sintezu benzena

U Laboratoriji za merenje niskih radioaktivnosti Instituta "Ruđer Bošković" u Zagrebu metoda sinteze benzena vrši se na aparaturi prikazanoj šematski na Slici 6.6. U daljem tekstu je opisan postupak prevođenja CO_2 u benzen, kao i priprema uzorka za ispitivanje benzena na tečnom scintilacionom detektoru koji se primenjuje u ovoj laboratoriji.

CO_2 se prema postupku opisanom u odeljku 6.7.1. dobija na posebnim linijama: na liniji za spaljivanje organskih uzoraka, odnosno na liniji za otapanje anorganskih uzoraka. Svi ostali postupci kojima se CO_2 prevodi u benzen odvijaju se na jednoj liniji koja mora zadovoljavati određene uslove: postizanje dobrog i stabilnog vakuuma u celoj aparaturi da bi se izbegla prisutnost atmosferskog CO_2 tokom izvođenja svih reakcija, mogućnost kontrole pojedine reakcije, mogućnost potpunog izolovanja pojedinog dela linije čime je omogućeno nesmetano simultano odvijanje dveju reakcija i nezavisno pumpanje pojedinog dela aparature.



Slika 6.6 Vakuumska linija za sintezu benzena: (1) digitalni vakuummeter; (2) čelični spremnik s uzorkom (CO_2); (3) baloni za CO_2 ; (4, 17) Hg manometri; (5) reakcijska posuda za karbidizaciju; (6) epruveta za CO_2 ; (7) posuda s destilovanom vodom; (9, 14) klopke za vodu (uronjena u smesu tečni azot/alkohol); (8, 12, 19) mehanički manometri; (10, 11) klopke za acetilen (uronjene u tečni azot); (13) klopka s H_3PO_4 i staklenim perlicama; (15) epruveta za acetilen; (16) baloni za C_2H_2 ; (18) posuda s katalizatorom; (20) epruveta za zamrzavanje C_6H_6 ; (21) termočlanak za merenje temperature katalizatora.

Cela aparatura izrađena je od stakla osim posude za dobijanje Li_2C_2 , odnosno C_2H_2 (pod brojem 5. na Slici 6.6) koja je napravljena od nerđajućeg čelika. Pojedini delovi aparature izoluju se jedan od drugog vakuumskim staklenim ventilima. Pritisak gasova (CO_2 , C_2H_2) u aparaturi meri se živinim manometrima (4, 17) i mehaničkim manometrima (8, 12, 19), a kontrola vakuuma u celoj liniji prati se digitalnim vakuummetrom (1). Linija je spojena s dve pumpe, od kojih je jedna rotaciona za postizanje vakuuma ~ 10 Pa (pumpa 1), a druga je membranska (pumpa 2) kojom se postiže lošiji vakuum (oko 200-300 Pa). Svaki deo linije nezavisno se može ispumpati bilo kojom pumpom.

6.6.3. Priprema uzorka benzena za merenje na tečnom scintilacionom detektoru

Za ispitivanje ^{14}C aktivnosti pripremljenog benzena na tečnom scintilacionom detektoru potrebno je prebaciti uzorak benzena u odgovarajuće merne bočice. Svi ispitivani uzorci imaju zapreminu oko 5 ml, pošto je efikasnost detektorskog sistema određena za tu geometriju. Uzorci kojih nema dovoljno nadopunjuju se neaktivnim benzenom.

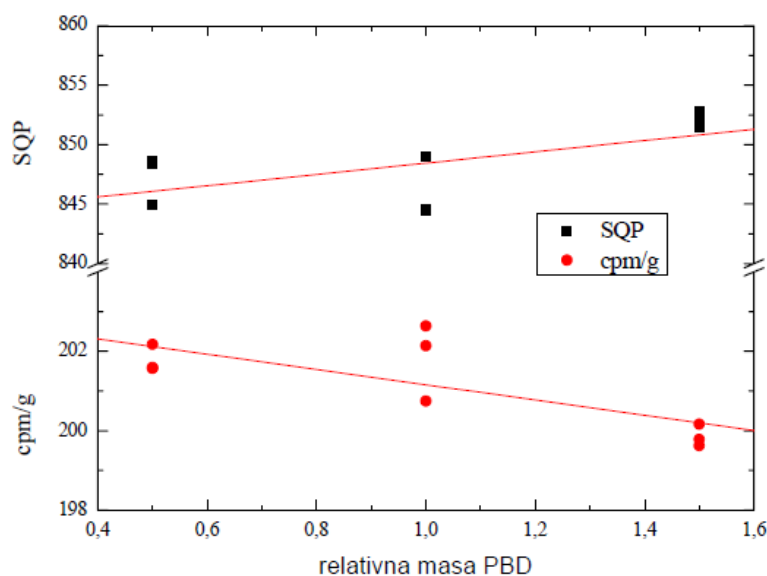
Uzorci se mere u mernim bočicama od borosilikatnog stakla sa niskim sadržajem kalijuma, zapremine 7 ml (tzv. pikomerne bočice). Masa praznih mernih bočica se prvo izmeri na analitičkoj vagi. Nakon toga se u prazne merne bočice odvaži oko 70 miligrama scintilatora (butil-PBD) što odgovara količini od 15 mg/g benzena za masu uzorka od oko 4,3 grama. Zatim se benzen prebacuje iz merne bočice u kojoj je čuvan (20 ml), u mernu pikokivetu od 7 ml do mase od oko 4,3 grama. Poznavanje tačne mase benzena u mernoj bočici je važno za izračunavanje ^{14}C aktivnosti, odnosno starosti uzorka, a na osnovu tačne mase scintilatora i merne bočice određuje se gubitak benzena isparavanjem prilikom merenja.

Ako je masa pripremljenog benzena manja od mase potrebne za odabranu geometriju, uzorak treba nadopuniti neaktivnim benzenom. Na osnovu dodate mase neaktivnog benzena izračunava se odnos P ukupne mase benzena i benzena dobijenog iz uzorka, i ta se vrednost uzima u obzir prilikom izračunavanja ^{14}C aktivnosti. Neaktivni uzorci i uzorci aktivnog standarda se ne nadopunjavaju pa treba voditi računa da se pripremi dovoljna količina benzena za te uzorke.

Pripremljene merne bočice s uzorcima se smeštaju u Quantulus i mere sledećeg dana, pošto je potrebno da se temperatura uzoraka izjednači sa temperaturom u detektoru (15°C), kao i zbog sprečavanja hemiluminiscencije.

6.6.3.1. Izbor scintilacionog koktela i merne geometrije

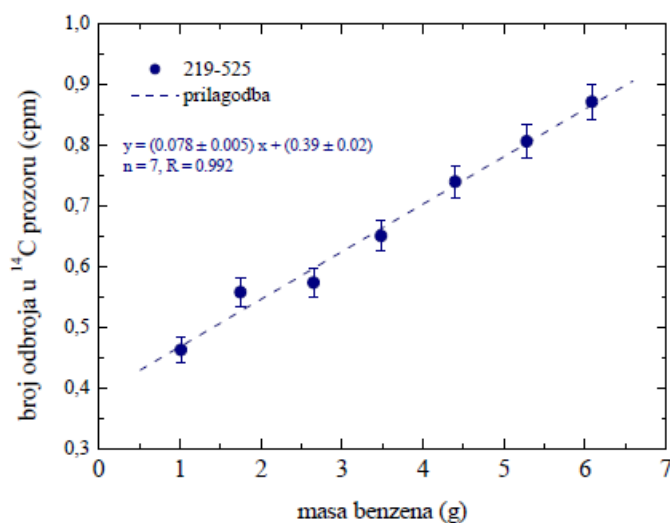
Scintilacioni koktel koji se koristi pri ispitivanju ^{14}C u uzorku benzena je butil-PBD, zato što se dobro otapa u benzenu. Preporučena masa scintilatora u uzorku je 15 mg/g benzena. Radi određivanja uticaja mase scintilatora u uzorku na rezultate merenja, pripremljeni su i izmereni uzorci sa 50% i 150% navedene mase butil-PBD-a. Merenja su pokazala da različite količine scintilatora ne dovode do velikih promena u odbroju merenog uzorka i SQP vrednostima. Ipak, povećanjem mase scintilatora u odnosu na preporučenu masu, odbroj uzorka se smanjuje uz istovremeno povećanje SQP vrednosti. Prilikom smanjivanja mase scintilatora uočava se suprotan efekat (Slika 6.7). Testom je potvrđeno da je najbolje raditi s preporučenom masom butil-PBD-a, a da zbog malog uticaja promene mase butil-PBD-a u uzorku na rezultate merenja nije potrebno postići tačno 15 mg/g benzena.



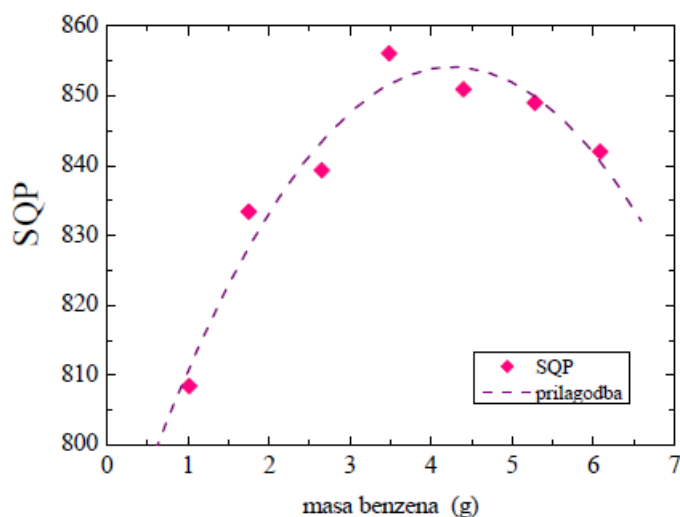
Slika 6.7 Zavisnost SQP parametra i odbroja uzorka benzena (cpm/g) od relativne mase scintilacionog koktela butil-PBD. Relativne količine su 50%, 100% i 150% od preporučene količine od 15 mg/g benzena.

Merna geometrije od 5 ml (4.3–4.4 g benzena) odabrana je na osnovu testiranja uticaja zapremine C_6H_6 na SQP vrednosti merenih uzoraka. Naime, SQP vrednost merenog uzorka utiče na efikasnost merenja i poželjno je da bude što veća. Merenja uzorka benzena zapremine ~1-7 ml u staklenim pikomernim bočicama od 7 ml pokazala su da se sa povećanjem zapremine merenog uzorka C_6H_6 povećava brzina brojanja (cpm) ^{14}C (Slika 6.8). Međutim, mernom geometrijom od 5 ml dobijaju se najveće SQP vrednosti što znači da je za ovu geometriju efikasnost merenja najbolja (Slika 6.9).

Za testiranje uticaja količine uzorka na rezultate merenja sintenzovani su i znatno manji uzorci od 5 ml koji su mereni na dva načina: bez nadopune uzorka neaktivnim benzenom i s nadopunom. Merenja su pokazala da ni velike razlike u zapremini benzena ne utiču znatno na rezultate merenja. Međutim, radi ujednačavanja mernih uslova preporučljivo je da svi mereni uzorci imaju približno jednake zapremine, tj. određenu geometriju, pošto se svi merni parametri određuju za istu geometriju.



Slika 6.8 Zavisnost odbroja (cpm) od mase neaktivnog benzena u optimalnom mernom prozoru.



Slika 6.9 Zavisnost SQP parametra od mase benzena u mernoj bočici.

6.6.4. Priprema uzoraka u obliku apsorbovanog CO₂

Ova metoda zasniva se na apsorpciji CO₂ dobijenog iz uzorka u apsorbensu koji je pomešan sa odgovarajućim scintilacionim koktelom. Najčešće korišćeni apsorbens je Carbo-Sorb, a za scintilator se koristi Permafluor. Carbo-Sorb je amin i može da apsorbuje do 8,5 mmol CO₂/ml. Scintilacioni koktel Permafluor V je smeša toluena i metanola.

Količina apsorbovanog CO₂ može se odrediti ili merenjem mase apsorpcione kolone pre i posle apsorpcije, ili na osnovu izmerenog SQP parametra, čija se vrednost smanjuje sa smanjenjem količine apsorbovanog CO₂. Merenjem SQP parametra na Quantulusu za uzorke sa različitim količinama apsorbovanog CO₂ pravi se kalibraciona kriva (zavisnost mase CO₂

od SQP) prema kojoj se na osnovu izmerenog SQP parametra uzorka može odrediti količina apsorbovanog gasa bez merenja mase..

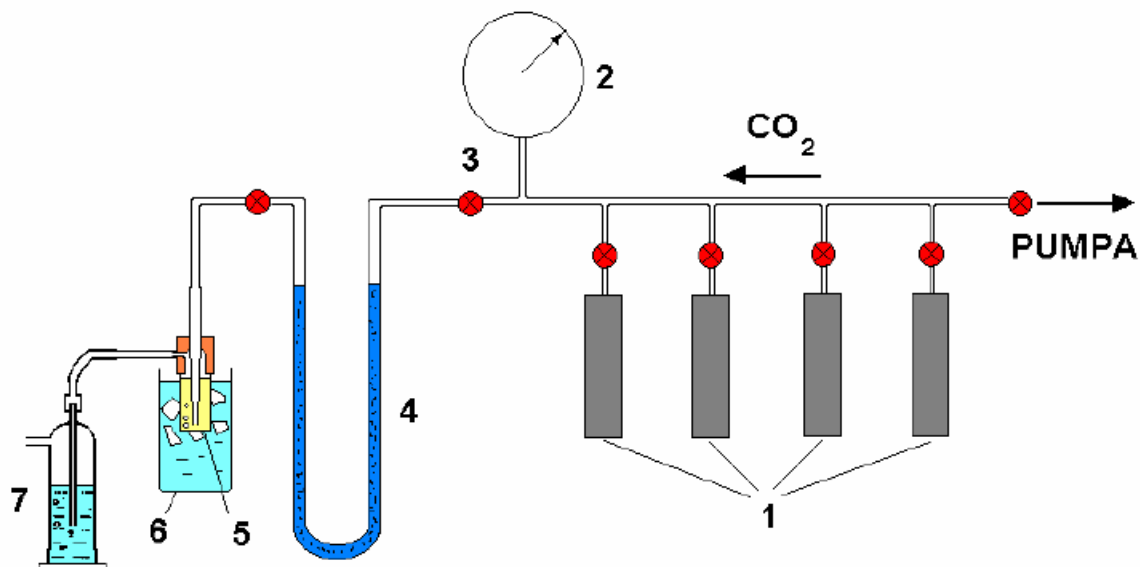
Ova metoda se može koristiti za praćenje radioaktivnosti u vazduhu i biološkom materijalu u okolini nuklearnih elektrana iz kojih se ^{14}C oslobađa uglavnom vezan u CH_4 i CO_2 i u tom obliku dospeva u životnu sredinu. CO_2 iz uzorka apsorbuje se direktno u mernu bočicu od borosilikatnog stakla (20 ml) u kojoj se nalazi smesa od 10 ml Carbo-SorbaE i 10 mL scintilatora *Permafluor*.

Temperatura unutar detektora pri merenju ne sme biti niža od 20°C , jer na 15°C dolazi do kristalizacije smese. Veoma je važno pripremiti uzorak i rukovati hemikalijama u inertnoj atmosferi azota kako ne bi došlo do njihove kontaminacije atmosferskim CO_2 i O_2 . O_2 je štetniji za merenje zbog hemoluminiscencije koja je izraženija na nižim temperaturama.

Na Institutu "Ruđer Bošković" u Zagrebu, u Laboratoriji za merenje niskih radioaktivnosti jedna od metoda koja se koristi za ispitivanje sadržaja ^{14}C u vodi je i metoda apsorpcije CO_2 . U nastavku ovog poglavlja biće opisana aparatura za apsorpciju CO_2 , kao i optimizacija uslova apsorpcije koja se primenjuje u ovoj laboratoriji.

6.6.4.1. Aparatura za apsorpciju CO_2

Aparatura za apsorpciju CO_2 prikazana je na Slici 6.10. Sastoji se od vakuumske linije izrađene od nerđajućeg čelika na kojoj se nalaze spojevi za četiri metalna spremnika s CO_2 uzorcima (1) i manometra (2), kojim se prati pritisak gasa u liniji. Linija je spojena sa vakuumskom rotacionom pumpom na jednom kraju, a na drugom je preko iglenog ventila (3) povezana sa staklenom U-cevi (4) u kojoj se nalazi silica-gel za uklanjanje vlage iz CO_2 . U-cev je dalje spojena s kapilalom kroz koju CO_2 ulazi u bočicu s apsorbensom (5). Kapilara je sa bočicom povezana teflonskim čepom. Na kraju linije nalazi se indikator protoka gasa (7). Dodatna prednost aparature je to što je bočica sa apsorbensom ujedno i merna bočica, pa je uzorak spreman za merenje odmah nakon apsorpcije i merenja mase.



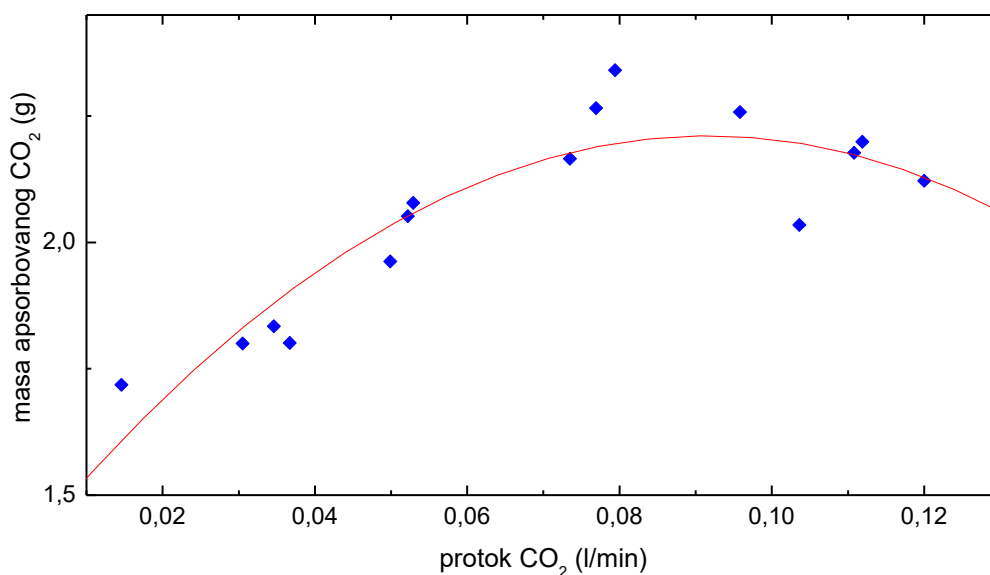
Slika 6.10 Aparatura za apsorpciju CO₂: 1 - spremnici sa CO₂ dobijenim iz uzoraka, 2 - manometar, 3 - igleni ventil za finu regulaciju protoka CO₂, 4 - U-cev sa silika-gelom, 5 - bočica sa apsorbensom, 6 - čaša s ledom i vodom, 7 - indikator protoka gasa.

6.6.4.2. Optimizacija uslova apsorpcije CO₂

Da bi se odredili optimalni uslovi za apsorpciju CO₂, potrebno je napraviti nekoliko testova: određivanje brzine protoka CO₂ prilikom apsorpcije, uticaj količine apsorbovanog CO₂ na rezultate merenja u LSC-u, kao i određivanje odnosa Carbo-Sorba i Permafluora.

6.6.4.2.1. Određivanje brzine protoka CO₂ kroz smešu za apsorpciju

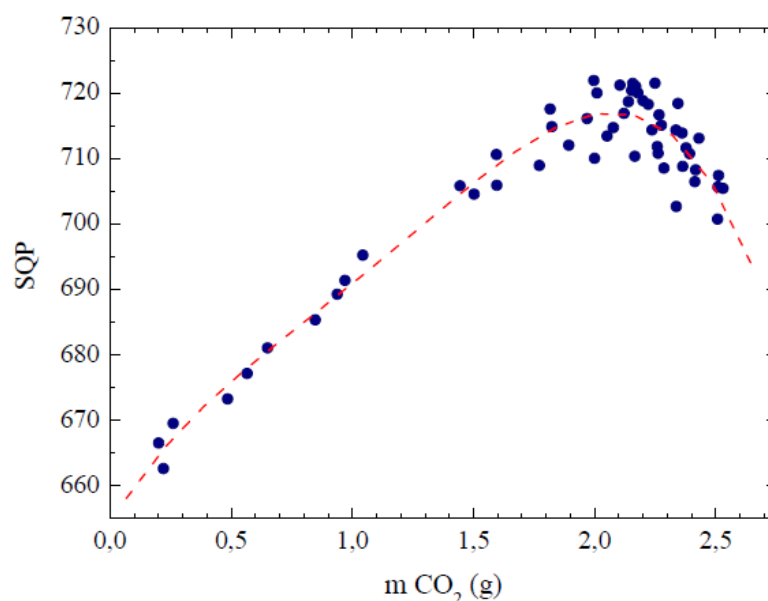
Isti uzorak CO₂ apsorbuje se pri različitim brzinama protoka u smeši za apsorpciju koja se sastoji od 10 ml Permafluora i 10 ml Carbo-Sorba. Slika 6.11 prikazuje uticaj brzine protoka CO₂ na masu apsorbovanog CO₂. Pokazalo se da se kod veće brzine protoka (>0,10 l/min) deo CO₂ ne uspe apsorbovati u smeši, dok se kod manje brzine protoka (<0,05 l/min) apsorbuje manje CO₂. Razlog ove pojave je slabije mešanje smeše za apsorpciju pri nižem protoku zbog sporije cirkulacije CO₂. Pokazano je da trajanje apsorpcije od 10 do 15 minuta odgovara optimalnom protoku od 0,07-0,10 litara CO₂/min pri čemu se dobija najveća količina apsorbovanog CO₂ u smeši Carbo-Sorba i Permafluora (Slika 6.11).



Slika 6.11 Uticaj brzine protoka CO₂ od brzine protoka na masu apsorbovanog CO₂

6.6.4.2.2. Uticaj mase apsorbovanog CO₂ na merenje ¹⁴C u LSC-u

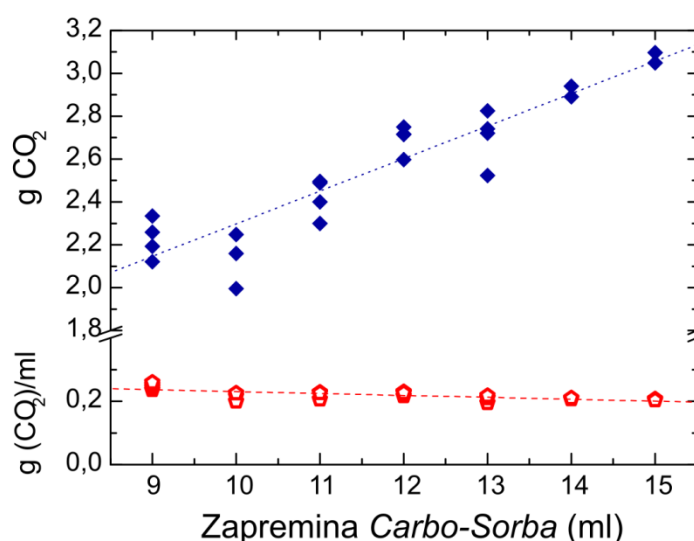
Uticaj mase apsorbovanog CO₂ u smeši za apsorpciju na kvalitet merenja ¹⁴C praćen je merenjem SQP vrednosti (veća SQP vrednost – veća efikasnost merenja). Na Slici 6.12 prikazani su rezultati merenja uzoraka koji sadrže različite mase apsorbovanog CO₂. Uzorci koji su zasićeni sa CO₂ (2,1 ± 0,1 g CO₂) imaju najviše SQP vrednosti, a dobijeni su pri protoku od 0,07-0,10 litara CO₂/min i uz naknadno prodivavanje od 10 minuta. Dužim prodivavanjem dobijaju se prezasićeni uzorci koji imaju niže vrednosti SQP.



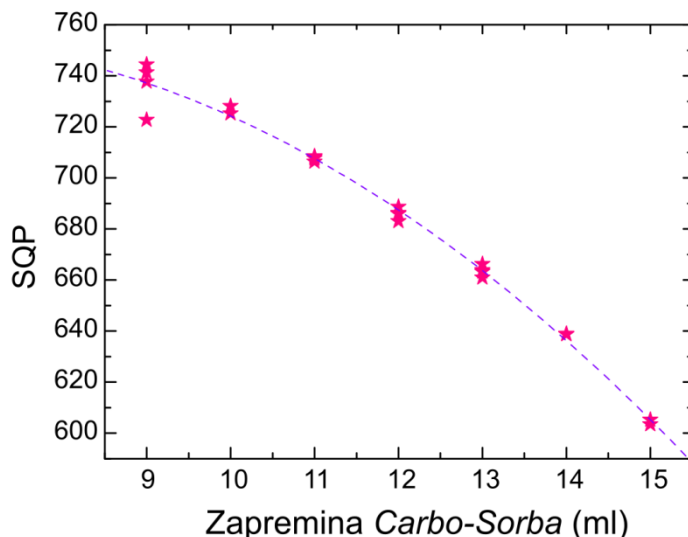
Slika 6.12 SQP vrednosti u zavisnosti od mase apsorbovanog CO₂

6.6.4.2.3. Uticaj različitih odnosa Carbo-Sorb/Permafluor na rezultate merenja ¹⁴C

Za određivanje optimalnog odnosa Carbo-Sorb/Permafluor (apsorpcionog i scintilacionog sredstva) u smeši za apsorpciju, potrebno je pripremiti neaktivne uzorke, kao i uzorke aktivnog standarda za različite odnose Carbo-Sorba i Permafluora: 15 ml:5 ml, 14 ml:6 ml, 13 ml:7 ml, 12 ml:8 ml, 11 ml:9 ml, 10 ml:10 ml i 9 ml:11 ml. Veći udeo Carbo-Sorba (apsorpciono sredstvo) omogućuje apsorpciju veće količine CO₂, a masa apsorbovanog CO₂ po gramu Carbo-Sorba je praktično konstantna (Slika 6.13). Izmerene SQP vrednosti pokazuju suprotni efekat: povećanjem udela Carbo-Sorba SQP vrednosti se smanjuju (Slika 6.14) pošto Carbo-Sorb jako prigušuje uzorak. Zbog toga dolazi i do smanjenja SQP vrednosti s povećanjem količine apsorbovanog CO₂ što je pokazano na merenju uzoraka koji su prezasićeni sa CO₂ (Slika 6.12).

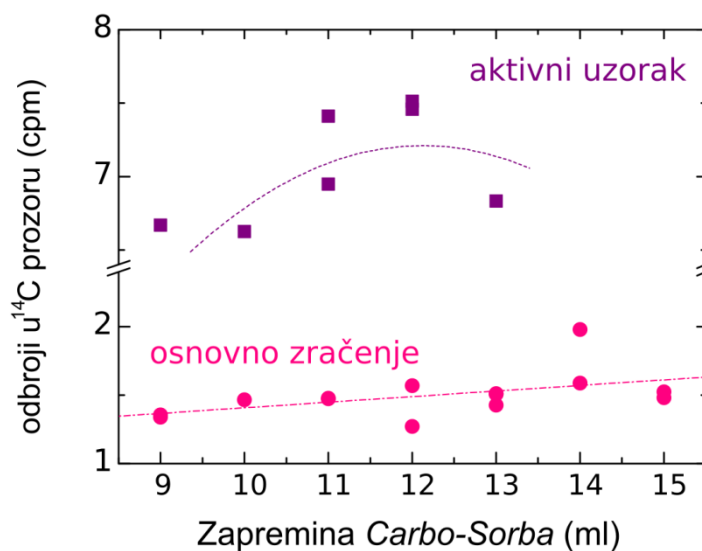


Slika 6.13 Zavisnost mase apsorbovanog CO₂ za različite odnose Carbo-Sorb/Permafluor. Plavim simbolima je označena ukupna količina apsorbovanog CO₂, a crvenim količina CO₂/ml Carbo-Sorba.

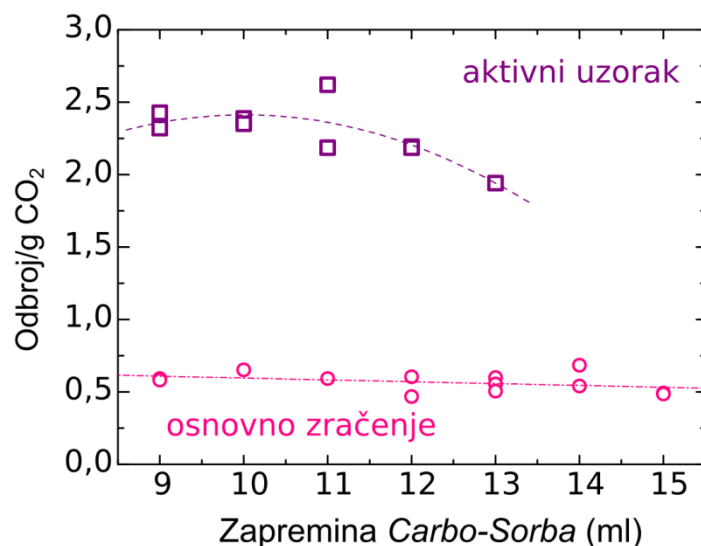


Slika 6.14 SQP vrednosti u zavisnosti od zapremine Carbo -Sorba u mernoj bočici. Ostatak do zapremine od 20 ml je Permafluor

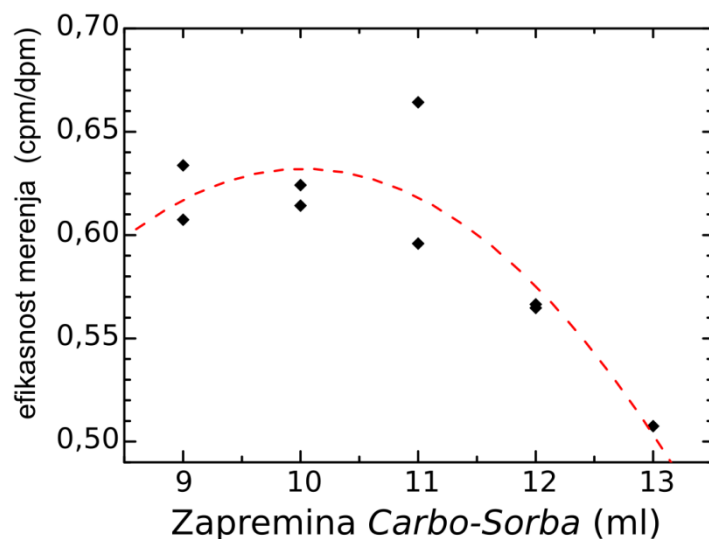
Na Slici 6.15 prikazana je zavisnost odbroja u ^{14}C prozoru od zapremine Carbo-Sorba. Rezultati merenja broja odbroja/g apsorbovanog CO_2 u zavisnosti od zapremine Carbo-Sorba prikazani su na Slici 6.16. Iz dobijenih rezultata vidi se da se najveći odbroj postiže sa zapreminom 11-12 ml Carbo-Sorba. Međutim, Slika 6.17 prikazuje da se najveće efikasnosti merenja postižu ako se apsorpcija CO_2 sprovodi u 9,5 do 10,5 ml Carbo-Sorba. Zbog svega navedenog, za rutinsku pripremu uzoraka izabran je odnos Carbo-Sorba i Permafluora 10:10 koji predstavlja kompromis između količine apsorbovanog CO_2 , SQP vrednosti i efikasnosti merenja.



Slika 6.15 Zavisnost odbroja ^{14}C od zapremine korišćenog Carbo-Sorba. Podaci se odnose na ukupnu masu apsorbovanog CO_2 za aktivni uzorak (plave oznake) i neaktivni uzorak (crvene oznake)



Slika 6.16 Zavisnost odbroja/g apsorbovanog CO₂ od zapremine Carbo-Sorba za aktivni uzorak (plave oznake) i neaktivni uzorak (crvene oznake)



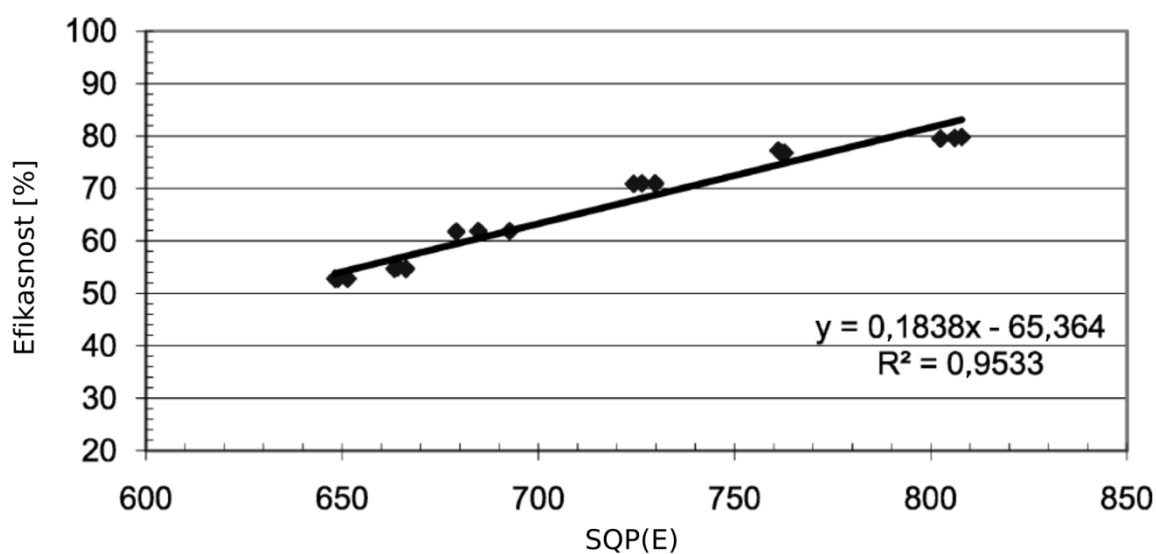
Slika 6.17 Zavisnost efikasnosti detekcije CO₂ od zapremine Carbo-Sorba u mernoj bočici

6.6.5. Metoda apsorpcije CO₂ na Sample Oxidizeru

Kao što je objašnjeno u odeljku 4.2.2.4, postoji mogućnost pripreme uzoraka metodom koja podrazumeva spaljivanje uzorka u atmosferi azota i kiseonika na instrumentu Sample Oxidizer, Slika 4.13. Uzorak vode mase do 1 g stavlja se u držač (*combusto-cone*), koji je napravljen od krompirovog skroba (80%) i prirodnih celuloznih vlakana, a pri spaljivanju potpuno sagoreva, tako da ne utiče na rezultat merenja ispitivanog uzorka. Zatim se uzorku vode dodaje reagens koji potpomaže sagorevanje (*Comustaid*). Uzorak u potpunosti sagoreva, a vreme sagorevanja zavisi od njegove mase; obično traje 1 do 2 minuta. Nastali gasoviti ¹⁴CO₂ u potpunosti se apsorbuje u 10 ml Carbo-Sorba E i pri tome se formira organsko jedinjenje karbamat, koji se u staklenoj mernoj bočici zapremine 20 ml meša sa

scintilacionim koktelom Permafluor E+. Zbog niskog sadržaja ugljenika u ispitivanim uzorcima, vreme merenja treba da bude najmanje 600 min za svaki uzorak.

Zbog toga što je ^{14}C niskoenergetski beta emiter, pri ispitivanju njegove aktivnosti javlja se problem hemijskog prigušenja. Da bi se ovaj problem rešio, potrebno je napraviti kalibracione krive prigušenja i na osnovu njih odrediti efikasnost detekcije za svaki uzorak. Za dobijanje kalibracione krive priprema se šest kalibracionih uzoraka sa različitim zapreminom Carbo-Sorba E (2, 4, 6, 8, 9 i 10 ml) kojima se dodaje ista aktivnost standardnog referentnog materijala sa ^{14}C . Vreme spaljivanja kalibracionih uzoraka iznosi 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 i 1,0 minut, respektivno. Grafički prikaz zavisnosti SQP(E) parametra od efikasnosti detekcije (kriva prigušenja) prikazana je na Slici 6.18. Efikasnosti detekcije ^{14}C u uzorcima kreću se između 50% (za jako prigušene uzorke) pa sve do 80%, u zavisnosti od SQP parametra.



Slika 6.18 Kriva korekcije prigušenja za određivanje koncentracije aktivnosti ^{14}C pomoću Sample Oxidizera

Za svaki set uzoraka potrebno je da se pripremi i neaktivni uzorak sa istim odnosima reagenata (10 ml CarboSorba E i 10 ml Permafluora E+). Držać uzorka koji ima niski sadržaj ugljenika, spaljuje se u Oxidizeru, pa Carbo-Sorb E u procesu spaljivanja ne vezuje $^{14}\text{CO}_2$. Neaktivni uzorak se sastoji iz 10 ml Carbo-Sorba E i 10 ml scintilacionog koktela, i jako je prigušen. Zbog ovog efekta može doći do precenjene vrednosti za aktivnost neaktivnog uzorka do 20%, što za posledicu ima potcenjivanje koncentracije aktivnosti ^{14}C u ispitivanim uzorcima.

Jedan od problema pri pripremi uzoraka na Sample Oxidizeru je mala početna masa uzorka koji se ispituje. Maksimalna zapremina Carbo-Sorba E (10 ml) može da veže najviše do 48 mM ugljenika (0,58 g C), što ograničava početnu masu uzorka do maksimalno 1 g. Sa ovako malom masom veoma je teško napraviti reprezentativni uzorak, tako da je neophodno pripremati i ispitivati paralelne uzorke.

Granica detekcije (LLD) određuje se korišćenjem izraza:

$$LLD = \frac{4,65\sqrt{B}}{60EVTX} \quad (6.17)$$

gde je B odbroj koji potiče od neaktivnog uzorka, E je efikasnost detekcije, V je zapremina uzorka (ili početna masa), T je vreme merenja u minutima, X se odnosi na relevantne faktore (hemijski prinos ili korekcija na raspad).

Koncentracija aktivnosti ^{14}C u uzorku određuje se u skladu sa formulom:

$$A = \frac{(a-b) \times 1000}{60 \times c \times m \times E} \quad (6.18)$$

gde je A koncentracija aktivnosti ^{14}C (Bq/kgC), a je odbroj uzorka (cpm), b je odbroj neaktivnog uzorka (cpm), c je efikasnost vezivanja ^{14}C u Carbo-Sorbu E (97%), m je masa uzorka i E je efikasnost detekcije.

Ukoliko se ispituju uzorci sa visokim sadržajem ^{14}C , postoji mogućnost da deo aktivnosti ostane u samom Sample Oxidizeru, što utiče na rezultat ispitivanja uzorka koji se sledeći priprema. Ovaj efekat se zove memorijski efekat (memory effect), i proverava se spaljivanjem uzorka poznate ^{14}C aktivnosti, a potom neaktivnog uzorka. Ovaj postupak je potrebno ponoviti uvek kada se ispituju uzorci sa visokim sadržajem ^{14}C .

Ova metoda se koristi za potrebe monitoringa u okolini nuklearnih elektrana, gde je potrebno pratiti koncentracije ^{14}C u uzorcima različitih matrica uzetih iz životne sredine. Svaki porast koncentracije aktivnosti ^{14}C u odnosu na vrednost prirodnog fona od 226 Bq kg⁻¹ za ^{14}C (nastao delovanjem kosmičkih zraka) značio bi kontaminaciju veštački proizvedenim ^{14}C , što ukazuje na mogućnost nuklearnog akcidenta.

6.6.6. Podešavanje radnih parametara na Quantulusu za ispitivanje ^{14}C

Quantulus 1220 zbog svoje masivne pasivne zaštite, kao i zbog aktivne zaštite (odeljak 2.1.1) najbolji je niskofonski alfa/beta spektrometar i kao takav može da se koristi za ispitivanje niskih aktivnosti ^{14}C . Za podešavanje radnih parametara: optimalnog odnosa uzorak/scintilacioni koktel, optimalnog mernog prozora, efikasnosti detekcije, minimalne granice detekcije i PAC parametra koristi se standardni referentni materijal ^{14}C tačno deklarisan aktivnosti i neaktivni uzorak (destilovana voda). Određivanjem navedenih parametara pronalaze se najbolji uslovi merenja ^{14}C .

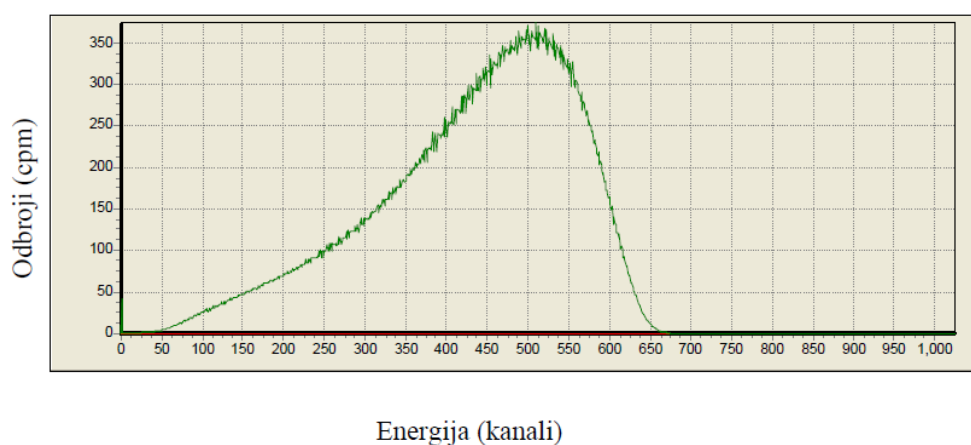
Spektar ^{14}C u ispitivanom uzorku vode snima se u softveru za akviziciju spektra WinQ, a analiza dobijenih podataka sprovodi se u paketu za obradu spektra Easy View.

6.6.6.1. Kontrola ispravnosti detektora

Pre početka rada detektora potrebno je proveriti njegovu ispravnost merenjem standarda koje je proizvođač isporučio zajedno sa detektorom. Na osnovu izmerenog odbroja uzorka A_m (u cpm) i stvarne aktivnosti uzorka A (u dpm) proverava se efikasnost uređaja:

$$E = \frac{A_m}{A} \quad (6.19)$$

koja iznosi oko 99% u celom ^{14}C spektru koji se nalazi između nultog i 700-og kanala, Slika 6.19. Na ovaj način proverava se ispravnost celog mernog dela Quantulusa, a provere je potrebno vršiti svakih 6 meseci. Ako ovako određena efikasnost odgovara efikasnosti specificiranoj od strane proizvođača, može se nastaviti s daljim radom.



Slika 6.19 Spektar standardnog referentnog materijala ^{14}C

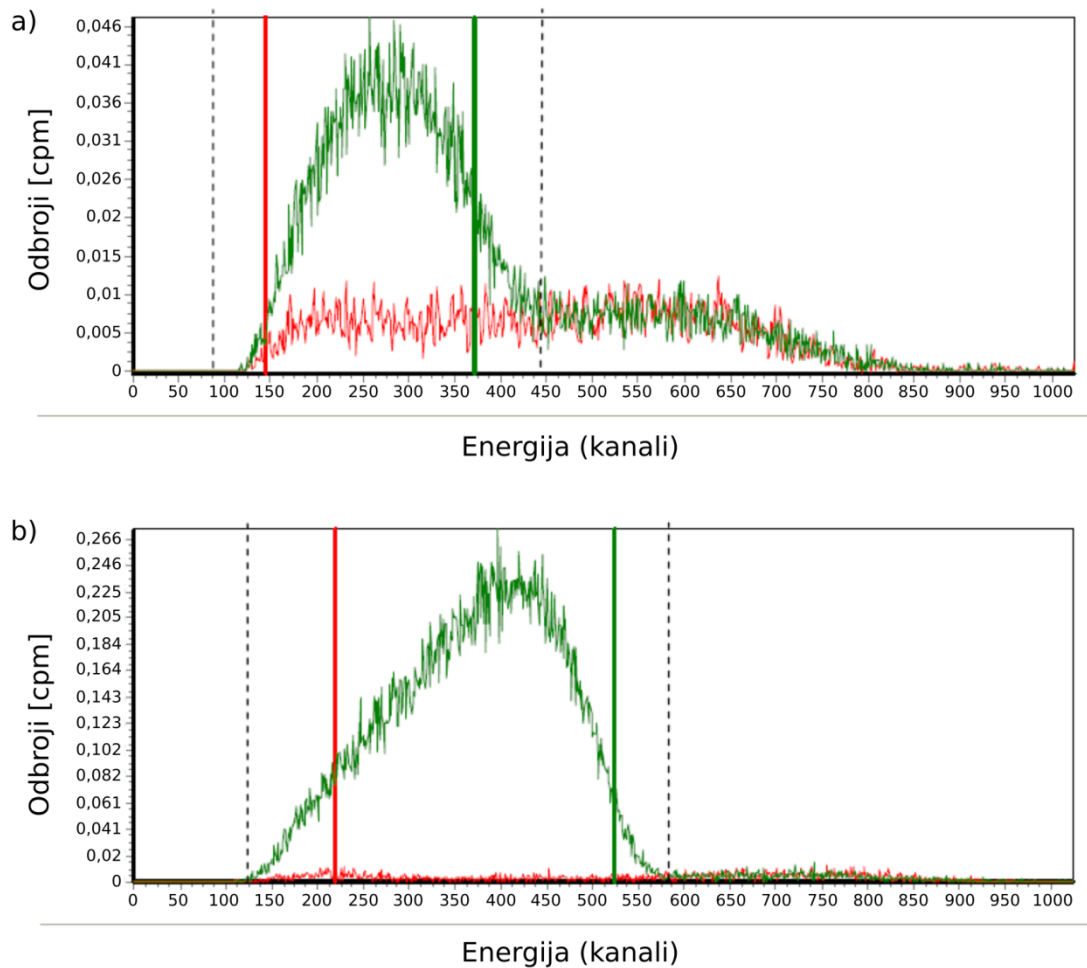
6.6.6.2. Određivanje optimalnih mernih prozora

U prethodnim poglavljima određena je efikasnost merenja ^{14}C aktivnosti u celom ^{14}C spektru, ali u navedenim područjima značajan je uticaj osnovnog zračenja. Kao jedna od metoda smanjivanja uticaja osnovnog zračenja koristi se metoda prilagođavanja granica brojačkog prozora. Granice prozora se pomiču prema unutrašnjosti spektra čime se automatski smanjuje odbroj osnovnog zračenja (Slika 6.20), ali se istovremeno smanjuje i odbroj koji potiče od uzorka. Pomeranjem gornje i donje granice treba naći takav prozor u kojem će se, što je moguće više, sniziti uticaj osnovnog zračenja, a da se istovremeno ne izgubi značajan deo ^{14}C spektra. Za svaki brojački prozor potrebno je odrediti tzv. faktor dobrote, FOM :

$$FOM = \frac{A^2}{B} \quad (6.20)$$

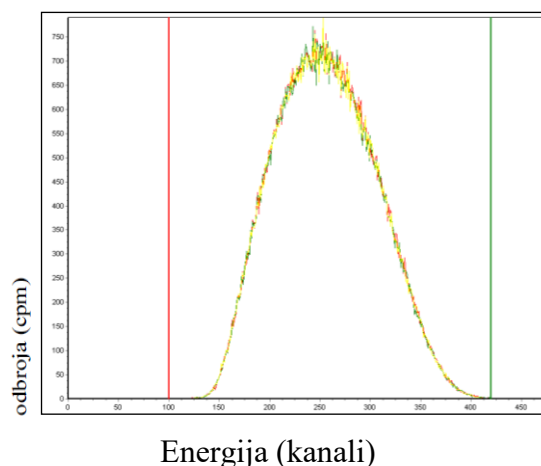
gde je A izmerena aktivnost standarda, a B su aktivnost neaktivnog uzorka u posmatranom brojačkom prozoru. Prozor u kojem je FOM najveći naziva se optimalni merni prozor.

Na Slici 6.20 prikazani su optimalni merni prozori za ispitivanje ^{14}C u uzorcima pripremljenih metodama apsorpcije CO_2 (a) i sinteze benzena (b).



Slika 6.20 Optimalni merni prozori za ispitivanje ^{14}C u uzorcima pripremljenim (a) metodom apsorpcije CO_2 i (b) metodom sinteze benzena. Zelenom bojom je prikazan spektar standarda, a crvenom spektar osnovnog zračenja. Crvene i zelene pune vertikalne linije predstavljaju granice optimalnih mernih prozora, a isprekidane linije granicu spektra ^{14}C

Optimalni prozor za analizu spektra za uzorak pripremljen na Sample Oxidizeru određen na osnovu najveće vrednosti faktora FOM (Figure of Merit), i nalazi se između kanala 100-420, Slika 6.21.

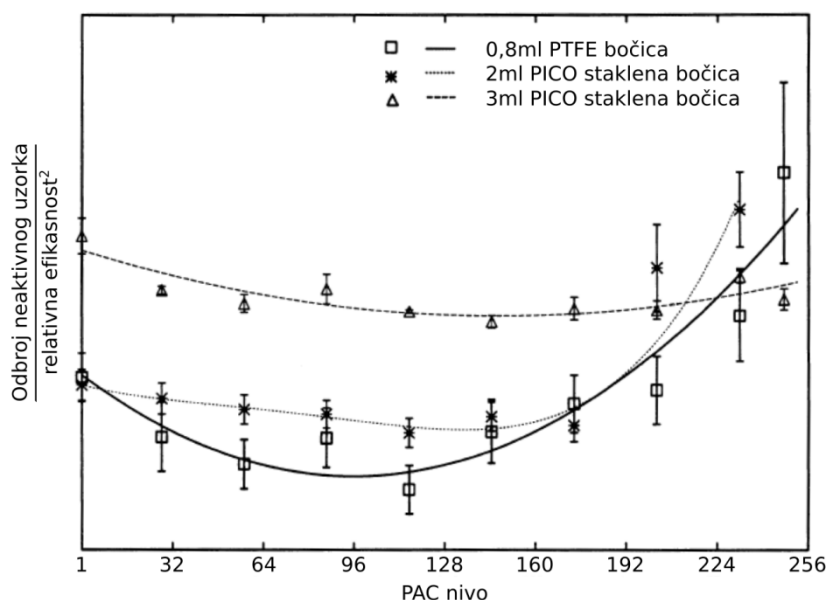


Slika 6.21 Beta spektar ^{14}C iz uzorka pripremljenog na Sample Oxidizeru u optimalnom prozoru za analizu spektra

6.6.6.3. Podešavanje PAC parametra

Kao što je objašnjeno u odeljku (2.1.3.2), optimalna vrednost PAC parametra je ona za koju se dobija minimum funkcije $\frac{B}{E^2}$, gde je B odblroj neaktivnog uzorka, a E je relativna efikasnost.

Kao primer na Slici 6.22 prikazane su optimalne vrednosti PAC parametra za različite merne geometrije ispitivanih uzoraka. Optimalne PAC vrednosti za merne (teflonske) bočice od 0,8 ml iznosi 110, za (staklene) bočice od 2 ml 150, dok za (staklene) bočice zapremine 3 ml ova vrednost iznosi 152.

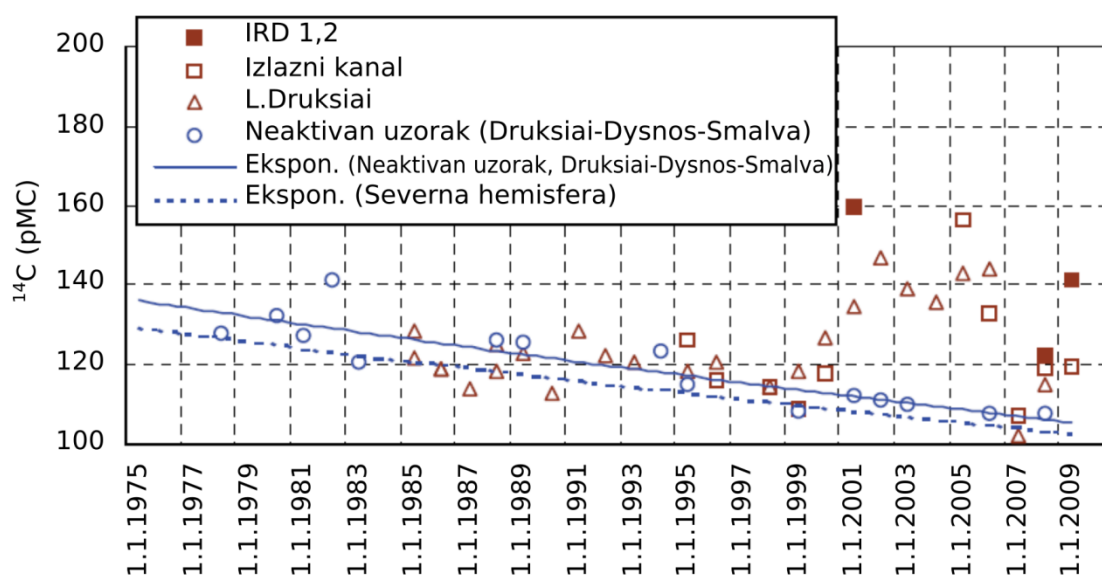


Slika 6.22 Optimalne vrednosti PAC parametra za tri različite merne geometrije

6.7. Monitoring ^{14}C u vodama u okolini nuklearnih elektrana

6.7.1. Monitoring ^{14}C površinskim u vodama

U vodenoj sredini ^{14}C se nalazi vezan u vodi kao deo rastvorenih jona bikarbonata, HCO_3^- , i u vodenim biljkama. Oba hemijska oblika ^{14}C su direktno ili indirektno povezana sa atmosferskim CO_2 . ^{14}C ispušten iz nuklearnih elektrana u gasovitoj formi u neposrednoj blizini vodenih površina dovodi do povećanja sadržaja ovog izotopa u atmosferskom $^{14}\text{CO}_2$, a samim tim i do povećanja aktivnosti ^{14}C u vodama i vodenim biljkama u okolini nuklearnih elektrana procesima izmene ugljen-dioksida. U površinskim vodama u kojima se ^{14}C ispušta iz nuklearnih elektrana u obliku tečnih efluenata, potrebno je odrediti sadržaj ^{14}C u rastvorenom neorganskom ugljeniku (DIC). Kao primer navešće se rezultati monitoringa aktivnosti ^{14}C u DIC-u u vodi u blizini nuklearne elektrane Ignalina u Litvaniji u periodu od 1975. do 2009. godine, Slika 6.23.



Slika 6.23 Rezultati monitoringa aktivnosti ^{14}C u DIC-u u površinskim vodama u blizini nuklearne elektrane Ignalina u Litvaniji (crvene oznake), kao i aktivnosti ^{14}C u vazduhu u severnoj hemisferi u istom periodu (isprekidana plava linija).

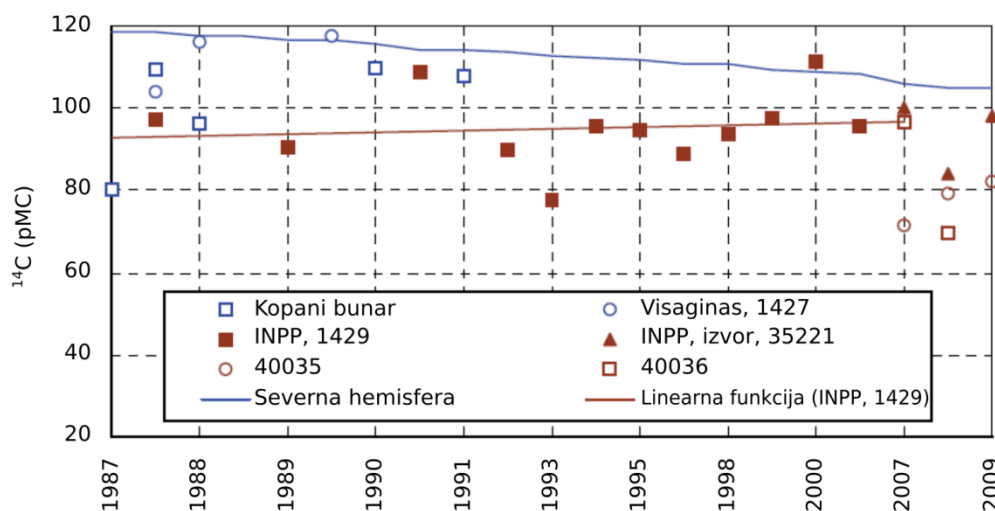
Iz rezultata monitoringa ^{14}C u vodi, prikazanih na Slici 6.23, može se zaključiti da se u periodu od 1983-1999. godine ne uočava uticaj ispuštenog ^{14}C iz nuklearne elektrane u okolinu.

Međutim, primećuje se povećanje sadržaja ^{14}C u DIC-u u periodu od 2002-2006. godine od 30-35 pMC u odnosu na osnovni nivo ^{14}C . Porast aktivnosti ^{14}C je posledica povećanog ispuštanja ^{14}C u vidu tečnih efluenata iz nuklearne elektrane.

6.7.2. Monitoring ^{14}C u podzemnim vodama u okolini nuklearnih elektrana

Postoji mogućnost kontaminacije podzemnih voda radionuklidima iz rečne vode u koju se izlivaju radioaktivni tečni efluenti iz nuklearnih elektrana posle obrade. Po pravilu,

radioaktivnost ispuštenih tečnih efluenata niža je od maksimalno dozvoljene koncentracije. Međutim, zbog sorpciono-migracionih procesa u mulju rečnog dna moguće je koncentrisanje radionuklida i eluiranje pod određenim uslovima, zbog čega podzemne vode u blizini rečnih obala mogu biti ugrožene posle dužeg perioda rada nuklearne elektrane. Ukoliko se ^{14}C ispušta u podzemne vode u vidu tečnih efluenata u neorganskom obliku, potrebno je ispitati njegov sadržaj u DIC-u. Na Slici 6.24 prikazane su vrednosti specifične aktivnosti ^{14}C u rastvorenom neorganskom ugljeniku u podzemnim vodama u neposrednoj blizini nuklearne elektrane Ignalina u Litvaniji (označene crvenom bojom), u periodu 1987-2009. godina. Plavom bojom su označene vrednosti atmosferskog ^{14}C u vazduhu u severnoj hemisferi u istom periodu (plava linija). Vidi se da su aktivnosti ^{14}C u podzemnim vodama niže nego u atmosferskom CO_2 , što je posledica niže početne aktivnosti ^{14}C u vodama. Sa Slike 6.24 može se zaključiti da postoji slab uticaj nuklearnog reaktora na sadržaj ^{14}C u podzemnim vodama, pošto postoji pozitivan trend rezultata prikazanih crvenom linijom, dok plava linija koja prikazuje sadržaj atmosferskog ^{14}C opada.



Slika 6.24 Specifične aktivnosti ^{14}C u podzemnim vodama u neposrednoj blizini nuklearnog reaktora Ignalina, Litvanija

6.8. Procena doze od ^{14}C u životnoj sredini

Doze koje potiču od prirodno proizvedenog ^{14}C

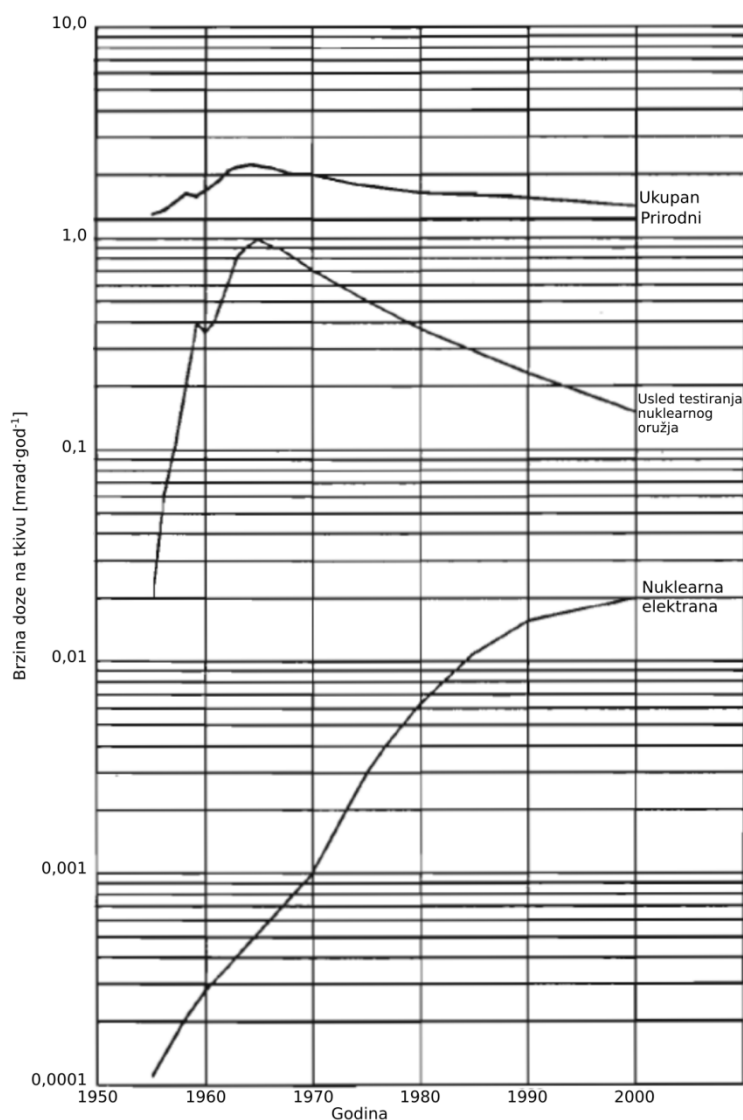
Srednja specifična aktivnosti koja potiče od prirodno proizvedenog ^{14}C iznosi oko 226 Bq/kgC, što odgovara sadržaju ovog izotopa u atmosferi od $14 \cdot 10^{16}$ Bq (3,8 MCi). Efektivna godišnja doza usled izlaganja ovom izotopu je 12,5 μSv , što iznosi oko 1% maksimalne vrednosti godišnje efektivne doze koje može da primi stanovništvo usled izlaganja prirodnim izvorima jonizujućeg zračenja. Ova doza potiče prvenstveno usled unošenja ^{14}C ingestijom, dok su doze usled inhalacije ovog izotopa oko 10 000 puta manje.

Doze koje potiču od ^{14}C proizvedenog usled testiranja nuklearnog oružja

Procenjeno je da je godišnja ekvivalentna doza od ^{14}C koju je primilo stanovništvo usled testiranja nuklearnog oružja iznosila oko 9,6 μSv 1965. godine (za vreme najintenzivnijih termonuklearnih proba), dok danas iznosi oko 3,7 μSv .

Doze koje potiču od ^{14}C ispuštenog iz nuklearnih elektrana

Koncentracija aktivnosti ^{14}C i odgovarajuće apsorbovane doze na malim rastojanjima od mesta ispuštanja ovog izotopa u životnu sredinu zavise od specifičnih lokalnih uslova. Na Slici 6.24 prikazani su doprinosi apsorbovanoj dozi koja potiče od prirodnog ^{14}C u okruženju, ^{14}C nastalog usled testiranja nuklearnog oružja, kao i ^{14}C ispuštenog iz nuklearnih elektrana.



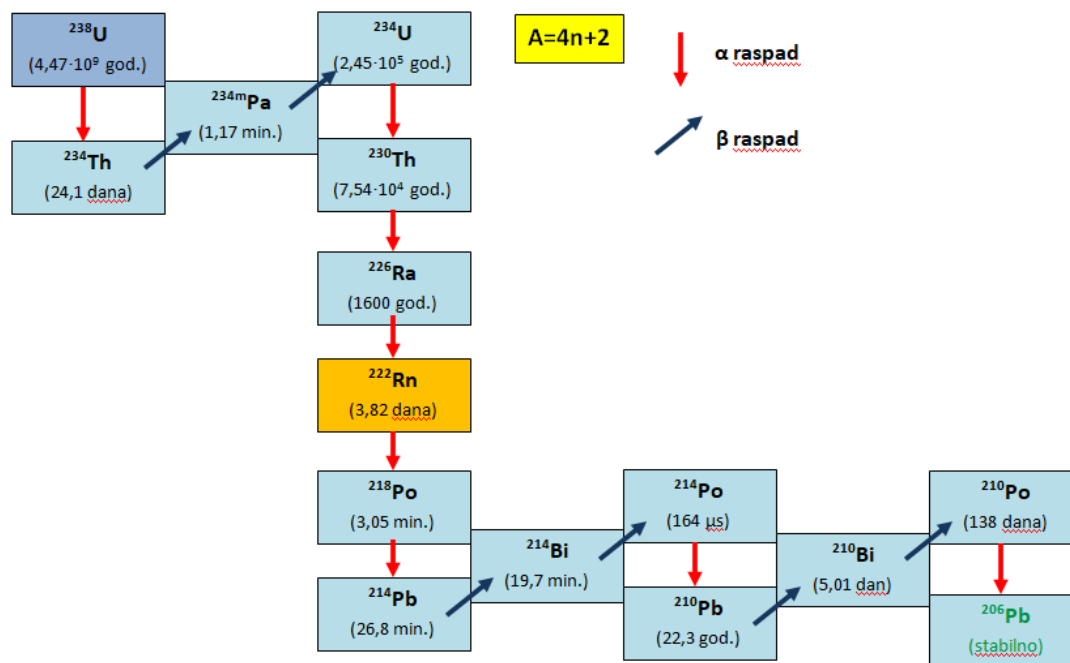
Slika 6.25 Doze ($\mu\text{Sv}/\text{godina}$) koje primi čovek od ^{14}C u okruženju

Može se zaključiti da su doze koje potiču od ^{14}C u okruženju zanemarljivo male u odnosu na doze koje potiču od drugih radioaktivnih izotopa u životnoj sredini.

7. LSC METODA ZA MERENJE SADRŽAJA $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ U UZORCIMA VODA

7.1. Radioaktivni izotop ^{222}Rn

^{222}Rn je radioaktivni, inertni gas sa periodom poluraspada od 3,8235(3) dana. Direktni je produkt raspada ^{226}Ra i pripada ^{238}U prirodnom radioaktivnom nizu (Slika 7.1). Najčešće se pod radonom podrazumeva upravo izotop ^{222}Rn . Pored njega postoje još i drugi prirodni izotopi radona ^{220}Rn ($T_{1/2}=55,6$ s) i ^{219}Rn ($T_{1/2}=3,96$ s), poznati pod nazivom toron i aktinon, koji pripadaju drugim prirodnim radioaktivnim nizovima (sa rodonačelnicima ^{232}Th i ^{235}U). Uranijum i torijum su prirodno prisutni u stenama i u zemljištu u različitim količinama i sa različitim koncentracijama aktivnosti. Oni proizvode gasove radon i toron, koji mogu da difunduju kroz pukotine minerala i da dospeju u okolni vazduh i/ili da se rastvore u vodi.



Slika 7.1 Prirodni radioaktivni niz uranijuma (^{238}U).

S obzirom na to da toron ima mnogo kraći period poluraspada u poređenju sa radonom, on pređe mnogo manje distance u vazduhu pre nego što se raspadne. Zato se toron smatra opasnim jedino ako je koncentracija aktivnosti ^{232}Th izuzetno povećana u odnosu na granične vrednosti, preporučene od UNSCEAR-a. Prisustvo aktinona može se zanemariti sa aspekta radiološkog izlaganja, zbog njegovog izuzetno kratkog perioda poluraspada, ali i zbog slabe zastupljenosti ^{235}U u prirodnom uranijumu.

Radon je svakako najznačajniji među pomenutim izotopima, i on kao prirodni gas emanira iz zemlje i može se naći u povišenim koncentracijama aktivnosti u vazduhu i u podzemnim vodama, a u nekim nižim koncentracijama aktivnosti i u površinskim vodama.

Povišena koncentracija aktivnosti radona u vazduhu posebno je značajna u stambenim objektima, u zatvorenim prostorijama, pa se posebna pažnja posvećuje merenju radona u zatvorenim prostorijama (*indoor*). Sa druge strane, s obzirom na to da se podzemne vode (prirodni dubinski izvori, kopani bunari i sl.) veoma često koriste kao izvor vode za piće, značajno je poznavanje koncentracije aktivnosti radona u podzemnim vodama. Do izlaganja radonu dolazi inhalacijom (udisanjem) iz okolnog vazduha, ali i ingestijom (direktnim unosom) preko vode za piće. Najčešći mehanizam izlaganja ljudi radonu je inhalacija radona i njegovih kratkoživećih potomaka (Slika 7.1) posredstvom vazduha u zatvorenoj prostoriji. Najveći udeo izlaganja ljudi jonizujućem zračenju pripada upravo udisanju radona, a samim tim i najveći rizik po ljudsko zdravlje (povećani rizik od dobijanja karcinoma pluća) pripisuje se upravo ovom radioaktivnom gasu, ^{222}Rn . Prosečna vrednost doze koju čovek primi godišnje od inhalacije radona iznosi oko 1,3 mSv, što predstavlja više od 50% prosečne doze koju čovek primi godišnje od svih prirodnih radioizotopa (prosečna doza za stanovništvo u Evropi iznosi 2,4 mSv), a dva puta veću vrednost u odnosu na dozu koju čovek primi godišnje od veštačkih izvora jonizujućeg zračenja (0,6 mSv). Radon je proglašen karcinogenim kao rezultat epidemioloških studija sprovedenih u podzemnim rudnicima, a to je i potvrđeno kasnijim epidemiološkim studijama na ljudskoj populaciji. U izveštajima UNSCEAR-a mogu se naći detaljni pregledi ovih epidemioloških studija i zaključaka koji su izvedeni u različitim zemljama po pitanju incidence karcinoma pluća kao posledice udisanja radona. U mnogim zemljama sprovedene su kampanje merenja koncentracije aktivnosti radona u zatvorenim prostorijama i prema dobijenim rezultatima može se zaključiti da su vrednosti koncentracije aktivnosti radona u vazduhu u proseku od 7 Bq m^{-3} do oko 200 Bq m^{-3} , a na određenim lokacijama i mnogo više.

Kada se u domaćinstvu koristi voda koja sadrži povećanu koncentraciju aktivnosti radona ili kada se takva voda konzumira direktno sa izvora kao voda za piće, čovek je izložen i radonu koji ingestira (proguta) – direktno unese, a koji je rastvoren u vodi, ali i radonu iz vode koji inhalira (udiše), pošto on veoma brzo emanira iz vode u okolni vazduh. Povećane koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi za piće povećavaju rizik oboljevanja od karcinoma unutrašnjih organa usled izlaganja zračenju organa gastrointestinalnog sistema i drugih organa usled apsorpcije radona u krvotok. U boravišnim prostorijama radon iz vode sa česmi predstavlja manju opasnost jer je dominantan izvor radona u vazduhu zemljište ispod stambenog objekta, a delimično i emanacija radona iz građevinskog materijala. Koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u površinskim vodama uobičajeno su niže od 4 Bq l^{-1} , dok se u podzemnim vodama mogu očekivati vrednosti u širokom opsegu čak i reda 10^4 Bq l^{-1} . S obzirom na to da je inertan gas, radon je odličan indikator (*tracer*) i samostalno, ali i u kombinaciji sa ^{226}Ra , za istraživanja geohemijskih, hidrogeoloških procesa i procesa u okeanima poput putanje toka podzemnih voda, izvorišta i mesta izliva podzemnih voda, vertikalnih turbulentnih mešanja, razmene gasova na mestima dodira podzemnih voda i vazduha, procesa mešanja između podzemnih i površinskih voda. Radon je takođe koristan prirodni indikator u geofizičkim istraživanjima; postoje studije da se na osnovu promena u koncentraciji aktivnosti radona mogu predvideti zemljotresi. U većini ovakvih istraživanja, koncentracija aktivnosti radona meri se na terenu prenosnim LS spektrometrima ili uzimanjem uzorka i merenjem u

laboratorijskim uslovima LSC metodom kada se mogu izmeriti i niže koncentracije aktivnosti radona u vodi.

7.1.1. Merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi

Radon u vodi nastaje raspadom radioaktivnog izotopa ^{226}Ra , koji je ili rastvoren u vodi ili lokalizovan u stenama ili mineralima u zemljištu kroz koje voda prolazi. Veći deo ^{222}Rn u vodi potiče od ^{226}Ra u mineralima iz kojih radon u gasovitom stanju difunduje u okolni vazduh ili direktno u podzemnu vodu. Obično je koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u vodi za nekoliko redova veličine veća u poređenju sa koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra u vodi. Ipak, s obzirom na da radon ima kratak period poluraspada, on se ne može transportovati sa vodom do većih rastojanja u odnosu na mesto nastanka.

Rastvorljivost radona u vodi je relativno niska, $0,01 \text{ mol kg}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ na temperaturi od 293 K. Rastvorljivost je obično definisana preko koeficijenta podele (L) ^{222}Rn između čistog rastvarača i vazduha. Koeficijent podele za radon u vodi iznosi približno 0,23–0,25 na temperaturi od 293 K. Afinitet ^{222}Rn prema organskim rastvaračima i uljima mnogo je veći, pa je tako, na primer, $L \approx 6$ za etanol. Ova osobina je iskorišćena upravo kod analitičkih tehnika merenja kod kojih je neophodna promena faze. Važi pravilo da što je jača ugljenična veza u supstanci, to je bolja rastvorljivost radona u njoj. Ipak, i pored relativno niske rastvorljivosti ^{222}Rn u vodi, koncentracija njegove aktivnosti može biti i nekoliko redova veličine veća u poređenju sa koncentracijom aktivnosti nekih drugih prirodnih radioizotopa u vodi, što se posebno odnosi na podzemne vode.

7.1.1.1. Regulatoriva

Da bi se građani zaštitili od radona u vodi za piće, uvedeni su različiti nivoi koncentracije aktivnosti radona u vodi. Za vode koje se koriste za piće direktiva EURATOM-a za vodu za piće (*EURATOM Drinking Water Directive*, E-DWD) iz 2013. godine sa dopunom iz 2015, uvodi parametarske vrednosti za koncentraciju aktivnosti ^{222}Rn u vodi za piće. Svetska zdravstvena organizacija (WHO) koristi preporučene nivoe, dok su u Sjedinjenim Američkim Državama uvedeni maksimalni nivoi kontaminacije. Preporučeni nivoi i parametarske vrednosti ne mogu se posmatrati kao granične vrednosti. Samim tim svaka država pojedinačno definiše svoje parametarske vrednosti i preporučene nivoe na osnovu toga da li ta vrednost predstavlja rizik za ljudsko zdravlje ili ne, odnosno da li su neophodne neke mere remedijacije ili nisu.

U Tabeli 7.1 prikazani su preporučeni nivoi, parametarske vrednosti i maksimalni nivoi kontaminacije prema trenutno važećim regulatorivama. U zemljama Evropske unije za vode za piće preporučene i parametarske vrednosti su u skladu sa E-DWD direktivom, uglavnom u opsegu od 100 Bq l^{-1} do 1000 Bq l^{-1} . Sa druge strane, u SAD postoje definisana dva maksimalna nivoa kontaminacije. Ukoliko koncentracija aktivnosti radona u vodi prelazi viši maksimalan nivo kontaminacije, onda je povećan rizik od kontaminacije usled prisustva radona koji emanira iz vode u zatvorenim, boravišnim prostorijama, te je samim tim neophodno primeniti neke mere sa ciljem smanjenja sadržaja radona u ispitivanoj vodi. Ukoliko koncentracija aktivnosti prelazi niži nivo kontaminacije, onda je neophodno kontinuirano praćenje koncentracije aktivnosti radona. Prema regulatorivi Američke agencije za

zaštitu životne sredine (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) koja se primenjuje u SAD, smatra se da definisani alternativni viši maksimalan nivo kontaminacije (od 148 Bq l⁻¹) može doprineti u visini od jedne desetinom ukupne koncentracije aktivnosti radona u vazduhu unutar boravišne prostorije, a ta vrednost odgovara uobičajenim koncentracijama aktivnosti radona na otvorenom u SAD. U Srbiji će, prema najnovijim preporukama biti usvojen preporučeni nivo od 100 Bq l⁻¹.

Tabela 7.1 Različite regulative za koncentraciju aktivnosti ²²²Rn u vodi za piće.

Preporuka	Koncentracija aktivnosti ²²²Rn [Bq l⁻¹]	Regulativa
E-DWD parametarska vrednost	100 - 1000 ^a	EURATOM, 2013
24 zemlje članice EU ^b	100	nacionalni zakoni
Irska, Portugalija, Španija	500	nacionalni zakoni
Finska	1000	nacionalni zakoni
WHO preporučeni nivo	100	WHO, 2008
US-EPA maksimalan nivo kontaminacije	11,1	US-EPA, 1999
US-EPA alternativni viši maksimalni nivo kontaminacije	148	US-EPA, 1999

^a za nivoe >1000 Bq l⁻¹, neophodna je hitna akcija remedijacije, što je usvojeno od strane svih članica EU.

^b Austrija, Belgija, Bugarska, Hrvatska, Kipar, Češka, Danska, Estonija, Francuska, Nemačka, Grčka, Mađarska, Italija, Letonija, Litvanija, Luksemburg, Malta, Norveška, Poljska, Rumunija, Slovačka, Slovenija, Švedska, Velika Britanija.

Neki primeri izmerenih koncentracija aktivnosti ²²²Rn u različitim vodama prikazani su u Tabeli 7.2. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je koncentracija aktivnosti ²²²Rn u vodi prilično različita, ne samo za različitu grupu voda, već i u okviru iste grupe. To se može objasniti poreklom same vode, litologijom stena iz kojih voda izvire kao i različitim procesima duž toka do mesta uzorkovanja. Generalno posmatrano, voda za piće je bezbedna za konzumaciju sa aspekta sadržaja radona, pošto se prema izmerenim koncentracijama aktivnosti može zaključiti da su one uglavnom ispod preporučenih nivoea u skladu sa Evropskim regulativama. Ima primera i onih voda koje sadrže značajno više koncentracije aktivnosti ²²²Rn od preporučenih, pa je monitoring koncentracije aktivnosti ²²²Rn u vodi za piće potrebno kontinuirano sprovoditi.

Odgovarajuće metode za merenje radona u vodi su sve one koje mogu da sa dovoljnom pouzdanošću, preciznošću i tačnošću mere koncentracije aktivnosti niže od 1 Bq l⁻¹ pa sve do nekoliko hiljada Bq l⁻¹. U podzemnim vodama očekuju se najviše koncentracije aktivnosti ²²²Rn, pošto su one u kontaktu sa geološkim formacijama koje sadrže uranijum, a često se mogu naći i u zatvorenim vodnim sistemima pa se u njima radon može akumulirati i

dostići koncentraciju aktivnosti od nekoliko kBq l⁻¹. Obično vode vulkanskog porekla sadrže povećane koncentracije aktivnosti radona, kao i vode u tektonskim područjima.

Tabela 7.2 Primeri izmerenih koncentracija aktivnosti ²²²Rn u vodi u različitim područjima na osnovu podataka iz literature.

Tip vode	Koncentracija aktivnosti ²²² Rn [Bq l ⁻¹]	Država, region	Geologija terena
<i>Voda za piće</i>	< 3	Srbija	-
	0,3–24	Kipar i Grčka	-
	1,46–644	Austrija	granitne stene
	< 1,3–1800	Nemačka	-
	1,9–112,8	Portugalija	česma
	0,19–71,1	UK	česma
<i>Površinska voda</i>	< 1–5,4	Slovenija	-
<i>Podzemna voda</i>	1–1000	Španija	vulkansko poreklo
	3043	Poljska	vulkansko poreklo
	3800	Finska	iz zemlje
	1220	Nemačka, Istočna Bavarija	granit, škriljci
	17–3856	Portugalija	graniti, sedimenti
	5,8–36,6	Velika Britanija	-
<i>Izvorska i ne-flaširana mineralna voda</i>	1,4–105	Španija, Južna Katalonija	vulkanski graniti i sedimentne stene
	2,1–120	Mađarska	sedimentne stene
	1595	Bugarska, Momin Prohod	-
	30–698	Srbija, Niška Banja	granitne stene, kristalasti škriljci
	1,4–43,7	Litvanija	sedimentne stene
	1,5–181	Italija, Padova	vulkanske stene
	1029	Španija	granitne stene
<i>Bunarska voda</i>	10–32000	Norveška	-
	4–63560	Švedska	-
	47–1600	Belgija	-
	77000	Finska	dominantno granitne stene

Najčešće se koriste tri metode za merenje radona u vodi: metoda emanacije radona (u upotrebi su razni komercijalni detektori sa dodatkom za vodu, poput RAD7 (Durrige Rad Company i Alpha Guard – Bertin Instruments), gama spektrometrija i LSC metoda, koja je postala izuzetno rasprostranjena i popularna tehnika merenja radona u vodi. Sve pomenute metode baziraju se na detekciji gasa ^{222}Rn i njegovih kratkoživećih potomaka, koji su alfa i beta emiteri. Osobine raspada ovih izotopa prikazane su u Tabeli 7.3.

Tabela 7.3 Članovi ^{226}Ra radioaktivnog lanca i njihove najznačajnije osobine raspada (podaci preuzeti iz IAEA baze podataka o jezgrima).

Radioizotop	Period poluraspada	α -energije raspada [MeV] i intenziteti (%)	β -energije raspada [MeV] i intenziteti (%)	γ -emisione energije [keV] i intenziteti (%)
^{226}Ra	1600 god	4,784 (93,8), 4,601 (6,2)	-	186,2 (3,64)
^{222}Rn	3,82 dana	5,489 (99,9), 4,986 (0,1)	-	510 (0,076)
^{218}Po	3,1 min	6,002 (100)	-	-
^{214}Pb	26,8 min	-	0,667 (45,9), 0,724 (40,2), 1,019 (11,0)	351,9 (35,6), 295,2 (18,4), 242,0 (7,3)
^{214}Bi	19,9 min	-	3,270 (19,1), 1,540 (17,6), 1,505 (17,0), 1,423 (8,1), 1,892 (7,4), 1151 (4,4)	609,3 (45,5), 1764,5 (15,3), 1120,3 (14,9), 1238,1 (5,8), 2204,1 (4,9), 768,4 (4,9)
^{214}Po	164,3 μs	7,687 (100)	-	-

7.1.1.2. Uzorkovanje

S obzirom na osobinu radioaktivnog gasa radona da lako emanira iz vode u kontaktu sa vazduhom, posebna pažnja se mora posvetiti uzorkovanju vode. Naime, radon može veoma jednostavno da izađe iz vode i prilikom samog uzorkovanja, ali i pri transportu i skladištenju, pri bilo kojoj manipulaciji uzorkom. Dakle, tehnika uzorkovanja u najvećoj meri može dovesti do pogrešnih rezultata, pa je stoga pravilno uzorkovanje ključan faktor od kog zavisi relevantnost dobijenih rezultata merenja. Zato je preporučljivo da se za uzimanje uzoraka koriste bočice sa hermetičkim zatvaranjem, te staklene boce za uzorkovanje pošto se deo radona može izgubiti i adsorpcijom na površini polietilenskih boca. Poklopci boca za uzorkovanje moraju imati gumeni ili teflonski umetak kako bi se sprečio izlazak radona iz uzorka. Način uzorkovanja zavisi od samog mesta uzorkovanja, ali i od namene rezultata merenja. Radi pouzdanosti i tačnosti rezultata merenja, posebnu pažnju treba obratiti na to da

uzorak vode do vrha ispuni bocu tako da ne bude nimalo vazduha u njoj, kako bi se izbegla emanacija radona iz vode u gasovitu fazu. Zbog toga je poželjno boce puniti pod što jačim mlazom vode, pod kojim ih treba i zatvoriti kad dođe do preliivanja boce vodom. Vreme uzorkovanja je bitno zabeložiti, jer ono predstavlja inicijalno vreme raspada radona, na osnovu kojeg će se u rezultatima izvršiti korekcija na raspad. Analiza uzoraka treba da počne najkasnije tri dana nakon prijema uzorka u laboratoriju. S obzirom na to da su povećane koncentracije aktivnosti radona najčešće javljaju u podzemnim vodama, koje se najčešće i koriste kao izvor vode za piće, za uzorkovanje vode i rukovanje uzorcima koriste se instrukcije date u standardnim međunarodnim test metodama (American Society for Testing Materials, ASTM) i (International Organization for Standardization, ISO).

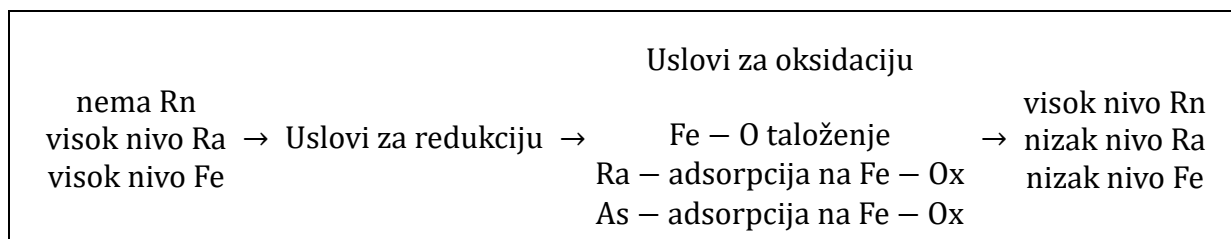
Tokom pripreme uzoraka za LSC merenje nije preporučena upotreba špriceva i pipeta sa uskim nastavkom jer bi se u tom slučaju izazvalo turbulentno kretanje, proizveo bi se vakuum i redukovao pritisak pri odmeravanju uzorka pa bi se radon desorbovao iz vode. Gubici radona će biti manji ukoliko se koriste pipete sa širim nastavcima u kojima se uspostavlja laminaran tok uzorka vode. Istraživanja su pokazala da u toku nekoliko sekundi, koliko je boca sa uzorkom otvorena i u kontaktu sa vazduhom pri pipetiranju u merne bočice, neće doći do značajne emanacije radona iz vode. Zbog daleko većeg afiniteta prema organskoj fazi u odnosu na vodu, radon će difundovati iz uzoraka vode u scintilacioni koktel za koji će se vezati. Na toj činjenici zasniva se pouzdanost, kao i relevantnost LSC metode. Eksperimenti su pokazali da su na ovaj način pripremani uzorci stabilni tokom vremena i da zbog upotrebe staklenih bočica nema emanacije radona iz uzorka.

7.1.1.3. Radon u termalnim vodama

I pored slabe rastvorljivosti u vodi posebno na višim temperaturama, termalne vode često sadrže povišene koncentracije aktivnosti radona. Termalna voda sa povišenom koncentracijom aktivnosti u banjama često se koristi u terapeutske svrhe, namernim odnosno ciljanim izlaganjem posetilaca prirodnoj radijaciji (balneologija), a to se može objasniti činjenicom da stohastički efekti povremenog izlaganja niskim dozama jonizujućeg zračenja nisu još uvek u potpunosti razjašnjeni. Istraživanja su pokazala da se ekstrapolacijom funkcije zavisnosti visokih doza i indukovanih kancerogenih oboljenja dobijene u epidemiološkim studijama ne dobija realna slika kada su u pitanju niske doze jonizujućeg zračenja. Postoje neki podaci iz obavljenih istraživanja na osnovu kojih se pokazalo čak i da niske doze jonizujućeg zračenja mogu pozitivno i stimulatивно da deluju na mehanizme reparacije DNK lanaca i detoksikacije, na imuni sistem organizma, kao i na njegov odgovor na razvoj kancerogenih ćelija, ali je to potrebno dodatno istražiti. U Evropi su tzv. radonske banje česta pojava, najpoznatije su u Nemačkoj, Austriji, Češkoj, Mađarskoj, Rumuniji i Sloveniji, mada ih ima i u drugim zemljama. U jugoistočnom delu Srbije poznata radonska banja je Niška banja.

Jedan od modela formiranja izvora ^{222}Rn u podzemnim vodama prikazan je na Slici 7.2. Usled mešanja anoksične termalne vode sa hladnom vodom bogatom kiseonikom, dolazi do taloženja gvožđe-hidroksida, a samim tim i izdvajanja ^{226}Ra iz termalne vode, što je efikasan način formiranja ^{222}Rn . Primer ovakvog procesa u Srbiji je potvrđen u Ribarskoj

banji. U ovoj banji sadržaj ^{222}Rn u vodi iz dubokih bušotina (dubine 852 m i 1543 m) je 42–54 Bq l⁻¹, dok je u vodi zahvaćenoj iz rasedne zone u kristalastim škriljcima (dubina bušotine 163 m) u kojoj se termalna voda meša sa plitkom hladnom vodom izmerena koncentracija aktivnosti radona oko 104 Bq l⁻¹.



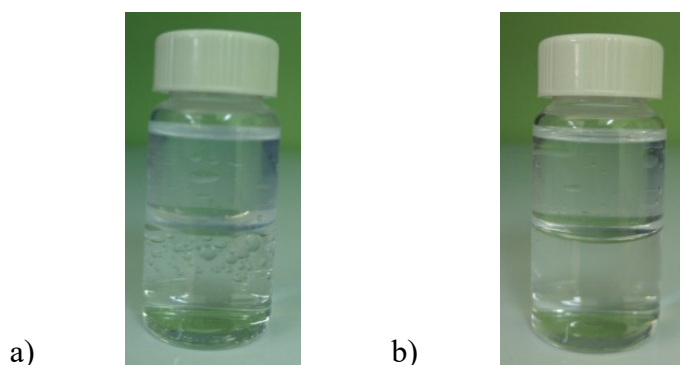
Slika 7.2 Konceptualni model nastanka visoke koncentracije radona u podzemnim vodama.

7.1.2. Metoda tečne scintilacione spektroskopije za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi

LS metoda detekcije radona u vodi zasniva se na velikoj rastvorljivosti radona u organskim rastvaračima poput toluena i ksilena. Uzorci vode mogu se pripremiti mešanjem male količine vode direktno sa scintilacionim koktelom na terenu, čime se osigurava da neće biti gubitaka radona usled emanacije u kontaktu sa vazduhom ili difuzijom kroz zidove boce koja je iskorišćena za uzorkovanje. Idealno rešenje je da se u mernu bočicu unapred pripremi određena zapremina scintilacionog koktela i da se onda na terenu uzorak vode direktno doda koktelu u adekvatnom odnosu. Prilikom mešanja scintilacionog koktela i vode, radon iz vode će biti ekstrahovan u scintilacioni koktel gde ostaje zarobljen i tako pripremljen uzorak može da se meri prenosnim LS detektorom na terenu ili da se prenese do laboratorije i da se meri u laboratorijskim uslovima. Različita testiranja stabilnosti ovih uzoraka pokazala su da i posle dužeg vremena od momenta uzorkovanja uzorak ostaje stabilan upravo zato što je ^{222}Rn zarobljen, pa se njegova koncentracija aktivnosti u uzorku smanjuje samo usled prirodnog perioda poluraspada kojem ovaj radioizotop podleže (primer dat u Tabeli 7.5). U odnosu na druge metode merenja koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi, LS metoda ima prednost jer je priprema uzorka jednostavna, ima visoku osetljivost, odnosno mogu se postići niske granice detekcije (*MDA* vrednosti), detektor ima mogućnost automatske promene uzorka, tako da je moguće istovremeno u detektor staviti više pripremljenih uzoraka i zadati protokole koji omogućavaju automatsko simultano merenje uzorka u više ciklusa i/ili repeticija. Merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi je rutinska analiza koja se često zahteva prema evropskim standardnim metodama monitoringa radioaktivnosti u životnoj sredini. S obzirom na to da je radioizotop ^{222}Rn u gasovitom stanju, priprema uzorka za LSC je vrlo jednostavna jer je nemoguće izvršiti bilo kakvo prekoncentrisanje uzorka vode; u tom postupku bi radon vrlo jednostavno emanirao u okolni vazduh i praktično bi bio izgubljen iz uzorka. Ipak, i pored jednostavnosti pripreme uzorka, minimalne detektibilne aktivnosti koje se mogu dobiti merenjem koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi LSC metodom najčešće su niže od 1 Bq l⁻¹ za vreme merenja od svega 20–60 minuta, a ukoliko bi se vreme merenja produžilo uz odgovarajuće podešavanje diskriminacije alfa od beta događaja (podešavanje PSA parametra na tačnom scintilacionom detektoru Quantulus) *MDA* vrednost se može

sniziti i do $0,04\text{--}0,2 \text{ Bq l}^{-1}$. Može se zaključiti da ovako niska granica detekcije zadovoljava zahteve svih pomenutih regulativa datih u Tabeli 7.1. Ovako niske granice detekcije mogu se postići zahvaljujući visokoj efikasnosti prelaska radona iz vode u scintilacioni koktel, ali i zbog niskog alfa fona uz adekvatno podešavanje alfa/beta diskriminacije. Efikasnost detekcije je izuzetno visoka zato što se ^{222}Rn meri kada dostigne sekularnu radioaktivnu ravnotežu sa svojim kratkoživećim potomcima (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po) posle nekoliko sati što se može izračunati na osnovu podataka o periodu poluraspada potomaka radona datih u Tabeli 7.3, pa se na taj način 3 α - i 2 β -čestice mere sa efikasnošću od skoro 100% u širokom opsegu.

Prema većini dostupnih standardnih metoda i uputstava za merenje radona u vodi LSC tehnikom, uzorci se pripremaju ubrizgavanjem 10 ml vode špricom u staklene merne bočice (sa niskim sadržajem kalijuma) ispod organskog scintilacionog koktela koji se ne meša sa vodom i kojeg u mernoj bočici već ima u zapremini od 10 ml. Merna bočica se dobro zatvori i intenzivno mućka nekoliko minuta. Tokom mućkanja ^{222}Rn će biti ekstrahovan skoro potpuno iz vode u scintilacioni koktel, dok će drugi radionuklidi, elementi ili minerali ostati u vodi. Kada se koriste scintilacioni kokteli koji se ne mešaju sa vodom, u mernoj bočici se formiraju dve faze, kao što je prikazano na Slici 7.3. Neki od korišćenih scintilacionih koktela u dvofaznoj metodi su: Mineral Oil Scintillator, Ultima Gold F, Opti Fluor O i drugi. Eksperimenti sprovedeni sa ovakvim scintilacionim koktelima pokazali su da kod pripreme dvofaznih uzoraka inicijalno mućkanje uzoraka odmah nakon mešanja sa koktelom podstiče transfer radona u organsku fazu i dostizanje ravnotežnog stanja u mernoj bočici (stanje hemijske i radioaktivne ravnoteže se postiže u roku od 5 h), kao i to da je vreme mućkanja (3–40 s) inverzno proporcionalno vremenu dostizanja ravnoteže, dok se u uzorcima koji nisu uopšte bili mućkani ravnoteža dostizala nakon 25 h. Zaključeno je i da svako naredno mućkanje uzoraka remeti uspostavljenu ravnotežu (radon i njegovi potomci vraćaju se u vodenu fazu što utiče na dobijanje niže efikasnosti detekcije pri merenju) koja se dostiže ponovo nakon 2 h.



Slika 7.3 Uzorak vode pomešan sa organskim scintilacionim koktelom – dvofazni uzorak, u konkretnom primeru korišćeni su scintilacioni kokteli: a) Mineral Oil Scintillator, b) Ultima Gold F.

Postoji mogućnost upotrebe i scintilacionih koktela koji se mešaju sa vodom (Slika 7.4). Tom prilikom dobijaju se monofazni uzorci koji su obično u manjoj ili većoj meri zamućeni, što utiče na prigušenje u samom uzorku i unosi dodatnu grešku u merenjima. Scintilacioni kokteli poput Opti Phase HiSafe3 i Ultima Gold AB pogodni su za ova merenja. Hemijski sastav scintilacionog koktela Ultima Gold AB posebno je pogodan za razdvajanje

alfa od beta događaja u spektru, pa se zato i koristi za merenje ukupne alfa/beta aktivnosti u uzorcima voda (što je detaljno objašnjeno u poglavlju 3). Kada se koristi scintilacioni koktel koji se meša sa vodom, 10 ml vode dodaje se u 12 ml scintilacionog koktela kako bi staklena merna bočica (čija je maksimalna zapremina 22 ml) bila napunjena do vrha i kako ne bi došlo do gubitka ^{222}Rn u vazduh pri vrhu s obzirom na to da ovaj koktel ne veže ^{222}Rn tako efikasno kao prethodno opisani dvofazni kokteli. Takođe, prema dobijenim rezultatima zaključeno je da je ova metoda upotrebe scintilacionog koktela, koji se meša sa vodom i daje monofazni uzorak, opravdana samo u slučaju da se pouzdano zna da u uzorku vode nema drugih alfa emitera koji bi uticali na dobijeni rezultat merenja. Glavni nedostatak metode pripremanja homogenih uzoraka jeste to što može doći do interferencije sa drugim radionuklidima (prvenstveno radijumom – ovaj problem ne postoji u metodi sa dvofaznim uzorcima jer radijum ostaje u vodi, a samo radon difunduje u organsku fazu). Iako u podzemnim vodama postoje i drugi radionuklidi, njihova koncentracija je 2–3 reda veličine niža od koncentracije radona, tako da se može smatrati da nema njihove interferencije u generisanim spektrima pri merenju podzemnih voda. Međutim, u površinskim vodama je koncentracija radona relativno mala, pa može sadržati približno jednaku koncentraciju radijuma ili, eventualno, urana. U tom slučaju potrebno je kao neaktivni uzorak uzeti upravo uzorak vode sa iste lokacije kao i merni uzorak, iz koje je radon eliminisan, na primer, aeracijom vode azotom. Tako tretiran uzorak sadržaće sve radionuklide osim radona, i izmereni odbroj je fon. Noviji eksperimenti u kojima se pripremaju homogeni uzorci su utvrdili da mućkanje mernih bočica nakon dodavanja koktela uzorku ne ubrzava difuziju radona.



Slika 7.4 Uzorak vode pomešan sa scintilacionim koktelom koji se meša sa vodom – monofazni uzorak, u konkretnom primeru korišćen je scintilacioni koktel Ultima Gold AB.

Pripremljeni uzorci se ostave da stoje 3–4 sata dok se dostigne sekularna radioaktivna ravnoteža¹⁹ ^{222}Rn sa potomcima (poznato je da se za 6–7 perioda poluraspada potomka aktivnost potomka i aktivnost pretka izjednačavaju ukoliko je period poluraspada pretka mnogo veći od perioda poluraspada potpomka) i dok se uzorak stabilizuje tako da se u slučaju dvofaznog uzorka jasno izdvoje dve faze u mernoj bočici, a u slučaju monofaznog da se dobije homogeni rastvor.

¹⁹ Sekularna radioaktivna ravnoteža je detaljnije objašnjena u poglavlju 5 na primeru jezgara $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

7.1.2.1. Kalibracija tečnog scintilacionog detektora za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi

Kao što je već pomenuto, postoje razne standardne metode za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi LSC tehnikom. Jedna od njih je i US-EPA metoda 913.0 iz 1991.godine, koja se može koristiti za analizu sadržaja radona u vodi za piće, površinskoj i podzemnoj vodi.

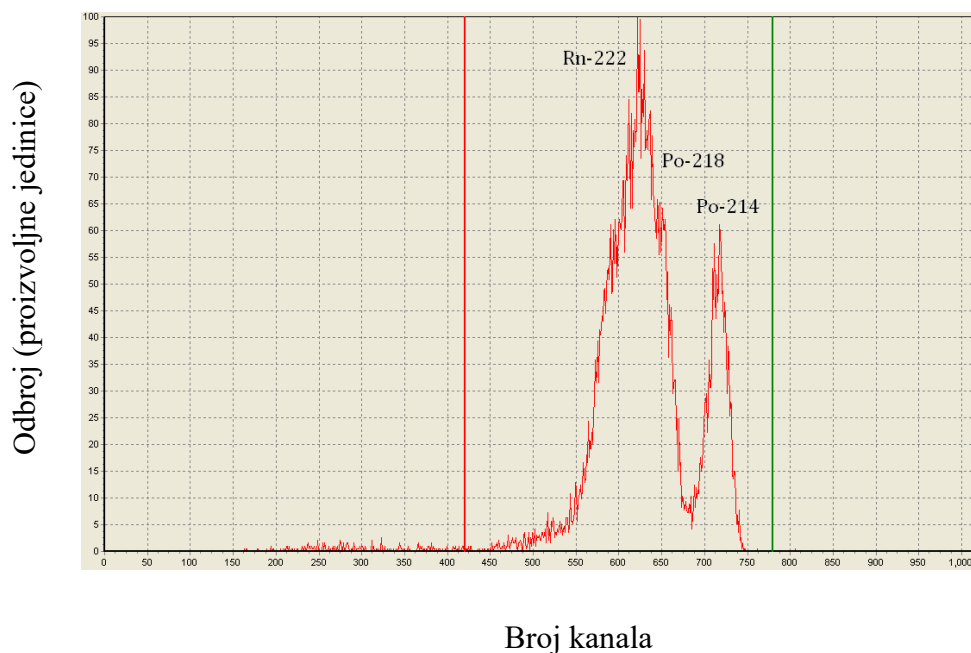
Kalibracija mernog sistema za merenje sadržaja radona u vodi nije jednostavan zadatak pošto radioizotop ^{222}Rn ima kratak period poluraspada pa je priprema standardnog referentnog rastvora sa ^{222}Rn potpuno onemogućena. Zato je najčešće primenjivan način kalibracije detektora pomoću jezgra pretka, ^{226}Ra , čiji period poluraspada od 1600 godina (prema tabeli radioaktivnih izotopa, vrednost perioda poluraspada ^{226}Ra iznosi (584400 ± 2600) dana) omogućava i komercijalnu pripremu standardnih rastvora. Neke metode koje koriste princip emanometrije (RAD7 detektor, Alpha Guard i drugi) mogu se kalibrisati u radonskim komorama za merenje koncentracije aktivnosti radona u vazduhu, a onda se isti korekcionni faktori mogu koristiti i pri merenju radona u vodi. S druge strane, kod LSC tehnike jedini način kalibracije je pomoću standardnog rastvora ^{226}Ra . U tom slučaju se koriste prednosti sekularne radioaktivne ravnoteže koja se između jezgara ^{226}Ra i njegovog potomka ^{222}Rn dostiže za približno mesec dana ($3,8235 \text{ dana} \cdot 7 \approx 27 \text{ dana}$). Sekularna radioaktivna ravnoteža najjednostavnije se može definisati kao stabilno stanje jednakih aktivnosti između dugoživećeg pretka i kratkoživećeg potomka. Ova ravnoteža ostvaruje se samo pod uslovom da je period poluraspada jezgra pretka mnogo duži od perioda poluraspada jezgra potomka, što je u slučaju $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ svakako ostvareno ($1600 \text{ godina} \gg 3,8235 \text{ dana}$). U poslednjih nekoliko godina intenzivno se radi na tome da se napravi dovoljno pouzdan primarni radonski standard, a samim tim da se naprave i sekundarni radonski standardi; standardi poput tih su već korišćeni u praksi u nekim laboratorijama.

Kako bi se odredila efikasnost detekcije LSC sistema prema pomenutoj EPA metodi potrebno je pripremiti i izmeriti set kalibracionih standarda sa poznatom aktivnošću ^{226}Ra . U konkretnom primeru, koji će ovde biti objašnjen, korišćen je standard radijuma, ^{226}Ra , pripremljen u rastvoru $1 \text{ g BaCl}_2 \text{ l}^{-1} + 10 \text{ g HCl l}^{-1}$, specifične aktivnosti $39,67 (20) \text{ Bq ml}^{-1}$ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%.

Priprema kalibracionog standarda ($100 \text{ ml } ^{226}\text{Ra}$ rastvora) približne koncentracije aktivnosti $\sim 1300 \text{ Bq l}^{-1}$ je sledeća: u sudu zapremine 100 ml odmeri se 20 ml destilovane vode, $0,5 \text{ ml}$ koncentrovane HNO_3 , i njihova inicijalna masa se izmeri na analitičkoj vagi. Zatim se potrebna masa standardnog kalibracionog izvora radijuma ispipetira u sud postavljen na analitičkoj vagi. Dobijeni radioaktivni rastvor dopuni se destilovanom vodom do zapremine 100 ml i koristi za dalju pripremu tri kalibraciona uzorka u kojima je pomešano 10 ml pripremljenog radioaktivnog rastvora sa 10 ml scintilacionog koktela u staklenim mernim bočicama. Kalibracioni uzorci moraju nakon pripreme stajati oko 30 dana radi postizanja radioaktivne ravnoteže ^{226}Ra i ^{222}Rn . S obzirom na to da na difuziju radona utiču temperatura i pritisak, pripremljeni uzorci moraju pre merenja stajati nekoliko sati u laboratoriji radi postizanja ravnoteže u uzorku u laboratorijskim uslovima (na temperaturi $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Nakon nekoliko sati stajanja u mraku, u uzorku je dostignuta ravnoteža radona i njegovih kratkoživećih potomaka, hemiluminescentne i fotoluminescentne reakcije su eliminisane i

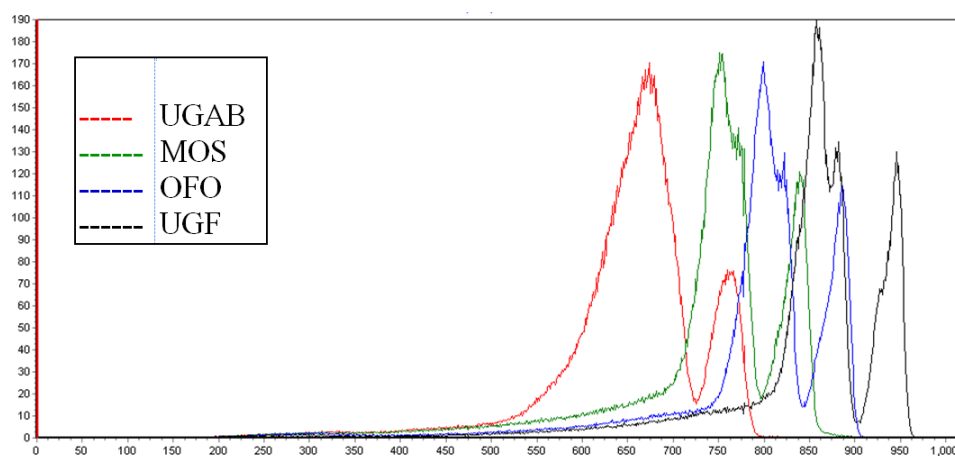
uzorak je spreman za merenje u tečnom scintilacionom brojaču. Preporučuju se merenja u trajanju od najmanje 50 minuta, obično u više ciklusa.

Na Slici 7.5 prikazan je izgled spektra kalibracionog uzorka ^{226}Ra koji je u ravnoteži sa ^{222}Rn .



Slika 7.5 Spektar kalibracionog uzorka ^{226}Ra u ravnoteži sa ^{222}Rn (prikaz iz softvera EasyView). Upotrebljeni scintilacioni koktel je Opti Phase HiSafe 3.

Na Slici 7.6 prikazano je kako izgledaju spektri pri upotrebi različitih scintilacionih koktela. Može se jasno uočiti pomeranje spektra. U konkretnom primeru korišćena su tri dvofazna koktela (Mineral Oil Scintillator – MOS; Ultima Gold F – UGF i Opti Fluor O – OFO) i jedan monfazni scintilacioni koktel (Ultima Gold AB – UGAB).



Slika 7.6 Spektri kalibracionog uzorka ^{226}Ra u ravnoteži sa ^{222}Rn (prikaz iz softvera EasyView) za različite scintilacione koktele.

U Tabeli 7.4 prikazano je kako se menja SQP(E) parametar i širina prozora u kojem čitamo površine pikova koji potiču od ^{226}Ra potomaka, kao i *MDA* vrednosti za upotrebljene scintilacione koktele. Proračun *MDA* vrednosti dat je relacijom 7.4.

Tabela 7.4 Optimalni parametri LSC detektora Quantulus 1220 za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodama za razne scintilacione koktele.

Scintilacioni koktel	SQP(E)	Optimalni prozor alfa spektra [kanali]	<i>MDA</i> [Bq l^{-1}] PSA=70 za vreme merenja od 300 min
UGAB	776,0	600-790	0,038
UGF	957,5	830-970	0,104
MOS	874,4	725-875	0,065
OFO	894,0	760-910	0,104

Pored kalibracionih uzoraka, neophodno je pripremiti i neaktivne uzorke – tri neaktivna uzorka pripremaju se mešanjem 10 ml destilovane vode i 10 ml scintilacionog koktela u staklenim mernim bočicama. Kalibracione i neaktivne uzorke je potrebno meriti periodično i zajedno sa realnim uzorcima radi provere stabilnosti sistema u okviru sistema kontrole kvaliteta merenja.

Prema pomenutoj EPA metodi, moraju se izračunati sledeći parametri:
Kalibracioni faktor, C [$\text{min}^{-1} \text{Bq}^{-1}$], koji predstavlja efikasnost detekcije ^{226}Ra , odnosno ^{222}Rn , računa se prema izrazu:

$$CF = \frac{S - B}{C \cdot V}, \quad (7.1)$$

gde su:

S [min^{-1}] – od broj radijumovog standarda;

B [min^{-1}] – od broj neaktivnog uzorka;

C [Bq l^{-1}] – koncentracija aktivnosti kalibracionog ^{226}Ra standarda u ravnoteži sa ^{222}Rn ;

V [l] – zapremina merenog standarda.

Koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u uzorcima voda, kao i njena 2σ merna nesigurnost (podrazumeva 95% nivo poverenja) dobijaju se na osnovu izraza:

$$A(^{222}\text{Rn}) [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{G - B}{CF \cdot D \cdot V}, \quad (7.2)$$

$$2\sigma [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{2 \left(\frac{G}{T_G} + \frac{B}{T_B} \right)^{1/2}}{CF \cdot D \cdot V}, \quad (7.3)$$

gde su:

G [min^{-1}] – ukupan odbroj uzorka;

$D = \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right)$ – faktor korekcije na raspad ^{222}Rn računat za vreme t ;

t – vreme proteklo od uzorkovanja do sredine perioda merenja uzorka u detektoru;

$T_{1/2}(^{222}\text{Rn}) = 3,8235(3)$ dana;

V [l] – zapremina uzorka;

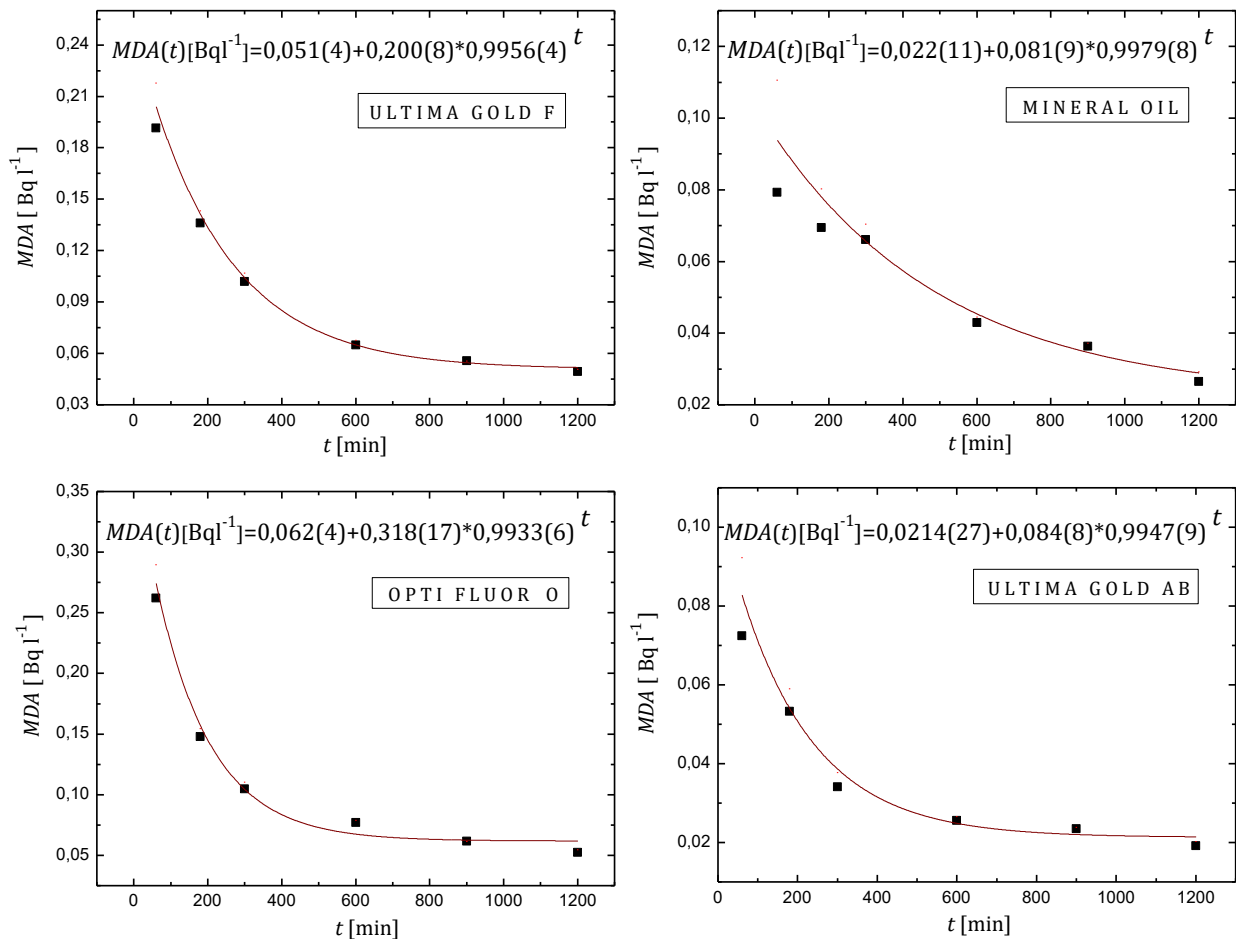
T_B [min] – vreme merenja neaktivnog uzorka;

T_G [min] – vreme merenja uzorka.

Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) [Bq l^{-1}] određuje se prema izrazu:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{B \cdot T_B}}{CF \cdot D \cdot V \cdot T_B} \quad (7.4)$$

Na Slici 7.7 prikazan je primer *MDA* kriva dobijenih za različite scintilacione koktele, tri dvofazna (MOS, UGF i OFO) i jedan monofazni (UGAB).



Slika 7.7. *MDA* krive za različite scintilacione koktele.

Kao što je i prikazano u Tabeli 7.4, *MDA* vrednosti za sva četiri testirana scintilaciona koktela su izuzetno niske, oko $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ i niže pri merenju od 300 minuta, što omogućava da LSC metoda bude konkurentna za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi čak i pri kraćim vremenima merenja, pošto ovako niska granica detekcije zadovoljava sve preporučene nivoe i parametarske vrednosti (pregled dat u Tabeli 7.1).

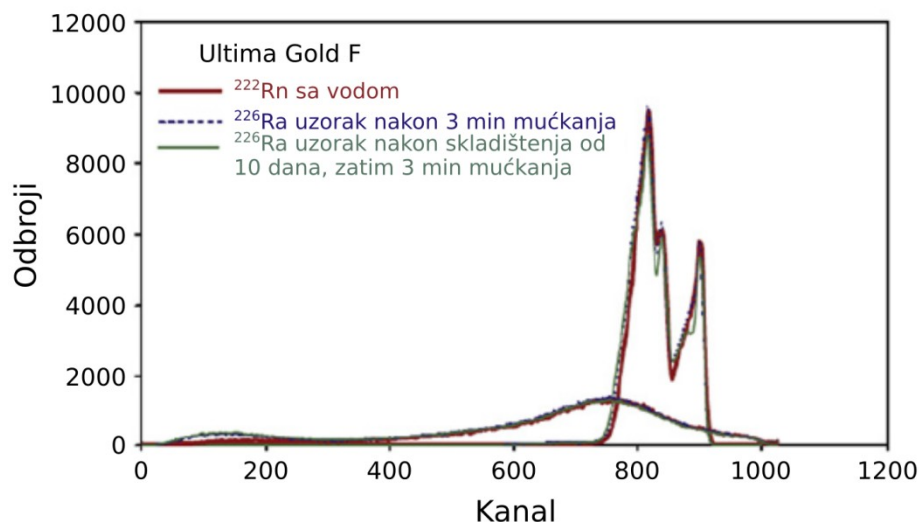
7.1.2.2. Problemi pri merenju koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi LSC metodom

Više istraživanja je posvećeno testiranju scintilacionih koktela i proveru prednosti i mana monofazne u odnosu na dvofaznu metodu, i obratno. U istraživanju koje je sproveo Salonen 2010. godine, dobijeno je da je poklapanje obe metode bilo odlično kada su mereni uzorci koji sadrže samo ^{222}Rn . Pokazano je da su uzorci ostajali stabilni u periodu od tri nedelje od momenta pripreme (sličan zaključak prikazan je i u Tabeli 7.5, kao rezultat merenja uzorka vode sa javne česme u Niškoj banji koji je meren ubrzo posle uzorkovanja i ponovo nakon 20 dana). Iz rezultata prikazanog u Tabeli 7.5 može se zaključiti da je merna nesigurnost dobijenog rezultata uzorka merenog posle 20 dana od momenta uzorkovanja značajno veća u odnosu na mernu nesigurnost rezultata merenja dobijenog kada je taj isti uzorak meren posle 2 dana od momenta uzorkovanja, što se objašnjava malom statistikom brojanja, odnosno niskog odbroja koji se dobije pri merenju, a što je sve posledica perioda poluraspada i smanjenja inicijalne koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u uzorku. Međutim, pri merenju tih istih uzoraka sa ^{222}Rn , u koje je dodata određena količina standardnog rastvora ^{226}Ra , nisu dobijena tako dobra poklapanja. Efikasnost kod dvofaznih uzoraka bila je niža i varirala je – odbroj je polako opadao i mućkanje od jednog minuta nije bilo dovoljno da bi se radon preneo u organsku fazu scintilacionog koktela, a toliko vreme mućkanja je kod voda koje sadrže samo radon bilo sasvim dovoljno. S druge strane, efikasnost detekcije dobijena za monofazne, homogene uzorke vode sa ^{222}Rn i ^{226}Ra bila je jednaka i uzorci su bili stabilni. Sprovedeno je i dodatno istraživanje kako bi se proverilo da li ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{210}Po , koji su bili prisutni u ^{226}Ra standardu (ukoliko je on starijeg datuma) utiču na nestabilnost koja je dobijena kod dvofaznih uzoraka. Pokazano je da pomenuti radioizotopi doprinose nestabilnosti i promeni u kalibraciji dominantno preko ^{210}Po , koji ima afinitet ka organskim koktelima, dok su ^{210}Pb i ^{210}Bi hidrofilni i ostaju u vodenoj fazi, odnosno ne prelaze u scintilacioni koktel. Time je pokazano da raspodela ^{222}Rn i njegovih kratkoživećih potomaka zavisi od postojećih hemijskih uslova poput prisustva kiselina i drugih prenosioca u ^{226}Ra standardnom rastvoru, od temperature kao i od materijala od kojeg je napravljena merna bočica.

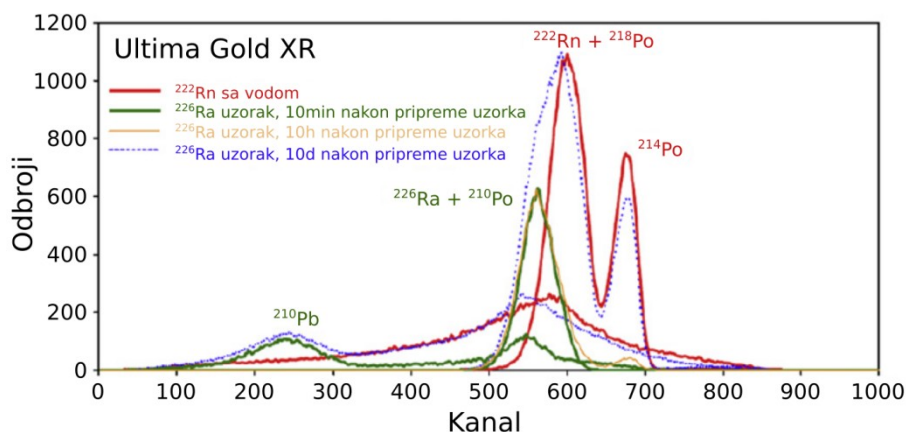
Tabela 7.5 Stabilnost LSC uzorka za merenje sadržaja radona u vodi.

Uzorak	Vreme proteklo od uzorkovanja do merenja [dani]	LSC UGF A [Bq l^{-1}]
Uzorak 1	2	612 ± 7
	20	671 ± 79

Na slikama 7.8 i 7.9 prikazani su alfa i beta spektri uzorka vode koji sadrži ^{222}Rn i uzorka koji sadrži i ^{226}Ra sa dva scintilaciona koktela UGF i UGXR (Ultima Gold XR, koji je monofazni). Na slikama 7.8 i 7.9 vertikalne ose za ^{222}Rn i ^{226}Ra uzorke podešene su tako da odgovaraju istoj aktivnosti ^{222}Rn . Na Slici 7.8 oba α -spektra ^{226}Ra uzorka pokazuju da se odbroj malo smanjuje ispod oba α -pika posle 10 dana stajanja uzorka kada se on meri bez prethodnog mućkanja. ^{226}Ra standard ima pik na nižim kanalima (kanali 1–200) u β -spektru (Slika 7.8), koji se pripisuje Čerenkovljevim fotonima ^{210}Bi , koji je akumuliran zajedno sa svojim jezgrom pretkom ^{210}Pb u starom ^{226}Ra standardu. Takav Čerenkovljev pik ne vidi se kod uzorka sa ^{222}Rn . Na Slici 7.9 spektri ^{226}Ra standarda odgovaraju merenjima u različitim periodima u odnosu na vreme pripreme uzoraka. ^{214}Po pik ne vidi se u α -spektru, koji je meren 10 minuta posle pripreme uzorka, ali se jasno vidi u spektru izmerenom 10 sati posle pripreme uzorka, i upravo je ovaj pik indikator brzog porasta aktivnosti ^{222}Rn i njegovih potomaka (Slika 7.9). β -spektar potvrđuje da je značajna količina ^{210}Pb akumulirana u starom ^{226}Ra standardu. Sa Slike 7.8 jasno se vidi da ni jedan deo ^{226}Ra nije ekstrahovan u organski scintilacioni koktel u slučaju dvofaznog uzorka, jer su alfa spektri ova dva uzorka praktično identični, dok je kod monofaznog uzorka proširenje alfa pika kod ^{226}Ra i ^{210}Po jasno vidljivo na Slici 7.9. Iz ovoga se može zaključiti da će izbor monofazne ili dvofazne metode umnogome zavisiti od sastava samog uzorka, odnosno da li uzorak sadrži ^{226}Ra ili ne, i slično. Uticaj ^{226}Ra i drugih radionuklida može se eliminisati odvojenom pripremom neaktivnog uzorka za svaki pojedinačni uzorak iste vode kojoj pripada i sam uzorak, kao i merenjem odmah po uzorkovanju, pre nego što naraste ^{222}Rn iz ^{226}Ra . Ovaj postupak svakako zahteva dodatni posao. Za većinu uzoraka ovaj efekat nije previše značajan jer je koncentracija aktivnosti ^{222}Rn obično nekoliko redova veličine veća od koncentracije drugih radioizotopa. Najveću smetnju pri merenju ^{222}Rn u vodi, kako kod drugih metoda merenja, tako i kod LSC metode, predstavlja ^{226}Ra . Zaključak sprovedenog istraživanja monofazne i dvofazne metode pokazuje da je dobijena niža efikasnost sa UGF scintilacionim koktelom (dvofaznim) u odnosu na UGXR (monofazni) scintilacioni koktel za 3,7%. U slučaju vode koja je sadržavala samo radon razlika je iznosila 4,2%. Ova razlika se javlja zbog uticaja ^{210}Bi i ^{210}Po koji su prisutni u starom rastvoru standarda ^{226}Ra . Ovi radioizotopi su poboljšali efikasnost kod UGF scintilacionog koktela, jer deo ^{210}Po prelazi iz vode u organsku fazu – koktel, a prisustvo ^{210}Bi poboljšava efikasnost emisijom Čerenkovljevog fotona. Upoređivanje scintilacionih koktela pokazalo je da je za dobijanje pouzdanih i tačnih rezultata merenja tačna kalibracija sistema značajnija od pripreme uzorka.



Slika 7.8 α- i β-spektri dvofaznih uzoraka pripremljenih sa vodom koja sadrži ^{222}Rn i sa standardnim rastvorom ^{226}Ra .



Slika 7.9 α- i β-spektri homogenih uzoraka (monofaznih) pripremljenih sa vodom koja sadrži ^{222}Rn i sa standardnim rastvorom ^{226}Ra .

Pored pomenutih poteškoća u merenju ^{222}Rn u vodi LSC metodom, sve češće se postavlja pitanje da li je posredna kalibracija preko standardnog rastvora ^{226}Ra adekvatna, pošto nije sigurno da je sekularna radioaktivna ravnoteža očuvana u slučaju mešanja uzorka sa scintilacionim koktelom prilikom pripreme kalibracionih uzoraka. Zato se sve više koriste ^{222}Rn standardi da bi se vrednovao postupak kalibracije. Takvi ^{222}Rn standardi proizvode se u generatoru koji se sastoji od inkapsuliranog ^{226}Ra izvora, smeštenog u maloj akumulacionoj komori ispunjenoj vodom sa obezbeđenim ulazom i izlazom. ^{222}Rn difunduje u vodu preko polietilenske kapsule u kojoj je standard ^{226}Ra zatvoren. Postoje i neki drugi alternativni načini kalibracije, a sigurno će se i u buduće raditi na tome.

7.1.2.3. Izdvajanje ^{222}Rn iz velikih uzoraka vode

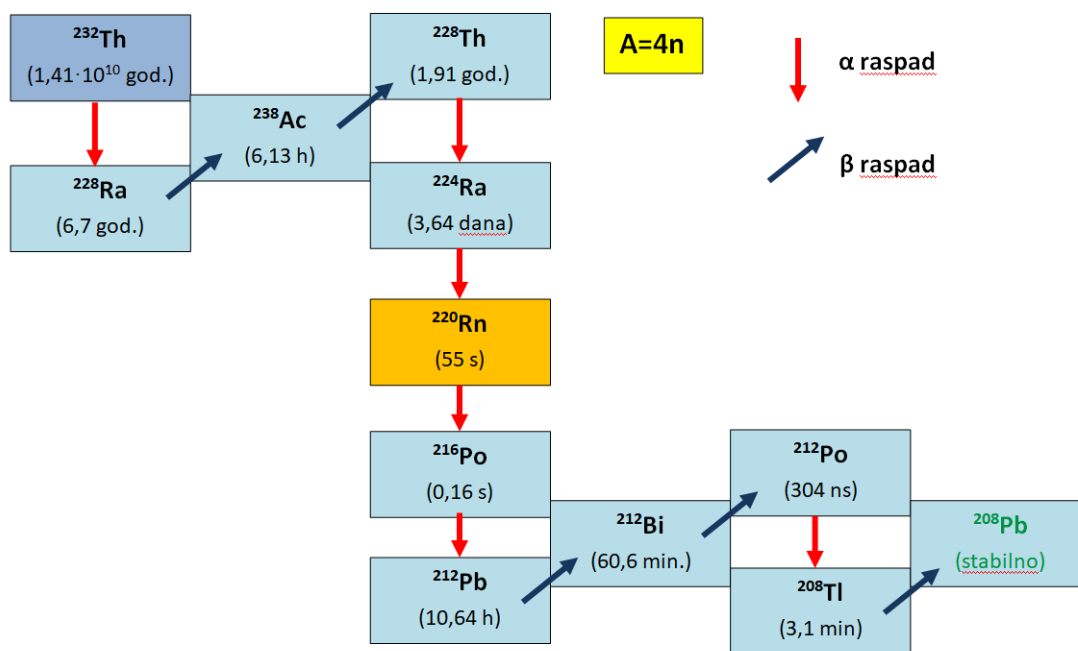
S obzirom na to da je koncentracija aktivnosti radona u površinskim vodama izuzetno niska, on se mora izdvojiti (odnosno izvući) iz velikih uzoraka vode kako bi se osiguralo da će se dostići adekvatna osetljivost i preciznost analiza što je neophodno u hidrološkim istraživanjima. Ovaj potupak značajno usložnjava analize, jer se mora odrediti i efikasnost izdvajanja, ali se mora proceniti i gubitak ^{222}Rn tokom same pripreme uzorka. Izdvajanje radona vrši se toluenom, scintilacionim koktelima na bazi toluena ili nekim drugim koktelima koji se ne mešaju sa vodom, a služe za ekstrakciju. ^{222}Rn se obično izdvaja (ekstrahuje) iz uzorka vode zapremine 500–1000 ml pomoću 20–40 ml supstance za ekstrakciju. Kada se tako dobijena smeša promućka, sačeka se da se razdvoje slojevi, pa se određena zapremina ekstrakanta prebaci u LSC mernu bočicu. Minimalna detektabilna aktivnost, dostignuta ovom metodom, kreće se između 0,0015 i 0,02 Bq l⁻¹, što zavisi i od vremena merenja ali i od zapremine uzorka. Postoje istraživanja koja su se detaljno bavila faktorima koji mogu uticati na efikasnost izdvajanja ^{222}Rn , gubitke ^{222}Rn kao i na preciznost i tačnost merne metode. U ovim istraživanjima korišćena je α/β -separacija i dobijene su *MDA* vrednosti od 0,020 i 0,015 Bq l⁻¹ uz upotrebu 20 ml toluena i 30 ml scintilacionog koktela Ultima Gold F kao ekstraktanta. Zapremina korišćene vode bila je 580 ml, a vreme merenja 60 minuta. U ovim istraživanjima preporučeno je da se izdvajanje radi samo jednom, a ne dvaput, i da se koriste manje zapremine iz praktičnih razloga. Zaključeno je da je ova metoda izdvajanja ^{222}Rn iz većih zapremina vode brz, jednostavan, reproducibilan i mnogo osetljiviji od prethodno opisanih metoda direktnog merenja malih zapremina vode. Bilo je istraživanja u kojima je ekstrakcija radona vršena iz 1 l morske vode sa 22 ml ekstrakcionog koktela, a uzorci su mereni na prenosnom LS spektrometru, Triathler (proizvođača Hidex) na samom mestu uzorkovanja. Oni su zatim ponovo ekstrahovali radon iz istog uzorka vode posle mesec dana kada su ^{222}Rn i ^{226}Ra dostigli ravnotežu. Koncentracija aktivnosti ^{222}Rn , koja je odgovarala koncentraciji aktivnosti ^{226}Ra , dobijena je iz ove naknadne ekstrakcije, a udeo čistog ^{222}Rn koji ne potiče od ^{226}Ra dobijen je iz razlike rezultata merenja posle ove dve pojedinačne ekstrakcije. Dobijena *MDA* vrednost za ove uzorke iznosila je 0,15 Bq l⁻¹ za vreme merenja od 3,5 sati.

7.2. Radioaktivni izotop ^{226}Ra

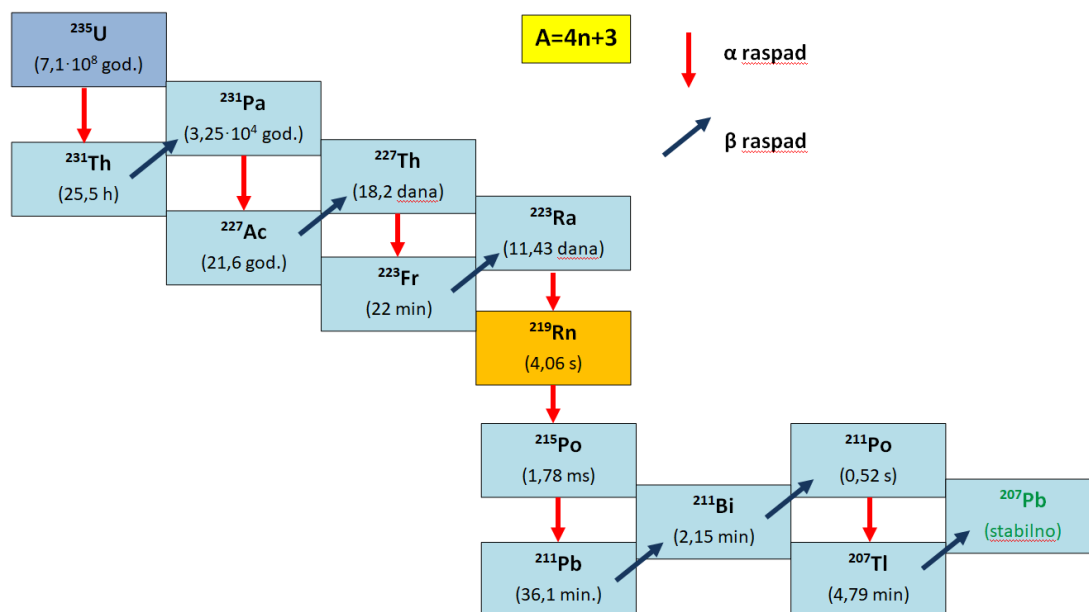
Radioaktivni izotop radijum poseduje četiri prirodna izotopa: ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ godina), koji pripada prirodnom nizu ^{238}U (Slika 7.1); ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ godina) i ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,63$ dana) koji pripadaju prirodnom nizu ^{232}Th (Slika 7.10) i ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ dana) koji pripada prirodnom nizu ^{235}U (Slika 7.11). Jedini antropogeni radijumov izotop sa značajnim periodom poluraspada (u odnosu na ostale sa mnogo kraćim periodom poluraspada) je ^{225}Ra ($T_{1/2} = 14,9$ dana) koji pripada nizu ^{237}Np ; njegov predak je ^{229}Th ($T_{1/2} = 7880$ godina). Ovaj radioizotop radijuma koristi se najviše u naučnoistraživačke svrhe, u hemiji u nuklearnoj fizici kao obeleživač, ali ga u prirodi nema.

Tabela 7.6 Prirodni izotopi radijuma.

Izotop	Period poluraspada	Konstanta raspada	Mod raspada i energija [MeV]	Specifična aktivnost [Bq g ⁻¹ Ra]
²²³ Ra	11,43(5) dana	22,15 god. ⁻¹	α ₃ 5,745 (9,1%) α ₄ 5,714 (53,7%) α ₅ 5,605 (26,0%) α ₆ 5,538 (9,1%)	1,896·10 ¹⁵
²²⁴ Ra	3,632(2) dana	69,7 god. ⁻¹	α ₀ 5,685 (94,9%) α ₁ 5,449 (5,1%)	5,92·10 ¹⁵
²²⁶ Ra	1600(7) god	4,33·10 ⁻⁴ god. ⁻¹	α ₀ 4,784 (94,55%) α ₁ 4,601 (5,45%)	3,66
²²⁸ Ra	5,75(3) god	0,12 god. ⁻¹	β ⁻ 0,046	1,0·10 ¹³



Slika 7.10 Prirodni radioaktivni niz torijuma, ²³²Th.



Slika 7.11 Prirodni radioaktivni niz aktinijuma, ^{235}U .

Za radioaktivni niz ^{232}Th molarni odnos pri sekularnoj ravnoteži iznosi:

$$\frac{m(^{228}\text{Ra})}{m(^{232}\text{Th})} = \frac{\lambda_{^{232}\text{Th}}}{\lambda_{^{228}\text{Ra}}} = \frac{T_{1/2}(^{228}\text{Ra})}{T_{1/2}(^{232}\text{Th})} = 4,0 \cdot 10^{-9}, \quad (7.5)$$

i

$$\frac{m(^{224}\text{Ra})}{m(^{232}\text{Th})} = \frac{T_{1/2}(^{224}\text{Ra})}{T_{1/2}(^{232}\text{Th})} = 7,1 \cdot 10^{-13}, \quad (7.6)$$

Za radioaktivni niz ^{238}U molarni odnos pri sekularnoj ravnoteži je:

$$\frac{m(^{226}\text{Ra})}{m(^{238}\text{U})} = \frac{T_{1/2}(^{226}\text{Ra})}{T_{1/2}(^{238}\text{U})} = 3,6 \cdot 10^{-7}, \quad (7.7)$$

Za radioaktivni niz ^{235}U :

$$\frac{m(^{223}\text{Ra})}{m(^{235}\text{U})} = \frac{T_{1/2}(^{223}\text{Ra})}{T_{1/2}(^{235}\text{U})} = 3,1 \cdot 10^{-8}, \quad (7.8)$$

Za sav prirodni uranijum molarni odnos je:

$$\frac{m(^{238}\text{U})}{m(^{235}\text{U})} = 137,88 \quad \text{pa je:} \quad \frac{T_{1/2}(^{238}\text{U})}{T_{1/2}(^{235}\text{U})} = 21,8 \quad (7.9)$$

Za odnos Th/U u stenama i zemljištu postoje neke varijacije, ipak za kontinentalni krečnjak prosečan odnos iznosi:

$$\frac{m(^{232}\text{Th})}{m(^{238}\text{U})} = 3,8 \quad \text{pa je:} \quad \frac{T_{1/2}(^{232}\text{Th})}{T_{1/2}(^{238}\text{U})} = 1,2 \quad (7.10)$$

Iz relacija 7.5 – 7.10 može se zaključiti da čak i kada neki prirodni materijal sadrži veće količine U i Th, izotopi Ra imaju izuzetno male molarne koncentracije. Radium je dominantno sastavljen od ^{226}Ra , iako su koncentracije aktivnosti Ra koje potiču od prisustva ^{224}Ra i ^{228}Ra uporedive. ^{223}Ra je praktično zanemarljiv konstituent.

Naziv radijum se najčešće odnosi na radioaktivni izotop ^{226}Ra . On je široko rasprostranjen prirodni radioaktivni izotop. Može se naći u zemljištu, mineralima, hrani, površinskim vodama i podzemnim vodama, kao i u predmetima opšte upotrebe. U svetu je prosečna koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u zemljištu oko 32 Bq kg^{-1} prema UNSCEAR podacima iz 2008. godine. Sa aspekta radiološke štetnosti, radijum spada među najopasnije dugoživeće alfa emitere u prirodi. Kao alkalni zemljani element, radijum se akumulira u skeletu čoveka jer se ponaša slično kao kalcijum (imaju slične hemijske karakteristike) i samim tim ga ćelije u organizmu čoveka ne prepoznaju, pa se on može ugraditi u kosti umesto kalcijuma. Najčešće se unosi u organizam putem hrane ili vode za piće. Ipak, udeo ^{226}Ra iz vode je zanemarljiv ukoliko je poreklo vode za piće iz površinskih voda, dok u slučaju podzemnih izvora vode za piće situacija može biti značajno drugačija. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u podzemnim vodama može biti i izuzetno visoka posebno ukoliko je podzemna voda u kontaktu sa stenama bogatim uranijumom, kao što su granit ili fosfat. Prema UNSCEAR podacima iz 2000. godine, postoje prirodni izvori vode sa koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra većom od 40 Bq l^{-1} .

U preporukama Svetske zdravstvene organizacije (WHO, 2011), kao i Evropske komisije (European Commission Directive, EC Directive, 2013) prepoznaju ^{226}Ra na listi radioizotopa koji se moraju meriti u vodi za piće ukoliko koncentracija ukupne alfa aktivnosti²⁰ pređe granicu od $0,5 \text{ Bq l}^{-1}$ prema WHO preporukama, odnosno $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ prema EC preporukama. Preporučeni orijentacioni nivo za koncentraciju aktivnosti ^{226}Ra u vodi je 1 Bq l^{-1} prema WHO preporukama, odnosno $0,49 \text{ Bq l}^{-1}$ prema EC preporukama. Poželjna granica detekcije (MDA vrednost) za metode koje se koriste za merenje ^{226}Ra je prema EC preporukama $0,04 \text{ Bq l}^{-1}$. US EPA definiše maksimalan nivo kontaminacije za ^{226}Ra u vodi za piće u kombinaciji sa radioizotopom ^{228}Ra u iznosu od $0,19 \text{ Bq l}^{-1}$.

Smatralo se da primarni uticaj na zdravlje imaju upravo ^{226}Ra i ^{228}Ra , a mnogo manje pažnje se posvećivalo kratkoživećem ^{224}Ra . Istraživanjima javnih izvora vode za piće u USA, došlo se do zaključka da i ^{224}Ra može u značajnoj meri doprineti povišenim koncentracijama aktivnosti α -emitera što utiče na dobijanje viših vrednosti pri merenju ukupne alfa aktivnosti. ^{224}Ra često nije detektovan u uzorku vode koji se analizira posle merenja ukupne alfa aktivnosti upravo zbog njegovog relativno kratkog perioda poluraspada, budući da se uvek prvo meri ukupna alfa aktivnost, pa ukoliko ima potrebe i ^{226}Ra , a tek potom se sprovode dodatne analize.

²⁰ LSC metode merenja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u uzorcima voda detaljno su objašnjene u Poglavlju 3.

U mnogim istraživanjima zemljišta, mora i životne sredine uopšte značajno je meriti sva četiri radioaktivna izotopa radijuma, posebno u podzemnim i površinskim vodama jer su se ovi radionuklidi pokazali korisni kao prirodni indikatori u izučavanju geohemijskih procesa. Merenje radijumovih radioizotopa često se koristi pri ispitivanju zagađenja životne sredine u okolini uranijumskih rudnika i iskopina, fabrika fosfora i rudnika uglja. Pored merenja ^{226}Ra u uzorcima vode, ovaj radioizotop može se meriti LSC metodom i u drugim matricama (tkivima, zemljištu, sedimentu i uzorcima stena).

7.2.1. Hemijske osobine radijuma

Radijum je alkalni, zemljani metal sa rednim broj $Z = 88$. Očekivano je da pokazuje slične hemijske karakteristike kao i ostali elementi iz grupe alkalnih zemalja (Sr, Ra, Mg, Ca Ba), pošto su svi oni u prirodi prisutni u oksidacionom stanju +2. Postoje različiti trendovi preslikavanja ponašanja u okviru ove grupe zbog povećanja jonskog radijusa sa porastom atomskog broja. Ponašanje Ra je slično ponašanju Ba pošto ova dva elementa imaju sličan jonski radijus. Upravo iz tog razloga ukoliko podaci o Ra nisu dostupni, može se koristiti Ba kao hemijski analog za predviđanje ponašanja Ra.

^{226}Ra se može izdvojiti hemijskim procesima od svog pretka, ^{230}Th . Torijum je potpuno nerastvorljiv u prirodnim vodama, i snažno se adsorbuje na površini minerala. Ima jak afinitet prema huminskim kiselinama i drugim organskim ligandima i zato se može koncentrisati na organskim ostacima ili transportovati preko organskih koloida. Za razliku od torijuma, uranijum je izuzetno rastvorljiv pod oksidacionim uslovima. On se lako adsorbuje na površini minerala, ali u manjoj meri u poređenju sa torijumom i radijumom, i može graditi kompleksna jedinjenja sa organskim ligandima.

Koncentracija radijuma u vodi kao i mobilnost radijuma kroz životnu sredinu kontrolisana je interakcijom sa površinama putem procesa adsorpcije preko jonske izmene. Ovo se najčešće izražava koeficijentom koji je definisan kao:

$$K_d = \frac{\text{koncentracija u čvrstoj fazi}}{\text{koncentracija u rastvoru}} \quad (7.11)$$

Koncentracija u čvrstoj fazi je predstavljena kao količina adsorbenta u ukupnoj masi čvrste faze (na primer, mol kg^{-1}), dok je koncentracija u rastvoru izražena u mol l^{-1} . Zato je jedinica za koeficijent K_d [l kg^{-1}]. Podaci za K_d vrednosti za radijum su limitirani u poređenju sa raznim drugim zagađivačima. Da bi se odredilo koliko se radijuma adsorbuje na određenoj lokaciji, neophodni su podaci za prirodne uzorke za različite površine i različite materijale; koliko će ^{226}Ra biti u vodi zavisi samim tim od sredine kroz koju voda prolazi.

7.2.2. Priprema uzoraka vode

Prirodne vode i vode za piće najčešće su korišćene matrice za analizu sadržaja radijuma LSC metodom, zbog relativno jednostavne pripreme uzoraka. Postoje različite metode pripreme uzoraka kako bi se u njima merio jedan ili više radijumovih izotopa. Za merenje ^{226}Ra u vodi najčešće korišćene metode su, kao i kod ^{222}Rn u vodi, LSC metoda, emanacija radona i alfa ili gama spektrometrija. Za sve pomenute metode, hemijske

separacije baziraju se na taloženju, katjonskoj razmeni, ekstrakciji, adsorpciji ili kombinaciji ovih tehnika.

Iako voda sa javnih česmi uglavnom ne sadrži suspendovane čestice u vidu čvrstih nečistoća, ipak je dobro svaki uzorak vode profiltrirati odmah posle uzorkovanja ukoliko je to moguće. Za filtriranje najčešće se koristi filter papir sa porama 0,45 μm .

Prema preporukama iz ISO standarda (ISO 5667-3, 2013) uzorak se može čuvati oko 2 meseca u frižideru. Za pripremu uzorka vode za LSC merenje uzima se 0,15–0,20 l i zakiseli se azotnom kiselinom (HNO_3) tako da se postigne pH vrednost od oko 2,7. Zatim se sporom evaporacijom vrši prekoncentrisanje. Ovaj proces dovodi do proporcionalnog povećanja kiselosti uzorka i dobija se pH vrednost od oko 1,7 na kraju procesa. Pošto se radioizotop ^{226}Ra lepi za zidove posuda, posebno na polietilenskim materijalima, izuzetno je značajno zakiseliti uzorak pre merenja. Postupak evaporacije omogućava da i sav prirodno prisutan ^{222}Rn u uzorku vode koji ne potiče direktno od raspada ^{226}Ra iz vode, već je prisutan iz drugih izvora (^{226}Ra iz okolnih stena, na primer) bude eliminisan iz uzorka kako ne bi ometao proces detekcije. Meri se masa prekoncentrisanog uzorka i iz njega se odmerava zapremina od 10 ml vode koja se prebacuje u LSC mernu bočicu. Zatim se u tu istu mernu bočicu dodaje i 10 ml scintilacionog koktela koji se ne meša sa vodom (dvofazni metod).

U nekim slučajevima, kada u prirodnoj vodi ima mnogo rastvorenih soli (u koncentracijama, na primer, oko 1 g l⁻¹) bolje je izbeći postupak prekoncentracije jer može doći do taloženja. Umesto toga, uzorak vode mora se energično mešati posle kišljenja oko 10 minuta kako bi se omogućilo da sav ^{222}Rn koji ne potiče od raspada ^{226}Ra prisutnog u vodi izađe iz uzorka. Moraju se pripremiti standardi za proveru linearnosti i efikasnosti procesa pripreme prebacivanjem određene zapremine standardnog referentnog rastvora ^{226}Ra u LSC mernu bočicu, doziranjem azotne kiseline, HNO_3 do odgovarajuće zapremine kako bi se osigurala kiselost od 0,2 M finalne koncentracije, zatim se dodaje destilovana voda do 10 g i 10 ml scintilacionog koktela. Ovi standardi čuvaju se na tamnom mestu, na konstantnoj temperaturi oko mesec dana pre samog merenja. Referentni rastvori ^{226}Ra obično su dostupni u vidu rastvora u 0,5–1 M hlorovodoničnoj kiselini, HCl . Kako bi se proverila ponovljivost, potrebno je pripremiti uzorak sa poznatom koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra (kao indikator) tako što se u 1,5 l sveže vode sa česme doda određena zapremina standardnog rastvora (a time i određena i poznata koncentracija aktivnosti ^{226}Ra), a pH uzorka podesi na 2,7 pomoću HNO_3 . Ovaj uzorak se odmeri i tretira standardnom procedurom kako je već objašnjeno. Neaktivni uzorci pripremaju se prebacivanjem 10 g rastvora 0,02 M HNO_3 u mernu bočicu i dodavanjem 10 ml scintilacionog koktela. I neaktivni uzorak mora se, analogno ostalim pripremljenim uzorcima, čuvati oko mesec dana pre merenja.

Najstarija metoda pripreme uzorka vode za merenje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra je tzv. barijum sulfat metoda. Ova metoda koristi se i danas za izdvajanje ^{226}Ra iz vode.

7.2.3. Metoda tečne scintilacione spektroskopije za merenje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u vodi

LSC metoda uz adekvatno podešavanje alfa/beta separacije²¹ najčešće je korišćena merna tehnika za određivanje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vode. To je pre svega zbog visoke efikasnosti detekcije, relativno jednostavne pripreme uzorka i automatskog merenja uzoraka. Minimalne detekcione aktivnosti koje se mogu dostići kreću se od 0,3 do 1,4 mBq l⁻¹ za merenje od 6 sati.

U praksi će bilo koja metoda merenja pogodna za ^{222}Rn biće pogodna i za ^{226}Ra (LSC metoda merenja radona detaljno je opisana u odeljku 7.1.2). Postoji mnogo alternativnih metoda za merenje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u vodi. Merenje ^{226}Ra LSC metodom pravi je primer primene sekularne radioaktivne ravnoteže (objašnjene detaljno u šestom poglavlju na primeru jezgara $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$). Kalibracija može da posluži merenju oba radionuklida u vodi (^{222}Rn i ^{226}Ra) (up. odeljak 7.1.2). Ukoliko se uzorak odmah po uzorkovanju pripremi i izmeri na LS brojaču, na osnovu odbroja i CF faktora dobiće se koncentracija aktivnosti ^{222}Rn (smatra se da ^{226}Ra uglavnom ima 2–3 reda veličine niže koncentracije od ^{222}Rn , tako da nema ozbiljnije interferencije u generisanom spektru). Ako bi pripremljeni uzorak bio ostavljen da stoji ~30-tak dana, ^{222}Rn bi ušao u ravnotežu sa ^{226}Ra i dobijena izmerena koncentracija bi zapravo bila koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorku. Ukoliko je koncentracija $^{226}\text{Ra} < MDA$, preporučeno je da se uzorak prekoncentriše uparavanjem i da se poveća vreme merenja. Bitno je pripremljen uzorak koji stoji mesec dana držati na tamnom mestu i na konstantnoj temperaturi kako bi se sprečila degradacija sadržaja scintilacionog koktela i kako bi ekstrakcija radona iz ^{226}Ra bila relativno konstantna (ovaj odnos ekstrakcije je zavisen od temperature). Ukoliko to laboratorijski uslovi dozvoljavaju, idealno je takav uzorak pre merenja čuvati u samom tečnom scintilacionom detektoru, zato što je unutar komore temperatura stabilna, a prostor taman. Pre samog merenja uzorak ne treba ponovo mućkati jer u zavisnosti od korišćenog scintilacionog koktela može doći do stvaranja pene što bi uslovalo da se ne dobije jasna granica između faza. Dakle, uzorak vode koji sadrži ^{226}Ra može se direktno pomešati sa scintilacionim koktelom u LSC mernoj bočici (izbor koktela je isti kao i kod merenja ^{222}Rn u vodi), a može se prvo izvršiti i prekoncentrisanje ili ^{226}Ra hemijski izdvojiti i potom pomešati sa scintilacionim koktelom. Kada se koristi dvofazni metod, voda koja sadrži ^{226}Ra stoji u mernoj bočici ispod organskog koktela i samo će se ^{222}Rn koji nastane iz ^{226}Ra prebaciti u scintilacioni koktel gde će ostati zarobljen. Ova metoda se obično koristi u svrhu monitoringa ^{226}Ra u vodi za piće i mineralnim vodama jer je njena minimalna detektabilna aktivnost 5–60 mBq l⁻¹ što je niže od granice propisane zakonom.

Efikasnost detekcije pri merenju izotopa radijuma zavisi od tipa uzorka, scintilatora koji se koristi, odnosa uzorak – scintilator i drugih sličnih faktora. Često se smatra da se alfa i visokoenergetski beta događaji LS tehnikom mogu detektovati sa efikasnošću od približno 100%, ali se ipak efikasnost mora evaluirati za svaku grupu uzoraka merenjem pripremljenog standarda i referentnih materijala koji su pripremljeni u istom tipu mernih bočica i sa istim

²¹ PSA paramerar kod tečnog scintilacionog detektora Quantulus 1220.

scintilacionim koktelom kao i uzorak koji se treba meriti. Prilikom merenja ^{226}Ra u vodi LSC metodom najčešće se javlja problem prigušenja, te mu se mora posvetiti posebna pažnja.

Ukoliko je na tečnom scintilacionom detektoru omogućena separacija alfa od beta događaja (kao što je to slučaj kod detektora Quantulus 1220) pri merenju radijuma (Slika 7.12), pogrešno deklarisanje događaja (odnosno mogućnost da se alfa događaj računa kao beta, ili obratno) mora se uzeti u obzir pri razvoju i valorizaciji metode kako bi se osigurali što je moguće precizniji rezultati merenja. Uobičajena procedura je da se mere čisti alfa (na primer, ^{241}Am) i čisti beta (na primer, ^{90}Sr ili ^{40}K) emiteri i da se podesi *PSA* parameter (up. treće poglavlje). Ipak, i pored ove optimizacije dešava se da određeni procenat događaja bude pogrešno deklarisan. Verovatnoća za tako nešto dodatno se povećava sa prigušenjem u samom uzorku, pa se ponekad preporučuje da se u slučaju intenzivno prigušenih uzoraka ne koristi alfa/beta separacija.



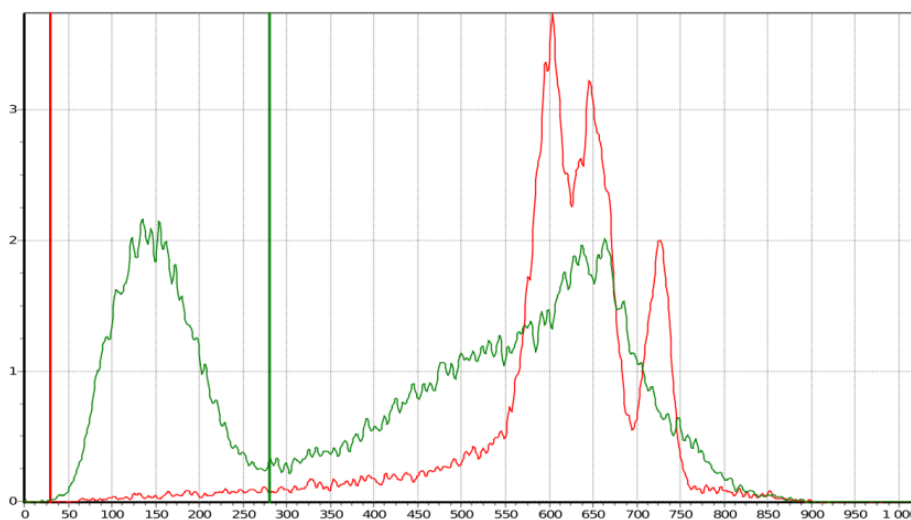
Slika 7.12 Alfa/beta separacija za standard ^{226}Ra meren na tečnom scintilacionom detektoru Quantulus - crvena linija označava alfa + beta spektar, žuta – alfa spektar, zelena – beta spektar.

Proračun koncentracije aktivnosti radijuma u uzorku vode zavisi od primenjene merne tehnike u svakoj laboratoriji pojedinačno. Uzorak se može meriti odmah posle separacije ^{226}Ra , a može se i sačekati sekularna radioaktivna ravnoteža pa da se onda meri preko ^{222}Rn u vodi. U ovom slučaju dobijaju se tri različite efikasnosti detekcije: efikasnost za prozor alfa spektra za uzorak koji se meri odmah posle pripreme, efikasnost za prozor alfa spektra za uzorak koji se meri kasnije i efikasnost za prozor ^{214}Po za uzorak koji se meri kasnije; sve tri se mogu koristiti za proračun koncentracije aktivnosti ^{226}Ra . Potvrđeno je i da u većini slučajeva LSC metoda u kombinaciji sa relativno jednostavnom radiohemijskom procedurom pripreme uzoraka sprečava interferenciju drugih alfa emitera pri merenju ^{226}Ra . Međutim, u pojedinim slučajevima prisustvo jednog ili više nepoznatih alfa emitera može povisiti dobijeni odbroj u alfa prozoru. Zbog toga je predloženo da se samo prozor ^{214}Po koristi za proračun koncentracije aktivnosti ^{226}Ra .

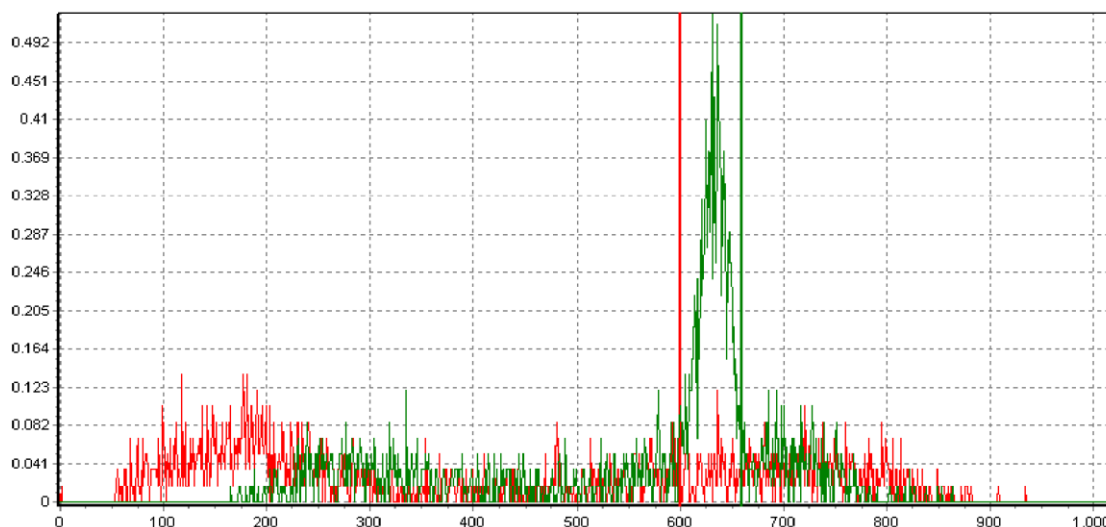
Postoje i neki drugi načini merenja koncentracije aktivnosti radijuma u vodi, poput direktnog merenja koncentracija aktivnosti ^{226}Ra , ^{224}Ra i ^{228}Ra u uzorcima voda bez upotrebe standarda. Ova metoda zasniva se na separaciji izmerenih alfa i beta intenziteta u talogu $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$ na tečnom scintilacionom detektoru u dva vremenska intervala (posle 1 dana i posle 7 dana).

MDA vrednosti koje se mogu postići LSC merenjem koncentracije aktivnosti ^{226}Ra zadovoljavaju zahtevane detekcione limite propisane preporukama WHO i EURATOM. Ipak, u mnogim uzorcima prirodnih voda, koje sadrže niske koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , nije jednostavno izmeriti ovu aktivnost jer su u prirodnim vodama često prisutni alfa emiteri (to su najčešće ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{222}Rn) koji mogu da zamaskiraju realnu koncentraciju aktivnosti ^{226}Ra .

Postoje i metode za simultano merenje koncentracije aktivnosti radijumovih izotopa ^{226}Ra i ^{228}Ra u vodi uz upotrebu metoda hemijske separacije i niskofonskog tečnog scintilacionog detektora. Ove metode zahtevaju da se podese dva prozora sa različitim energijama (slike 7.13 i 7.14) i da se pažljivo podese alfa/beta separacija – niskoenergetski prozor za direktno merenje koncentracije aktivnosti ^{228}Ra i visokoenergetski prozor za merenje alfa i beta emisija iz ^{226}Ra i njegovih potomaka. Ova metoda zahteva veoma pažljivu kalibraciju detekcionog sistema i detaljan postupak validacije.



Slika 7.13 Niskoenergetski prozor za merenje ^{228}Ra beta emitera (zeleni spektar), uz prikazan uticaj interferencija beta emisija potomaka ^{226}Ra .



Slika 7.14 Realan spektar ^{226}Ra (alfa spektar – zelen) i ^{228}Ra (beta spektar – crven) ubrzo posle hemijske pripreme.

7.2.3.1. Prekoncentrisanje radijumovih izotopa iz velikih zapremina vode

Kada voda sadrži niske koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , često je neophodno prekoncentrisanje radijumovih izotopa iz velike zapremine vode (do 1000 l). Metode prekoncentrisanja baziraju se na taloženju radijuma sa MnO_2 i daljem rastvaranju u cilju pripreme za pročišćavanje drugim metodama. Nekoliko istraživanja bavilo se karakteristikama apsorpcije radijuma na smoli Mn sa ciljem da se pojednostavi postupak prekoncentracije radijumovih izotopa iz prirodnih voda. Zaključeno je da je smola Mn odgovarajuća i to za vode različitog saliniteta. Apsorpcija radijuma je posebno favorizovana za vode niskog saliniteta, tu spadaju sve vode za piće, ali veoma zavisi i od pH vrednosti; stoga je najbolje držati opseg pH vrednosti u okviru 4–8. Kod voda većeg saliniteta, u vodi postoje i drugi alkalni elementi (Mg, Ca i Sr) i oni se na neki način takmiče koji će element zauzeti slobodna apsorpciona mesta u smoli MnO_2 , pa ova metoda može biti manje efikasna.

7.2.3.2. Problemi merenja koncentracije aktivnosti radijuma u uzorcima voda

Trenutno postojeći tečni scintilacioni detektori sa sofisticiranim mogućnostima podešavanja *PSA* parametra omogućavaju analizu prirodno relativno niskih koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vode uz adekvatnu pripremu uzorka hemijskom separacijom i prekoncentrisanjem. Često se, međutim, dešava da dobijeni rezultati za sadržaj ^{226}Ra u uzorcima vode nisu zadovoljavajući. Međunarodna međulaboratorijska poređenja su pokazala da su mnogi dobijeni rezultati za koncentraciju aktivnosti ^{226}Ra u vodi pogrešni iako su uzorci pripremani standardnim metodama i mereni na odgovarajućim LSC detektorima. Na primer, kada je 2010. godine sprovedeno upoređivanje rezultata u organizaciji Internacionalne agencije za atomsku energiju (International Atomic Energy Agency, IAEA) procenat neprihvatljivih rezultata bio je 43% odnosno 31% za dva uzorka sa dodatim standardom ^{226}Ra sa koncentracijom aktivnosti od $0,69 \text{ Bq l}^{-1}$ odnosno $1,93 \text{ Bq l}^{-1}$. Kako su i neka druga međunarodna međulaboratorijska poređenja pokazala slične rezultate, posebna

pažnja mora se posvetiti različitim fazama analize voda, uključujući evaluaciju efikasnosti ekstrakcije i detekcije, za koje bi morala da se dobije efikasnost blizu 100% kako bi se pri merenju dobili zadovoljavajući rezultati.

7.3. Uticaj ^{222}Rn i ^{226}Ra na zdravlje ljudi

Izlaganje povišenim koncentracijama aktivnosti ^{222}Rn opasno je pre svega zbog radiološke štete koju mogu izazvati alfa čestice. Efekti koji će se ispoljiti zavise od nivoa izlaganja. Najčešće se povišene koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vazduhu, odnosno u boravišnim prostorijama povezuju sa povećanom verovatnoćom za nastanak karcinoma pluća. Radiološka štetnost po zdravlje ljudi, izazvana povišenom koncentracijom aktivnosti ^{222}Rn u vodi za piće, povezuje se sa povećanom verovatnoćom za nastanak karcinoma želuca (ingestijom vode za piće), čemu, iako u manjoj meri, doprinosi i povećanje inhalacione doze posebno kada se voda konzumira direktno sa česme. Pri udisanju, radon kao plemeniti gas brzo se ekshalira posle udisanja, ali se njegovi potomci koji ostanu u plućima u kombinaciji sa drugim molekulima u vazduhu i česticama prašine, aerosolima i dimom, lako deponuju u alveolama pluća. Pošto ostaju zalepljeni na plućima, potomci emituju jonizujuće zračenje u vidu alfa čestica sa velikom energijom depozicije i time oštećuju ćelije pluća. Eksperimenti su potvrdili da jonizujuće zračenje kada deluje na bronhijalne epitelne ćelije može izazvati karcinom.

Epidemiološke studije sprovedene na hiljadama radnika iz rudnika urana u različitim zemljama, uključujući Nemačku, SAD, Kanadu, Češku i Slovačku i druge države, takođe potvrđuju pomenutu činjenicu. Analize koje su sprovedene u okviru nekoliko studija na uzorku od 68000 rudara pokazale su da je njih 2700 obolelo od karcinoma pluća. U svetu je poznato da svake godine više od 15000 smrtnih ishoda ljudi bude uzrokovano karcinomom pluća usled izlaganja povišenim koncentracijama aktivnosti radona u vazduhu. Ukoliko se čovek izlaže koncentraciji aktivnosti radona od 20 Bq m^{-3} u svojoj kući, rizik da dobije kancer pluća je procenjen na 0,3% (troje ljudi će oboleti na uzorku od 1000). Poređenja radi, rizik od smrti nastale slučajnom nesrećom je 0,7% (što je sedmero na uzorku od 1000). Izlaganja radonu iz vazduha u zatvorenim, boravišnim prostorijama iznosi 95%, a samo u približno 1% izlaganja radonu iz vode za piće. Dominantno izlaganje radonu iz vode događa se pri inhalaciji prilikom kupanja, tuširanja ili čišćenja. Samo 0,1% izlaganja potiče od direktne ingestije vode za piće.

Mapiranje koncentracije aktivnosti radona u zatvorenim prostorijama od velikog je značaja za procenu stanja u boravišnim prostorijama, i kada je, u skladu sa preporukama, potrebna remedijacija ovakvih prostora. Sa druge strane, direktive novijeg datuma uvode kao obavezu ispitivanje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn na prostoru na kojem se planira izgradnja nekog objekta, pa se pre početka gradnje meri koncentracija aktivnosti ^{222}Rn koji emanira iz zemljišta kao i koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u vodi ukoliko na tom mestu postoji izvor neke podzemne vode.

Kada je ^{226}Ra u pitanju, koji je u manjim koncentracijama aktivnosti zastupljen u prirodi i u prirodnim vodama, radiološke posledice po zdravlje ljudi nisu toliko izražene. Sa druge strane, koncentracije aktivnosti ^{226}Ra povećane su aktivnostima ljudi, u prvom redu iskopavanjem i sagorevanjem uglja i drugih goriva. Sadržaj radijuma u vodi za piće može biti visok kada se voda dobija iz dubokih bunara, lociranih blizu deponija radioaktivnog otpada. Izlaganja prirodnim nivoima ^{226}Ra nisu opasna, međutim pri izlaganju povišenim koncentracijama aktivnosti ^{226}Ra mogu se javiti efekti na zdravlje ljudi poput frakture zuba, anemije i katarakti. Kada je izlaganje povišenim koncentracijama aktivnosti dugoročnije, mogu se javiti i neke vrste karcinoma. Svi pomenuti zdravstveni efekti neće se razviti odmah po izlaganju, te nekad može proći i nekoliko godina dok se pojave zdravstveni problemi. Glavni izvor radiološke štete je alfa zračenje iz ^{226}Ra .

Upravo zbog povećanog rizika po zdravlje ljudi usled ingestije radioaktivnog izotopa ^{226}Ra , koji je u vezi sa visokim doznim koeficijentom od $2,8 \cdot 10^7 \text{ Sv Bq}^{-1}$, posvećuje mu se posebna pažnja u oblasti zaštite od zračenja.

Oba radioaktivna izotopa pomenuta u ovom poglavlju predstavljaju prirodne radioizotope i kao takvi su prisutni u raznim delovima životne sredine. Merenja se vrše pre svega u cilju zaštite od zračenja i spuštanja nivoa izlaganja jonizujućem zračenju na što je moguće nižu vrednost (*As Low As Reasonable Acchivable*, ALARA princip).

Literatura

- [1] ASTM International D 7283–06 (January 2007) Standard Test Method for Alpha– And Beta– Activity in Water by Liquid Scintillation Counting, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
- [2] ASTM International D 4107–08, Standard Test Method for Tritium in Drinking Water, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
- [3] Barešić J. (2005) Primjena tekućinskog scintilacijskog brojača u metodi datiranja radioaktivnim ugljikom ^{14}C , Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, doktorska disertacija.
- [4] EPA Method, 913.0, 1991. Determination of radon in drinking water by liquid scintillation counting. Radioanalysis Branch, Nuclear Radiation Assessment Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency Las Vegas Nevada 89119.
- [5] European Commission (1998) European drinking water directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. Official Journal Legislation.
- [6] Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, volume 1. International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- [7] Horrocks D.L. (1974) Applications of liquid scintillation counting, Academic Press, New York and London.
- [8] Horrocks D.L., Peng Chin–Tzu (eds.), Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting (1971), Proceedings of the International Conference on Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting, (University of California, San Francisco, 1970), Academic Press, New York and London 1971.
- [9] ISO International Organization for Standardization (2010) Water quality measurement of gross alpha and beta activity concentration in non–saline water – Liquid scintillation counting method ISO Suiisa. ISO 11704:2010.
- [10] Instrument Manual, Wallac 1220 Quantulus – Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer (2005) PerkinElmer, 1220–931–06, Finland.
- [11] Knoll G.F. (2000) Radiation detection and measurement, John Wiley & Sons, 3rd edition.
- [12] Krmar M. (2013) Uvod u nuklearnu fiziku, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad.
- [13] L'Annunziata M. F. (2012) Handbook of Radioactivity Analysis, Academic Press, 3rd edition.
- [14] Lehto J., Hou X. (2011) Chemistry and Analysis of Radionuclides, Laboratory Techniques and Methodology, WILEY–VCH Verlag &Co. KgaA, Germany
- [15] Mook, W.G., 2001. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, Volumes I-IV, Technical Documents in Hydrology No. 39, IAEA-UNESCO, Paris 2001.
- [16] NCRP Report 81, Carbon in the Environment. National Council on Radiation Protection and Measurement, 1985.

- [17] NCRP Report 62, Tritium in the Environment, National Council on Radiation Protection and Measurement, 1989.
- [18] Oxidizer Application Note, 2002. A Comparison of Sample Oxidation and Solubilization Techniques By Jock Thomson, PerkinElmer Life Sciences, Inc. 2002.
- [19] PerkinElmer Operation Manual, 2003. Model 307 PerkinElmer Sample Oxidizer, Manual Reorder No. 1694057. Printed in U.S.A., Publication No. 1694057 Rev. L, PerkinElmer, Inc., 2003.
- [20] Photomultiplier tubes – basics and application, 3rd edition, 2007, Hamamatsu Photonics K.K.
- [21] Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet, Službeni glasnik RS 86/2011.
- [22] Ross H., Noakes J.E., Spaulding J.D. (1991) Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, Proceedings of the International Conference on New Trends in Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators, (held in October, 1989 at University of Georgia), Lewis Publishers.
- [23] Sarap N., Praćenje distribucije radionuklida ⁹⁰Sr u poljoprivrednom zemljištu i biljnim kulturama metodom spektrometrije beta zračenja, Beograd 2017, doktorska disertacija.
- [24] Stojković I. (2015) Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad.
- [25] Syed Naeem Ahmed (2007) Physics and Engineering of Radiation Detection, Academic Press Inc. Published by Elsevier.
- [26] Technical Reports Series No. 421, Management of Waste Containing Tritium and Carbon-14. International Atomic Energy Agency, Vienna, 2004.
- [27] Tsoulfanidis N. (1995) Measurement and detection of radiation, Taylor&Francis, 2nd edition.
- [28] UNSCEAR, 2000, United Nation Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiations, Reports to the General Assembly. United Nations, New York.
- [29] WHO, 2011. World Health Organization Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition, World Health Organization, WHO Press, Genève, Switzerland, ISBN: 978 92 4 154815 1.
- [30] Zakon o zaštiti od jonizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti Srbije, Službeni glasnik RS 36/2009 i 93/2012.