



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno – matematički fakultet
Departman za fiziku



Uticaj natrijum-salicilata na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja pri simultanom merenju ^{210}Pb i ^{226}Ra u uzorcima vode

Master rad

Mentori:

doc. dr Ivana Stojković
prof. dr Jovana Nikolov

Kandidat:

Milka Zečević

Novi Sad, septembar 2020.

Zahvaljujem se mentorima doc. dr Ivani Stojković i prof. dr Jovani Nikolov

na savetima, sugestijama, motivaciji, bezuslovnoj pomoći i podršci.

Zahvaljujem se i članovima komisije prof. dr Nataši Todorović i prof. dr Goranu Štrbcu.

SADRŽAJ

1	UVOD.....	4
2	TEČNA SCINTILACIONA SPEKTROSKOPIJA.....	5
2.1	DETEKTORI ZRAČENJA	5
2.2	SCINTILACIONI DETEKTORI.....	6
2.3	TEČNI SCINTILACIONI DETEKTORI	10
2.3.1	<i>Fluorescencija</i>	12
2.3.2	<i>Scintilacioni proces u koktelima</i>	13
2.3.3	<i>Fotomultiplikator.....</i>	14
2.3.4	<i>Procesi koji ometaju LSC detekciju</i>	17
2.4	QUANTULUS 1220 TM	19
2.4.1	<i>Detektorska zaštita.....</i>	22
2.4.2	<i>Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA)</i>	24
2.4.3	<i>Detektorski sistem Quantulus-a</i>	26
2.4.4	<i>Korekcija prigušenja u Quantulus-u</i>	29
2.4.5	<i>Princip rada</i>	30
2.4.6	<i>Optimizacija LSC merenja.....</i>	32
3	MONITORING RADIOAKTIVNOSTI U VODAMA	33
3.1	RADIJUM ²²⁶ RA.....	35
3.2	OLOVO ²¹⁰ Pb	37
4	ČERENKOVLJEVO ZRAČENJE.....	42
4.1	PARAMETRI ZA DETEKCIJU ČERENKOVLJEVOG ZRAČENJA.....	48
4.2	POBOLJŠANJE EFIKASNOSTI DETEKCIJE	50
4.3	MOGUĆNOSTI SNIŽAVANJA MDA VREDNOSTI	50
5	REZULTATI MERENJA	52
5.1	KALIBRACIJA QUANTULUS-A ZA MERENJE SADRŽAJA ²²⁶ RA/ ²¹⁰ Pb PREKO ČERENKOVLJEVOG ZRAČENJA	52
5.2	PROCENA GLAVNIH PARAMETARA ZA ²¹⁰ Pb I ZA ²²⁶ RA BEZ DODATKA NATRIJUM-SALICILATA	54
5.3	DODATAK NATRIJUM-SALICILATA U NEAKTIVNE UZORKE	56
5.4	MERENJE KONCENTRACIJE ²¹⁰ Pb DETEKCIJOM ČERENKOVLJEVOG ZRAČENJA	57
5.4.1	<i>Dodavanje 0,2 g raznim koncentracijama ²¹⁰Pb</i>	57
5.4.2	<i>Dodavanje rastućih koncentracija natrijum-salicilata u iste koncentracije ²¹⁰Pb</i>	58
5.5	MERENJE KONCENTRACIJE ²²⁶ RA DETEKCIJOM ČERENKOVLJEVOG ZRAČENJA	59
5.5.1	<i>Dodavanje 0,2 g raznim koncentracijama ²²⁶Ra</i>	59

5.5.2 Dodavanje 1 g natrijum-salicilata ^{226}Ra	60
5.6 ISPITIVANJE MEHANIZMA DELOVANJA NATRIJUM-SALICILATA.....	61
5.7 EVALUACIJA METODE.....	63
5.8 REZULTATI SPAJKOVANIH UZORAKA	64
5.9 REZULTATI UZORAKA IZ KALNE	65
6 ZAKLJUČAK.....	68
7 LITERATURA	69

1 UVOD

Tečna scintilaciona spektroskopija (*Liquid Scintillation Counting* - LSC) je veoma popularna tehnika detekcije i kvantitativne analize u radioekologiji, i uopšte, u naukama koje uključuju zaštitu i unapređenje životne sredine. Primjenjuje se u monitoringu niskih radioaktivnosti u čovekovom okruženju, merenjima visokih aktivnosti u istraživanjima, dozimetriji i primeni radioizotopa, kao i u kontroli radioaktivnosti u nuklearnoj industriji.

U ovom radu opisano je poreklo pojave ^{210}Pb i ^{226}Ra u prirodi i na koji način doprinose ukupnoj izloženosti ljudi radijaciji. Kvantifikacija nivoa ^{210}Pb u pijaćoj i podzemnoj vodi vrši se za procene radiološkog rizika i zdravstvene studije; istovremeno, njegovo određivanje u uzorcima reka i mora postaje sve važnije za dublje razumevanje različitih ekoloških i morskih procesa. Analiza ^{226}Ra u prirodnim vodama je neophodna zbog zdravstvenih problema kojima populacija može biti izložena. Predstavljena je veoma jednostavna i efikasna tehnika brojanja Čerenkovljevog zračenja na tečnom scintilacionom brojaču za ova dva radionuklida u vodi. Prednosti brojanja Čerenkovljevog zračenja su jednostavnost, jer nema pripreme uzoraka, i niska cena. Nedostaci su niska efikasnost detekcije, kao i visoka granica detekcije (MDA).

Rezultati rada su pokazali da dodavanje natrijum-salicilata u uzorku ^{210}Pb i ^{226}Ra daje značajna poboljšanja metode, povećanjem efikasnosti detekcije i snižavanjem MDA vrednosti, čime se postiže mogućnost primene u svrhu monitoringa voda u kojima se ne očekuju veštački izotopi. Takođe, zaključeno je da natrijum-salicilat nije scintilator, već povećava efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja isključivo zato što dovodi do pomeranja spektralnih talasnih dužina (deluje kao *wavelength shifter*).

2 TEČNA SCINTILACIONA SPEKTROSKOPIJA

Tečni scintilacioni brojači (*Liquid Scintillation Counting-LSC*) se sastoje od scintilatora, fotomultiplikatora i elektronskog uređaja za pojačavanje i obradu impulsa. Koriste se za određivanje alfa i beta aktivnosti uzoraka, detekciju i analizu radionuklida koji emituju γ -, X-zrake, neutrone, Auger-ove i konverzionate elektrone. Fluorescentnu svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, moguće je konvertovati fotomultiplikatorskim cevima u električne impulse. Prvi komercijalni LSC 1953. godine proizveo je Packard Instruments. Uvođenjem koincidentnih LSC-a smanjen je uticaj pozadinskog zračenja i šuma i poboljšana je rezolucija spektara radioaktivnih izotopa.

2.1 Detektori zračenja

Detektor zračenja predstavlja sistem u kome dolazi do interakcije zračenja sa materijom. Naelektrisane čestice prenose svoju energiju materiji preko direktnih sudara sa atomskim elektronima, indukujući time ekscitaciju ili ionizaciju atoma. Energija zračenja se delimično ili potpuno prenosi zapremini detektora gde se ona konvertuje u električni signal.

Zavisno od vrste radne sredine koju poseduju razlikujemo:

- gasne - primenom električnog polja prikuplja se naelektrisanje koje stvara zračenje
- scintilacione - svetlosna energija koju neki scintilacioni materijali emituju nakon interakcije sa zračenjem se pretvara u električni signal
- poluprovodničke detektore - zračenje prilikom prolaska kroz poluprovodnički materijal proizvodi elektrone i šupljine koji se prikupljaju električnim poljem

Detektori mogu biti integralni (mere ukupnu energiju zračenja) i diferencijalni (registrovaju pojedinačne čestice).

Osetljivost detektora predstavlja svojstvo detektora da proizvede upotrebljiv signal za dati tip zračenja i energije. Ona zavisi od efikasnog preseka, mase detektora, inherentnog šuma i zaštitne kapsule kristala. Efikasni presek i masa detektora određuju verovatnoću da će upadno zračenje deponovati deo ili celokupnu svoju energiju u detektoru u formi ionizacije. Šum detektora se ispoljava u vidu fluktuacija napona i struje na izlazu detektora i on je prisutan bilo tu radijacije ili ne. Za dat tip radijacije i energetski opseg, ukupna količina proizvedenih ionizacija zavisi od veličine osetljive zapremine detektora. Usled apsorpcije, samo zračenje dovoljne energije može da prođe sloj materijala koji pokriva prozor do osetljive zapremine detektora i bude detektovano.

Energetska rezolucija određuje granicu do koje detektor može da razlikuje dve bliske energije. Dva pika se smatraju razdvojenim ukoliko su razdvojeni distancom većom od pune širine na polovini visine pika (FWHM - *full width at half maximum*).

Postoje dve vrste efikasnosti detekcije zračenja. Apsolutna (totalna) efikasnost detektora definisana je kao količnik detektovanih i emitovanih čestica (fotona). Ona je funkcija geometrije detektora i verovatnoće za interakciju unutar zapremine detektora. Intrinsična efikasnost je ona frakcija događaja koji pogađaju detektor i bivaju registrovani. Funkcija je tipa zračenja, energije zračenja i materijala detektora.

2.2 Scintilacioni detektori

Scintilacije su pojave emisije vidljivog zračenja prilikom interakcije scintilacionih materijala sa jonizujućim zračenjem. Scintilacioni materijali mogu biti u rasponu od relativno malog do velikog atomskog broja Z pa su pogodni i za detekciju nanelektrisanih čestica (α -čestice, β -čestice), ali i vrlo prodornih gama zraka. U samom materijalu dešava se proces ekscitacije kojim se elektroni pomeraju na više energijske nivoe. Do ekscitacije može doći kada materijal apsorbuje energiju ionizujućeg zračenja. U pobuđenim stanjima elektroni ostaju konačan interval vremena i prilikom prelaska na niže nivoe viška energije se oslobođaju u vidu fotona. Talasna dužina emitovane svetlosti (λ) zavisi od razlike energija između nivoa (E) prema relaciji $E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$, gde je c – brzina svetlosti u vakuumu, h – Plankova konstanta. Scintilacije se javljaju prilikom procesa deeksitacije. Broj emitovanih kvanata svetlosti zavisi od tipa zračenja i materijala scintilatora. Cilj je da se kod scintilacionih detektora dobije što veći svetlosni odziv u vidljivom delu spektra. Svetlosni odziv i vreme deeksitacije zavise od gustine ionizacije.

Scintilacioni materijali moraju imati sposobnost konverzije velike količine apsorbovane energije u svetlost, kratko vreme između eksitacije elektrona i emisije svetlosti i mogućnost da svetlosni fotoni koji se dobijaju mogu da prođu kroz materijal.

Rad **scintilacionih detektora** zasniva se na pojavi luminiscencije, tj. emitovanja vidljive svetlosti (scintilacije) ukoliko atomi radnog tela bivaju pobuđeni ili ionizovani. Pronalaskom materijala koji su prozirni za sopstvenu svetlost dobijena je mogućnost da se naprave scintilacioni detektori kod kojih je cela zapremina upotrebljiva za registraciju ionizujućeg zračenja, a ne samo njihova površina. Za idealni scintilator i malu jonizacionu gustinu važi da je luminescencija direktno proporcionalna energiji izgubljenoj u scintilatoru (Birkovo pravilo) [Knoll G. F. 1989.].

Scintilaciona efikasnost predstavlja deo energije ionizujućeg zračenja koji se konvertovao u vidljivu svetlost (fluorescenciju). Zavisi od vrste i energije ionizujućeg zračenja. Scintilaciona efikasnost se definiše se kao odnos između izgubljene energije čestice po jedinici puta na izračenu svetlost tj. fluorescenciju $(dE/dx)_{sv}$ i odgovarajuće izgubljene energije na ionizaciju $(dE/dx)_{ion}$:

$$S = \frac{(dE/dx)_{sv}}{(dE/dx)_{ion}}$$

Pod pretpostavkom da velika gustina jonizacije duž putanje čestice dovodi do prigušenja zbog pogodjenih molekula, i samim tim redukuje scintilacionu efikasnost, Birks je došao do relacije:

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

gde je B – gustina jonizovanih molekula, k – frakcija jonizovanih molekula koji će dovesti do prigušenja, kB – parametar koji može biti podešen kako bi odgovarao eksperimentalnim podacima za dati scintilator.

Nakon vremena t koje je duže od $t_0 = 10^{-12}$ s, emitovana svetlost dostiže maksimalnu vrednost. Emisija svetlosti opada po eksponencijalnom zakonu:

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

gde je: τ – srednji ili prosečni život pobuđenih stanja u atomu scintilatora (vreme gorenja), $J(t)$ – broj fotona emitovanih u trenutku t .

Scintilatore delimo prema vrsti materijala koji se koristi kao aktivna zapremina, tako da razlikujemo organske, neorganske, gasovite i staklene scintilatore. Neorganski scintilatori koji imaju veliki svetlostni odziv, ali su dosta spori, organski imaju mali odziv, ali veću brzinu. U merenju velikog broja događaja nenadmašni su organski scintilatori. Često se koriste u sistemima koji detekuju brze sukcesivne događaje. Opšte karakteristike monokristala scintilatora su velika gustina i visok svetlosni prinos, koji garantuju visoku detekcionu efikasnost.

Organski scintilatori su aromatična ugljovodonična jedinjenja. Karakteriše ih veoma brz raspad, reda nekoliko nanosekundi ili čak i manje. Scintilacije u ovim jedinjenjima potiču od prelaza valentnih elektrona. Ređe se koriste za γ -spektroskopiju, a veoma su pogodni za β -spektroskopiju i detekciju brzih neutrona. Mogu da se koriste kao detektori u formi organskih kristala, organskih tečnosti i plastike.

Kod ugljovodoničnih jedinjenja svako elektronsko stanje ima veliki broj vibracionih i rotacionih stanja. Kada ovakav molekul bude pobuđen na više elektronsko stanje, deo energije se utroši na prelaze između vibracionih nivoa tog pobuđenog elektronskog stanja. Energija fotona koji se emituje prilikom prelaska molekula na osnovno energetsko stanje, može u tom slučaju da bude manja od energije kojom je molekul pobuđen. Upravo to omogućava da opseg talasnih dužina svetlosti koja se emituje bude pomeren u odnosu na opseg talasnih dužina apsorbovane svetlosti.

Čisti organski scintilatori su monokristali organskih jedinjenja, na primer naftalin, antracen i stilben - materijali koji imaju svojstvo prozirnosti za sopstvenu svetlost. Kod ovih

scintilatora nije potrebno prisustvo aktivatora, da bi se povećala luminescencija. Antracen ima najveću efikasnost konverzije (najveći svetlosni prinos po jedinici deponovane energije) od oko 4,2%, dok za trans-stilben iznosi oko 2,8%. Vreme gorenja organskih kristala je kratko, za antracen oko 30 ns , za trans-stilben $4\text{-}8\text{ ns}$. Scintilaciona efikasnost zavisi od orientacije ionizujuće čestice prema osi kristala. Pogodni su za detekciju nanelektrisanih čestica i brzih neutrona preko uzmaknutog protona. Osetljivi su i na γ -zrake, ali im je energetska rezolucija loša.

Tečni organski scintilatori se dobijaju rastvaranjem primarnih organskih scintilatora u rastvaračima (uz moguće dodavanje *wavelength shifter-a*, tj. sekundarnih rastvorenih scintilatora koji pomeraju emitovani spektar radi boljeg poklapanja sa spektrom fotomultiplikatorske cevi). Potrebno je imati efikasan energetski transfer od molekula rastvarača do rastvorenog scintilatora. Tečni organski scintilatori treba da se čuvaju u zatvorenim bocama jer će kiseonik, ukoliko je prisutan, delovati kao prigušivač (*quencher*) i znatno može redukovati efikasnost fluorescencije. Nemaju čvrstu rešetku, te su otporniji na intenzivnu radijaciju (čak do 10^5 Gy) od čvrstih i plastičnih scintilatora. Često se koriste u eksperimentima koji zahtevaju detektore 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. Dobri su za merenja aktivnosti niskoenergetskih β emitera, detekciju kosmičkih zraka i snimanje neutrona energija reda *MeV*.

Plastični organski scintilatori su čvrsti rastvori organskih scintilatora u organskim tečnostima, gustine 10^3 kg/m^3 . Prednost u odnosu na tečne je da ih nije potrebno stavljati u viale i mogu da se prave u raznim oblicima i merama u zavisnosti od potrebe eksperimenta. Pokazuju inertnost prema vodi, vazduhu, mnogim hemikalijama pa se mogu dovoditi u direktni kontakt sa radioaktivnim uzorkom. Najčešće korišćeni rastvarači su polisteren i poliviniltoluen, u kojima su od rastvorenih scintilatora najčešći p-terfenil i POPOP. Koriste se za detekciju α , β čestica, γ zraka i brzih neutrona. Svetlosni prinos im je oko 3%, vreme gorenja je kratko (2–3 ns), a talasne dužine maksimalnog emitovanog intenziteta iznose od 350 do 450 nm. Tanki filmovi od plastičnih scintilatora (debljine do $10\text{ }\mu\text{m}$) služe kao transmisioni detektori, tj. mere samo frakciju izgubljene energije čestice tokom njenog prolaska kroz detektor.

Tečni i plastični scintilatori imaju veoma dobru vremensku rezoluciju – zbog kratkog vremena luminescencije, moguće je detektovati veoma velik broj brzih sukcesivnih događaja.

Neorganski scintilatori su monokristali alkalnih metala koji sadrže malu koncentraciju nečistoća. Najzastupljeniji su: *NaI(Tl)*, *CsI(Tl)*, *CaI(Na)*, *LiI(Eu)* i *CaF₂(Eu)*. U zagradama su naznačeni elementi prisutnih nečistoća, koji imaju ulogu aktivatora (luminescentnih centara) koji omogućavaju da budu propusljivi za svetlost koju emituju. Koncentracija aktivatora je mala (npr. ideo talijuma u *NaI(Tl)* iznosi 10^{-3} po molu). Zračenje koje prolazi kroz kristal stvara elektrone i šupljine koji se pomeraju duž kristalne rešetke. Šupljine mogu biti popunjene elektronima iz luminescentnog centra, čime on biva pobuđen. Prelaskom iz pobuđenog u osnovno stanje on

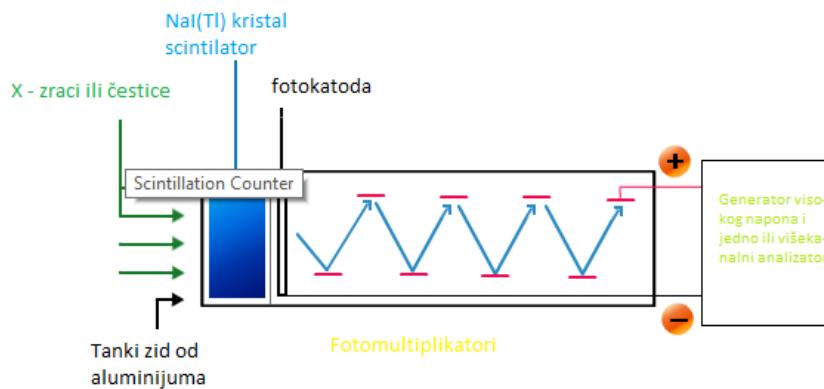
emitiuje svetlost. Emitovana svetlost nije iste talasne dužine kao i ona koja odgovara energiji pobude kristalne rešetke i ne biva apsorbovana unutar materijala. Čist kristal NaI emitiuje i apsorbuje svetlost čiji je maksimum intenziteta na 303 nm , dok je maksimum intenziteta svetlosti koju emitiuje kristal NaI(Tl) na 410 nm . Neorganski scintilatori su zbog velikog efektivnog atomskog broja Z i velike gustine u kombinaciji sa velikom zapreminom kristala pogodni u γ -spektroskopiji. Vreme gorenja neorganskih kristala je $\sim 1\text{ }\mu\text{s}$.

Gasoviti scintilatori su smeše plemenitih gasova. Scintilacije su rezultat atomskih prelaza u plemenitim gasovima. Pošto emituju svetlost u UV oblasti, dodaju im se gasovi (npr. azot) koji pomeraju emisioni spektar. Vreme raspada im je jako kratko, efikasnost za γ detekciju veoma mala, te 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 nanelektrisanja i mase čestica detektovanog zračenja.

U **staklene scintilatore** se ubrajaju litijum ili borosilikat sa primesama cerijuma. Najčešće se koriste za neutronsku detekciju, iako su osetljivi i na β i γ zračenje. Boronski scintilatori imaju deset puta niže izlazne signale od litijumskih, pa se retko koriste. Značajni su zbog otpornosti na sve organske i neorganske reagense, osim fluorovodonične kiseline. Imaju visoku tačku topljenja i izuzetno su otporni, što ih čini pogodnim u ekstremnim uslovima. Prema brzini reagovanja su između plastičnih i neorganskih kristala, reda nekoliko desetina nanosekundi.

Idealan scintilacioni materijal treba da ima visoku efikasnost konverzije, visok prinos fotona, svetlosni prinos proporcionalan predatoj energiji upadnog zračenja, da je transparentan za talasne dužine sopstvene emitovane svetlosti, da ima brz odziv, indeks prelamanja $\sim 1,5$ (da bi prenošenje scintilacije u fotomultiplikatorima bilo efikasno), da ima dovoljnu rastvorljivost i da bude što manje osetljiv na prisustvo supstanci prigušivača. Ni jedan materijal nema istovremeno sve navedene osobine. Scintilatori se biraju tako da u najvećoj meri zadovolje zahteve merenja. Najviše se koriste neorganski kristali alkalnih halogenida (pogotovo NaI, koji ima najveću efikasnost svetlosne konverzije, 28%) – oni imaju najveći svetlosni prinos, dobru linearnost odziva, ali često spor odziv, i organski tečni ili plastični scintilatori – koji imaju brži ali slabiji prinos svetlosti.

Osnovni delovi scintilacionog detektora su dati na slici 2.1. Sastoji se od scintilacionog materijala koji se optički poveže sa fotomultiplikatorom, ili direktno ili kroz svetlosni vodič. Kako čestica jonizujućeg zračenja prolazi kroz scintilator ona ekscituje atome i molekule scintilatora što čini da scintilator emitiše svetlost. Emitovana svetlost se doveđe na fotokatodu koja prilikom udara svetlosti emitiše elektrone koji se u fotomultiplikatoru umnožavaju i stvaraju signal koji se na izlazu fotomultiplikatora može detektovati i dalje obrađivati.



Slika 2.1. Osnovni delovi scintilacionog detektora

Scintilacioni detektori imaju široku primenu, ne samo u naučno-istraživačkom radu nego i u savremenoj praksi. To je posledica je vrlo velike efikasnosti u odnosu na gasne brojače, velike brzine i kratkog vremena razlaganja, činjenice da rade i kao spektrometri čestica i za određivanje energije nuklearnih zračenja, velike mogućnosti izbora različitih geometrijskih formi, kao i kombinacija u izvođenju eksperimenta. Prednost ovih detekcionih sistema u odnosu na poluprovodničke jeste nepotrebno hlađenje, a glavna manja loša rezolucija dobijenog spektra. Bitna osobina scintilacionog detektora je mogućnost detektora da meri visokoenergetske fotone naspram niskoenergetskih u proporcionalnom režimu. Scintilaciona svetlost se relativno jednostavno i efikasno može konvertovati u električni signal.

Scintilacioni detektori imaju dve geometrije [Nemchenok I. 2009.]: sonda geometriju i bunarsku. U obe konfiguracije, scintilacioni kristal je cilindar dijametra oko 5 cm i visine oko 5 cm. Sonda geometrija se koristi za spoljašnje merenje radioaktivnosti u organima (tiroidna žlezda), dok se bunarska geometrija koristi za merenje uzoraka radioaktivnih materijala u probnim cevima (*test tubes*).

2.3 Tečni scintilacioni detektori

Tečni scintilacioni detektori – LSC (*Liquid Scintillation Counter*) zasnivaju se na pojavi scintilacija u materijalu koji se ispituje, odnosno na određivanju energija emitovanog zračenja. Dominantno se koristi za određivanje α - i β -aktivnosti uzorka, ali se upotrebljava i za analizu radionuklida koji emituju γ -zrake, x -zrake, neutrone, *Auger*-ove i konverzionate elektrone. Efikasnost tečnog scintilacionog brojača za α čestice iznosi gotovo 100%, dok je efikasnost detekcije ovih detektora za β čestice manja, i opada sa smanjenjem energije β čestica. Tečni scintilacioni detektori se sastoje od scintilatora, fotomultiplikatora i elektronskog uređaja za pojačavanje i obradu impulsa.

Ova tehnika podrazumeva rastvaranje radioaktivnog uzorka u specijalnim bočicama od stakla ili plastike (vialima) gde se nalazi takozvani scintilacioni koktel. Neophodno je da uzorak

bude u tečnom obliku i da sadrži što manje nečistoća, da bude homogen i bezbojan (transparentan). Rastvor uzorka predstavlja aktivnu zapreminu detektora. Scintilacioni koktel je organski rastvarač i sadrži male količine aditiva (molekula sekundarnih scintilatora). Primarni scintilatori vrše inicijalnu izmenu energije i emituju svetlost, ali talasna dužina emitovane svetlosti nije optimalna da bi se dobila maksimalna kvantna efikasnost u fotomultiplikatoru. Molekuli sekundarnih scintilatora se koriste zbog efikasnije detekcije. Zračenje koje emituje uzorak predaje svoju energiju molekulima rastvarača, a oni potom svoju energiju predaju molekulima sekundarnih scintilatora. Apsorpcijom zračenja, molekuli sekundarnih scintilatora prelaze u pobuđeno stanje, viška energije se rešavaju tako što prelaze u niže energijsko stanje. Kao posledica deekscitacije organskih molekula, emituje se fluorescentna svetlost (scintilacije). Molekuli sekundarnih scintilatora emituju zračenje talasnih dužina koje se mnogo lakše detektuju u odnosu na talasne dužine koje emituju molekuli rastvarača. Transfer se obavlja veoma brzo i efikasno, ali dolazi do gubitaka, tj. do efekta prigušenja. Pomoćnim sistemom ogledala sakupljaju se svi emitovani fotoni i usmeravaju na dve fotomultiplikatorske cevi (*photomultiplier tube - PMT*). Fotomultiplikatorske cevi su postavljene naspramno i detektuju lavinu fotona, a koincidentna elektronika omogućava detekciju impulsa ukoliko obe cevi istovremeno registruju tok fotona (unutar opsega od 20 ns). Korišćenje dva PMT-a umanjuje uticaj šuma i pozadinskog zračenja za skoro red veličine u odnosu na detektore sa jednom fotomultiplikatorskom cevi i povećana je rezolucija spektara. Scintilaciono svetlo mora biti pretvoren u električni signal. Konvertovani električni signali se smeštaju u memoriju – MCA (*Multi Chanal Analizator*). MCA je višekanalni analizator koji smešta signale na određena mesta u zavisnosti od visine signala.

Merenja su pokazala da se povećanjem koncentracije rastvorene supstance povećava i efikasnost tečnih scintilacionih detektora. Tipične koncentracije su $3g$ supstance rastvorene po jednom litru rastvarača. Da bi se povećala efikasnost, mogu im se dodati drugi materijali. Slično, „pomerači“ talasne dužine lako se dodaju, da bi emitovane talasne dužine iz scintilatora više odgovarale spektralnoj osetljivosti fotodetektora na koji je spojen. Najbolji rezultati su dobijeni dodavanjem naftalina i bifenila u organski scintilator. Tečni scintilatori imaju veoma kratko “mrtvo vreme” detekcije, zbog kratkog vremena luminiscencije moguće je detektovati veliki broj brzih sukcesivnih događaja.

Tečni scintilatori su veoma osetljivi na nečistoće u rastvaraču, te su usled njihovih postojanja javljaju efekti prigušenja (*quench*). Prilikom emisije svetlosti ukoliko unutar rastvora postoje nečistoće tokom merenja scintilacionim detektorom, doći će do reapsorpcije zračenja. *Quench* smanjuje realnu količinu zračenja koju bi rastvor emitovao, što utiče na dobijanje rezultata koncentracija aktivnosti manjih od realnih vrednosti. Pre svakog merenja se radi standardni test (*Standard Quenching Parametar-SQP*) na prisustvo materija koje bi mogle da prouzrokuju prigušenje. Ukoliko je SQP na nivou neprigušenih uzoraka, uzorak je spremан за merenje [Laboratoriјa za испитивање радиоактивности узорака и дозе ионизијућег и нејонизијућег зрачења, 2012].

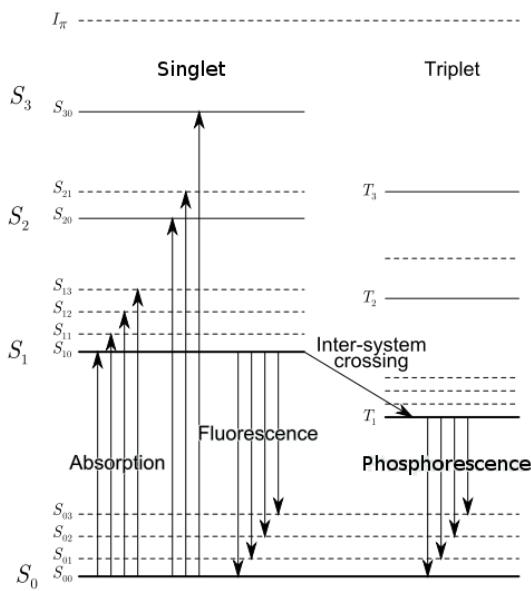
Primarni transfer energije se dešava među molekulima rastvarača. Pri sekundarnom transferu, energija se prenosi sa molekula rastvarača do molekula rastvorenog scintilatora i predstavlja neradijativni proces (događa se u toku 10^{-11} s). Brzina energetskog transfera k određena je kao:

$$k = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R}{R_0} \right)^6$$

gde je: R – rastojanje donora (rastvarača) i akceptora (rastvoren scintilator); R_0 – kritično rastojanje transfera, tj. rastojanje između donorskog i akceptorskog molekula na kom je verovatnoća transfera jednaka verovatnoći svih drugih mogućih procesa pri kojima bi donor otpustio energiju (radijativna emisija, prigušenje, neradijaciona deaktivacija itd.); τ_0 – vreme radijativnog raspada molekula donora.

2.3.1 Fluorescencija

Fluorescencija u scintilatorima je pojava emitovanja svetlosti koja nastaje kao posledica prelaza $\pi - \pi$ elektrona (elektrona iz π orbitala atoma koji grade hemijsku vezu) između energetskih nivoa pobuđenih molekula. U organskim scintilatorima je ona nezavisna od agregatnog stanja, dok je kod neorganskih scintilatora moguća samo u određenom agregatnom stanju (npr. kod NaI scintilacioni proces se odvija samo u uređenoj kristalnoj rešetki).



Slika 2.2. Shematski prikaz energetskih nivoa organskog scintilatora

Na slici 2.2. vidimo shematski prikaz energetskih nivoa organskog scintilatora. Nakon što apsorbuju energiju, elektroni se eksituju do viših energetskih nivoa. Energetski nivoi mogu imati spin 0 (singletni nivoi) i spin 1 (tripletni nivoi). Razlika između S_0 i S_1 nivoa je reda veličine 3-4 eV. Energetski nivoi takođe poseduju i finu strukturu koja je posledica njihovih vibracionih stanja čija je razlika reda veličine 0,1-0,2 eV, koja su označena drugim indeksom, npr S_{12} . S_{00} označava osnovni energetski nivo na kojem su svi elektroni u molekulu na sobnoj temperaturi. U procesu apsorpcije dešavaju se eksitacije i nakon kratkog vremena, deeksitacije 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 konkurentni su procesi deeksitacije, ali kod organskih molekula interna konverzija dominira u slučaju pobuđenih stanja koji su iznad S_2 energetskog nivoa.

konverzija i emisija fotona konkurentni su procesi deeksitacije, ali kod organskih molekula interna konverzija dominira u slučaju pobuđenih stanja koji su iznad S_2 energetskog nivoa.

Emisija fotona verovatnija je za prelaze sa S_1 na neko vibraciono stanje sa osnovnog nivoa. Zato je ukupni efekat ekscitacionih procesa u organskim kristalima generisanje populacije na pobuđenom stanju S_{10} (uglavnom fluorescencija organskih molekula potiče od prelaza sa pobuđenih nivoa S_1 na osnovno stanje). Dakle, deo energije pobude se potrošio na prelaze između vibracionih nivoa pobuđenog elektronskog stanja. Scintilacije (trenutna fluorescencija) emituju se u prelazima od S_{10} do nekog od vibracionih stanja osnovnog nivoa (maksimalnu energiju foton iznosi pri prelazu $S_{10} \rightarrow S_00$). To omogućuje da opseg talasnih dužina emitovane svetlosti bude pomeren u odnosu na opseg talasnih dužina apsorbovane svetlosti (energije pobude), uz malo preklapanje, pa je samoapsorpcija emitovane fluorescentne svetlosti mala (slika 2.3.). Talasne dužine emitovane svetlosti su veće u odnosu na talasne dužine apsorbovane svetlosti, te će emitovana svetlost izbeći apsorpciju od strane koktela i izneti informaciju o odigranoj interakciji.

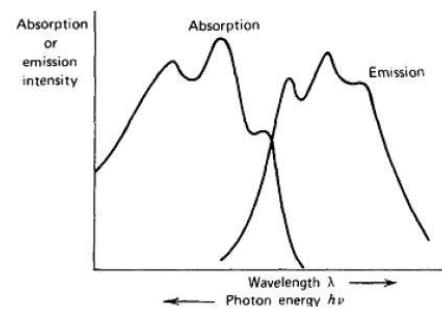
Vreme prelaska elektrona sa prvog pobuđenog singletnog nivoa S_1 na bilo koji vibracioni nivo osnovnog stanja S_0 kod organskih molekula je reda veličine 10^{-9}s , dok vreme prelaska sa tripletnog stanja T_1 na osnovni nivo je reda veličine 10^{-3}s .

Fosforescencija predstavlja emisiju većih talasnih dužina od fluorescentne svetlosti i nakon mnogo dužeg vremena. Odložena fluorescencija proizvodi isti emisioni spektar kao fluorescencija, ali sa mnogo većim kašnjenjem za eksitacijom.

2.3.2 Scintilacioni proces u koktelima

Jedan foton ili čestica ionizujućeg zračenja, zbog svoje stohastičke prirode koju je nemoguće predvideti, interaguje sa materijom na različite načine: stvara jonske parove, pobuđuje molekule, slobodne radikale, povećava energiju molekula (vibracionu, rotacionu i kinetičku), stvara sekundarne čestice. Koncentracija tih pobuđenih i ionizovanih molekula zavisiće od tipa procesa koji se odvijaju u interakcijama nanelektrisanih čestica sa materijom. Oni mogu biti hemijski (neutralizacija, reakcije slobodnih radikala, dekompenzacija itd) i fizički (emisija X-zraka, fluorescencija, fosforescencija, itd.). Konačni rezultat, emisija fotona iz tečnog scintilacionog rastvora, zavisi od svih ovih konkurentnih reakcija.

Scintilacioni koktel i radioaktivni uzorak mešaju se u zapremini staklenih ili plastičnih boca (viala). Radioaktivni uzorak je rastvoren u organskom rastvaraču ili u vodi dok koktel u sebi sadrži rastvarač (R) i scintilator koji emituje fluorescentnu svetlost (F). S obzirom da su molekuli rastvarača zastupljeni u većoj koncentraciji od rastvorenih molekula scintilatora u koktelu, ionizujuće zračenje će u uzastopnim interakcijama sa koktelom verovatnije da ionizuje ili



Slika 2.3. Talasna dužina apsorbovane i emitovane svetlosti organskog scintilatora

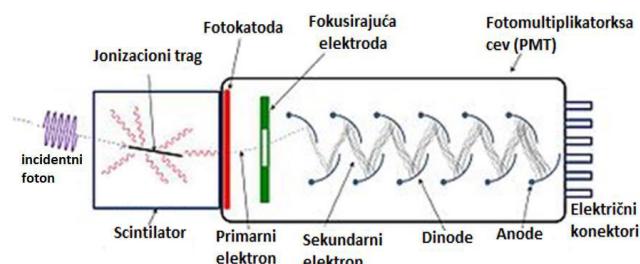
ekscituje aromatične molekule rastvarača ($R \rightarrow R^+ + e^-$ ili $R \rightarrow R^*$), gde je prosečni gubitak energije po formiranom jonskom paru oko 20 eV. Jonizovani molekuli rastvarača zarobe slobodni elektron i konvertuju se do neutralnih (ekscitovanih) molekula ($R^+ + e^- \rightarrow R^*$), koji vrše transfer dela energije ekscitacije drugim molekulima rastvarača ili molekulima scintilatora (F) neradijativnim procesima ($R_1^* + R_2 \rightarrow R_1 + R_2^*$ ili $R_2^* + F \rightarrow R_2 + F^*$). Ekscitaciju molekula sekundarnih scintilatora prati deekscitacija, pri kojoj se emituje UV ili vidljiva (plava) svetlost talasnih dužina u opsegu od 375 do 430 nm ($F^* \rightarrow F + h\nu$). Scintilacioni koktel i zid viala su transparentni za svetlost ovih talasnih dužina. Fotoni koji su nastali nakon apsorpcije nanelektrisane čestice stižu do fotomultiplikatora. Intenzitet emitovane svetlosti je proporcionalan energiji koju nanelektrisana čestica preda detektoru. Izlazni signal iz fotomultiplikatora je proporcionalan intenzitetu svetlosti.

Danas je u upotrebi nova generacija bezbednih, ekološki prihvatljivih, rastvarača: diizopropilnaftalen (DIN), fenilksililetan (PXE), dodecilbenzen (LAB). Udeo rastvarača u LSC koktelu iznosi od 60 do 99% od ukupne zapremine koktela.

Udeo scintilatora u LSC koktelu iznosi od 0,3 do 1% zapremine koktela. Koncentracije sekundarnih scintilatora su obično oko 1% koncentracije primarnog scintilatora. Neki od primarnih scintilatora su: PPD (2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole, $C_{14}H_{10}N_2O$), PBO (2-(4-biphenylyl)-5-phenyloxazole, $C_{21}H_{15}NO$), PBD (2-phenyl-5-(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole, $C_{20}H_{14}N_2O$). U sekundarne scintilatore spadaju: *bis*-MSB (*p*-bis-(*o*-methylstyryl)benzene, $C_{24}H_{22}$), POPOP (1,4-*bis*-2-(5-phenyloxazolyl) benzene, $C_{24}H_{16}N_2O_2$), α -NPO (2-(1-naphthyl)-5-phenyloxazole, $C_{19}H_{13}NO$).

2.3.3 Fotomultiplikator

Da bi se sa nekim scintilacionim materijalom napravio detektor, neophodno je svetlosne impulse pojačati i transformisati u signale koji se lako mogu obrađivati. Elektronski dodaci koji se koriste da bi se od svetlosnog signala (scintilacija) dobio električni signal zovu se fotomultiplikatori. Energiju fotona (tj. emitovanih scintilacija) moguće je odrediti samo u slučaju kada on doživi fotoelektrični efekat, što znači da je foton svoju kompletну energiju predao fotokatodi i da će visina naponskog signala na izlazu fotomultiplikatora odgovarati energiji fotona [Krmar, 2013]. Shematski prikaz scintilacionog detektora sa fotomultiplikatorskom cevi dat je na slici 2.4.



Slika 2.4. Shematski prikaz scintilacionog detektora sa fotomultiplikatorskom cevju (PMT)

Fotomultiplikator je elektronska cev cilindričnog oblika, a sastoji se od fotokatode, sistema dinoda i anode. Katoda je vezana za negativni, a anoda za pozitivni pol izvora visokog napona.

Sistem za ubrzavanje elektrona pojačava slabu struju korišćenjem niza sekundarno emisionih elektroda – dinoda. Dinode su napravljene od materijala koji takođe kao i fotokatoda, ima mali izlazni rad za emisiju elektrona i održavaju se na većem naponu nego katoda i emituju sekundarne elektrone. Sekundarna emisija je proces sličan fotoemisiji, jedina razlika je to da umesto fotona emisiju izaziva elektron. Svaka sledeća dinoda je na višem potencijalu od prethodne. Raspodela potencijala u pravcu katoda-anoda je realizovana pomoću unapred podešenog razdelnika napona (nizom vezanih otpornika). Konstantno električno polje mora da se održava između dinoda da ubrzava i usmerava elektrone. Dinodne žice mogu da se konstruišu na različite načine, a u zavisnosti od konfiguracije utiču na vreme odziva i opseg linearnosti PMT. Danas se koriste pet tipova: vertikalni zastori, box and grid, linearno fokusirani, kružno fokusirani i mikrokanalna ploča.

Na jednom kraju fotomultiplikatorske cevi nalazi se prozor transparentan za svetlost koju emitiuje scintilator ispod koga se nalazi fotokatoda. Nadolazeći foton udara u fotokatodu koja izbacuje elektron putem fotoelektričnog efekta. Verovatnoća za ovaj proces je oko 0,2 što znači da je potrebno da prođe 5 fotona da bi se dobio fotoelektron. Nakon što se elektroni izbjiju sa fotokatode, moraju da se kolektuju i fokusiraju na prvu dinodu. Ovo se postiže elekton-optičkim sistemom. Najčešće je dovoljno primeniti električno polje odgovarajućih konfiguracija. Nezavisno od dizajna optičkog sistema, dva uslova moraju biti zadovoljena: sakupljanje elektrona mora da bude što je efikasnije moguće i vreme potrebito da elektron stigne od katode do prve dinode, treba što manje da zavisi od mesta emisije. Nakon elektronsko-optičkog fokusiranja, stvoreni mlaz elektrona dolazi do prve od 10 do 20 dinoda, koje su poređane od prozora ka suprotnom kraju fotomultiplikatora. Sa prve dinode se obično izbijaju 3-10 novih elektrona. Elektroni ubrzani sa prve dinode poseduju dovoljnu energiju da se sa njene površine izbjiju novi elektroni. Ti elektroni putem rastućeg električnog polja izbijaju nove elektrone na narednim dinodama na koje nailaze. Broj izbijenih elektrona zavisi od potencijalne razlike između dinoda. Ukupan broj elektrona se umnožava i do 10^8 puta, pa zato svetlosni signal kojim se osvetjava katoda može da bude veoma slab. Tipični scintilacioni detektor je na naponu od 1000 V ili više, sa razlikama od 100 V između svake dinode. Iza poslednje dinode se nalazi anoda koja je na najvišem potencijalu koja skuplja sve elektrone, i dobija se kratak i merljiv električni impuls.

Da bi fotomultiplikatorska cev mogla pravilno da funkcioniše izvor visokog napona mora biti veoma stabilan, jer se faktor umnožavanja brzo menja sa promenom napona između dinoda. Najbolja stabilizacija napona se može postići sistemom naponskih razdelnika koji se sastoji od otpornika koji su izabrani tako da obezbeđuju željeni napon između dinoda. Otpornici se mogu postaviti i između katode i ubrzavajuće elektrode. Bitno je da struja u nizu otpornika bude uporediva sa strujom u PMT cevi [Leo, 1994].

Unutar fotomultiplikatora je vakuum, kako bi se sprečio gubitake elektrona u sudarima sa molekulima vazduha. Veza između scintilatora i fotomultiplikatora treba da bude izvedena na taj način da spoljašnja svetlost nikako ne može da prodre do fotokatode, tako da signali koji se dobijaju na izlazu fotomultiplikatora potiču samo od svetlosti stvorene interakcijom zračenja sa kristalom. Scintilator mora biti u potpunom mraku da fotonii vidljivog svetla ne bi bili pomešani sa fotonima stvorenim jonizujućim zračenjem. Često se zbog toga koristi tanka folija (koja mora imati malu masu, da ne bi slabila nadolazeće zračenje).

Statistički šum je direktna posledica statističke prirode fotoemisije i procesa sekundarnih emisija. Statističke fluktuacije potiču od fotokatode i elektronskog sistema za umnožavanje. Na fotokatodi se dešava fotoelektrični efekat koji je statističke prirode. Pojedinačni elektroni istih energija ulaze u sistem i proizvode različiti broj sekundarnih elektrona, što dovodi do fluktuacija u pojačanju. Fluktuacijama dodatno doprinose i sekundarne emisije na površini dinoda, razlike u vremenu prelaska elektrona od jedne do druge dinode, itd. Za konstantan intenzitet svetlosti, broj emitovanih fotoelektrona i sekundarnih elektrona će fluktuirati vremenom. Zbog toga će i struja na izlazu takođe fluktuirati, što je prikazano na slici 2.5.

Faktor pojačanja, G , PMT-a od n dinoda zavisi od koeficijenta sekundarne emisije svake dinode m :

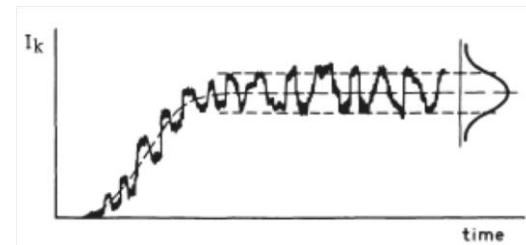
$$G = m^n$$

Koeficijent m zavisi od geometrije, od napona između dve suksesivne dinode i od materijala od kog su dinode napravljene. Pod pretpostavkom da se znaju statistički karakteri pojedinih procesa, broj elektrona na izlazu na anodi iznosi:

$$Z = \gamma N \eta G,$$

gde je: γ – kvantni izlaz 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).

Fotomultiplikatori mogu da rade u kontinualnom (prilikom konstantne iluminacije) i impulsnom modu (za detekciju scintilacija). U oba slučaja važi linearna zavisnost između izlaznog signala i broja fotona. S obzirom da PMT nisu osetljive na energije, tj. talasne dužine svetlosti aromatičnih rastvarača dodaju se male količine molekula sekundarnih scintilatora. PMT su povezani sa elektronskim pojačivačima i drugim elektronskim uređajima.

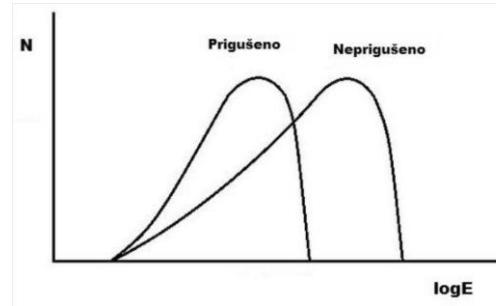


Slika 2.5. Statističke fluktuacije šuma u PMT.

2.3.4 Procesi koji ometaju LSC detekciju

Pozadinsko zračenje (“*background*”) predstavlja odbroje (u opsegu od 0 - 5 keV, za instrumente kod kojih su spektri kalibrirani na energetski raspon 0 - 2000 keV) koji potiču od spoljašnjih izvora (kosmičko zračenje, zračenje iz okoline), kao i od samog detektora i fotomultiplikatora. Pri svakom merenju aktivnosti uzorka, potrebno je oduzeti odbroj *background-a*. Odbroj *background-a* se dobija dovoljno dugim merenjem *blank-a*. *Blank* predstavlja vial sa scintilacionim koktelom koji ne sadrži radionuklid koji se ispituje. Upotrebom koincidentnih kola, pasivne zaštite (Pb, Cu), aktivne zaštite, poređenjem amplituda impulsa i kontrolom temperature može se umanjiti ili eliminisati pozadinsko zračenje. Noviji detektori imaju mogućnost memorisanja, pozivanja i oduzimanja spektra pozadinskog zračenja od odbroja uzorka prilikom merenja.

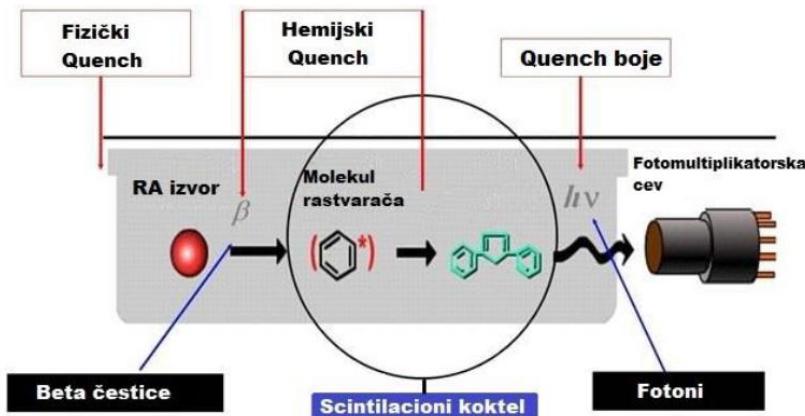
Prigušenje. Poznato je da u LSC uzorcima nema samoapsorpcije, pa na prigušenje u scintilacionim brojačima najviše utiče apsorpcija fotona (emitovanih iz scintilatora) od strane rastvorenih minerala iz prirodnih voda, što redukuje efikasnost detekcije. Efekat prigušenja (quench) predstavlja redukciju realne količine zračenja koju uzorak emituje. Dolazi do gubitka u procesu prenosa energije i samim tim se dobijeni spektar pomera ka nižim energijama, što se može videti na slici 2.6. Kod beta emitera viših energija manji su efekti prigušenja u odnosu na niskoenergetske emitere.



Slika 2.6. Prikaz efekta prigušenja na spektar zračenja

Postoje tri vrste prigušenja (prikazanih na slici 2.7.):

1. fizičko - zbog postojanja nečistoća unutar rastvora koji se analizira. Nečistoće se ponašaju kao barijere između radioaktivnih čestica uzorka i molekula koktela koje apsorbuju svetlost koju izvor emituje i na taj način se energija zračenja smanjuje. Do fizičkog prigušenja dolazi i kada se koriste vodeni organski rastvori u kojima se stvaraju dve faze.
2. hemijsko - dešava se prilikom transfera zračenja kroz molekule rastvarača koji nemaju aromatičnu strukturu i apsorbuju energiju pre nego što se pretvoriti u svetlosni impuls. Energija zračenja se apsorbuje u jedinjenjima koja neće reemitovati celokupnu apsorbovanu energiju. Do scintilatora neće doći celokupna energija, pa ni do detektora ne dolazi realna količina svetlosti.
3. quench boje - nastaje kada se emitovana svetlost apsorbuje u obojenom delu uzorka. Energijski prenos može pravilno da se obavi, ukoliko ne dođe do apsorbovanja ili rasejanja na boji u rastvoru. Zbog toga je vema bitno da uzorak bude homogen i bezbojan. Fluorescentne emisije se dešavaju u plavom delu spektra. Redosled zastupljenosti quench-a boje je crvena → narandžasta → žuta → zelena → plava [Nikolov, 2016]. Prilikom quench-a boje broj emitovanih fotona ostaje nepromenjen, ali se smanjuje broj fotona koji stižu do PMT.



Slika 2.7. Prikaz prigušenja zračenja – Quench efekat

Da bi smo kvalitativno odredili *DPM* (*Desintegrations per minute* - aktivnost uzorka) potrebno je izmeriti *CPM* (*Counts per minute* – odbroj u minuti). Problem je u nelinearnoj vezi emitovanja fotona iz scintilatora i energije koje deponuje čestica jonizujućeg zračenja. Kod hemijskog prigušenja se dešava delimična apsorpcija energije pre konverzije u fotone. Obojeno prigušenje predstavlja atenuaciju fotona u procesima apsorpcije ili rasejanja fotona pre njihove detekcije. Zbog navedenog, detektovani odbroj *CPM*, a samim tim, i efikasnost detekcije su redukovani. U cilju određivanja absolutne aktivnosti uzorka, *DPM*, neophodno je proveriti nivo prigušenja u uzorku i, ukoliko je potrebno, korigovati izmerenu efikasnost (na osnovu utvrđene kalibracione krive prigušenja). Nivo prigušenja je moguće precizno izmeriti spektralnom analizom visoke rezolucije. Hemijsko prigušenje je prisutno u određenoj meri u svim LSC uzorcima, dok se obojeno prigušenje javlja samo ukoliko se zapaža da uzorak nije transparentan. Metode za korekciju prigušenja u LSC merenjima su:

- Metod internog standarda (IS)
- Metode na osnovu karakteristika spektra uzorka
- Metod eksternog standarda
- Direktni DPM metod

Mešanje radionuklida. Ukoliko se uzorak sastoji od smeše više radionuklida, javlja se problem preklapanja spektara i interferencije. Da bi se kvatitativno izračunale aktivnosti svakog radionuklida posebno, moraju se izračunati odbroj i efikasnost za svaki radionuklid.

Luminescencija u LSC koktelima predstavlja emisiju fotona koja je posledica deekscitacije pobuđenih molekula nakon apsorpcije energije koja ne potiče od nuklearnog zračenja. Postoji nekoliko vrsta luminescencija: bioluminescencija (posledica biohemijskih reakcija), fotoluminescencija (usled izlaganja smeše uzorka i scintilacionog koktela UV zračenju), hemiluminescencija (rezultat hemijskih reakcija nakon pripreme uzorka).

Fotoluminescencija se može otkloniti ostavljanjem uzorka na tamnom mestu 10 do 15 minuta, a hemiluminescencija ostavljanjem uzorka na nekoliko časova (maksimalno 24 časa) kako bi se odigrale sve hemijske reakcije i postigla hemijska stabilnost uzorka. Noviji tečni scintilacioni brojači mogu da odrede stepen luminescencije u uzorku u procentima zajedno sa njegovim *CPM* (*counts per minute*) i *DPM* (*disintegrations per minute*) vrednostima [Stojković, 2015]:

$$\text{luminescencija [%]} = \frac{\text{mogući koincidentni događaji}}{\text{realni koincidentni događaji}} \cdot 100$$

Statički efekat je posledica fotona stvorenih od strane elektrostatičkog pražnjenja. Prilikom pripreme uzorka u vialima može doći do pražnjenja statičkog elektriciteta. Trenjem ili pritiskom između dva materijala nastaje statički elektricitet. Nakon razdvajanja neprovodnih materijala, jedan deo zadržava pozitivno, a drugi negativno nanelektrisanje. Intenzitet statičkog elektriciteta meri se kao pozitivan ili negativan napon na površini materijala i može da iznosi nekoliko desetina hiljada volti. Statički elektricitet se može zadržati na površini viala jako dug vremenski period. Pražnjenje statičkog elektriciteta je slučajan događaj; može se desiti prilikom pripreme uzorka u vialima, pogotovo u uslovima niske vlažnosti u laboratorijama koje se zagrevaju suvim vazduhom. Manifestuje se kao električna svetlosna oluja u ili na površini viala, zbog čega se detektuju nasumični impulsi. Postoje metode koje mogu u potpunosti eliminisati ovaj efekat.

Efekat zidova se javlja prilikom merenja uzorka u plastičnim vialima sa klasičnim koktelima (na bazi rastvarača ksilena, toluena ili pseudokumena) jer organski scintilatori mogu probiti zid plastične boćice. Plastični viali u čije zidove je prodro rastvarač mogu vršiti scintilacije, što bi izazvalo distorziju visina impulsa u spektru eksternog standarda. Posledice ovoga bi bile pogrešno određene efikasnosti detekcije i pogrešno izračunate aktivnosti uzorka. Navedeni problem je prevaziđen upotrebom ekološki bezbednih koktela u kombinaciji sa plastičnim ili staklenim vialima, ili upotrebom klasičnih koktela u staklenim vialima.

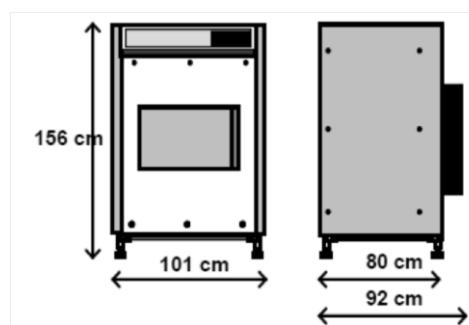
2.4 Quantulus 1220™

Quantulus 1220™ (*Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Wallac 1220™ Quantulus*) je tečni scintilacioni detektor proizvođača Perkin Elmer (*Perkin Elmer Life Sciences*) (slika 2.8.). Koristi se za detekciju α , β zračenja, Čerenkovljevog zračenja, X-zraka, Augerovih elektrona, luminescencije i γ zračenja. Uređaj karakteriše veoma visoka stabilnost, čak i u slučaju dugačkog vremena merenja; napredno razdvajanje α – i β – spektara zahvaljujući klasifikaciji na osnovu njihovog oblika impulsa; kombinacija pasivne zaštite od zračenja iz okoline masivnom olovnom zaštitom niske radioaktivnosti sa aktivnom zaštitom od kosmičkog zračenja i zračenja od okoline što sprečava gubitke u efikasnosti detekcije. Fotomultiplikatori kojima je opremljen Quantulus pokazuju niske inherentne pozadinske efekte i spektralnu stabilnost uz visoku kvantnu efikasnost.



Slika 2.8. Tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220TM

Pomoću Quantulus-a moguće je precizno meriti niske nivoje radioaktivnosti u okolini (veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida), kao i vršiti datiranje izotopom ^{14}C . LSC metod je efektivan pri analizi voda jer se uzorak direktno kombinuje sa tečnim scintilacionim koktelom, priprema uzorka je manje zahtevna i efikasnost brojanja je veća.



Slika 2.9. Skica detektora

Dimenziije uređaja su $101 \times 156 \times 92\text{ cm}$, a masa 1000 kg . Skica detektora je prikazana na slici 2.9. Ulaz za napon je podesiv tako da je moguće prikopčati uređaj na 100, 115, 120, 220, 240 V. Optimalni spoljašnji uslovi za rad *Quantulusa 1220* predstavlja vlažnost vazduha od 75% i temperaturu od oko 30°C (granica je od $15\text{--}35^\circ\text{C}$). Pri samoj konstrukciji uređaja i poziciji laboratorije, potrebno je eliminisati uticaj buke koja potiče od samog uređaja. Dozvoljena jačina buke je 50-60 Hz.

Poseduje konfiguraciju za tricijum ^{3}H , i ugljenik ^{14}C , kao i mogućnost slobodnog podešavanja (za alfa čestice niske energije). Efikasnost detekcije za tricijum je 66%, a za ugljenik-14 čak 95%. Quantulus odlikuje visoka stabilnost, varijacije manje od 0,2% za 24h.

Da bi se dobili što tačniji rezultati za merenje uzorka niskih aktivnosti, potrebno je obezbediti totalnu optimizaciju. Treba uzeti u obzir sve faktore koji utiču na brojanje scintilacija. Postignut je optimalni dizajn za redukciju pozadinskog zračenja, merenja se baziraju na višekanalskoj tehnologiji i eliminaciji buke elektronskih uređaja. Kombinacija aktivne i pasivne zaštite snižava *background*, što omogućava Quantulus-u da meri ultra niske aktivnosti uzorka. Fotomultiplikatori u Quantulus-u imaju nizak električni šum, veliku spektralnu stabilnost, i karakteriše ih visoka kvantna efikasnost. Za optimizaciju i validaciju rezultata koristi se i računar visokog kapaciteta u kome se čuvaju podaci.

Maksimalna zapremina uzorka za analizu je 20 ml , mada određenim tehnikama mogu biti postignute veća zapremina i veća osetljivost. Uzorci se postavljaju na tri programske kontrolisane 4×5 matrične ploče za uzorke, tako da je u jednom ciklusu moguće merenje 60 različitih uzoraka. Uzorci se mere u ciklusima uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja. Moguće je svakom uzorku zadati različita vremena merenja. Temperaturnu stabilnost u detektoru omogućuju 4 Peltije-ova elementa koji su električni bešumni, tako da se omogućavaju stabilna merenja i u ekstremnim uslovima.

U Quantulus-u 1220^{TM} se koriste dve fotomultiplikatorske cevi za detekciju *background-a* i dve, odvojeno, za koincidentno brojanja uzorka. Komora za uzorak je potpuno okružena detektorima, a uzorak i okolni detektori su optički izolovani jedni od drugih da bi se obezbedila redukcija *background-a*, koji je nezavisan od uzorka.

Automatski i kontinuirano, spektar se stabilizuje fotomultiplikatorskom cevi koja pojačava impuls 62 puta/sekundi koristeći zelene GaP LED kao izvor referentne svetlosti, a visok napon se automatski podešava i održava se izlazni signal konstantim.

U Quantulus-u se nalaze dva dualno programibilna višekanalna analizatora (*Multi Channel Analyzer*), od kojih jedan služi kao aktivna zaštita, a drugi beleži spekture. Oni osiguravaju skladištenje pune spektralne informacije, čak mogu skladištiti i informacije koje su odbačene ako je to potrebno. Četiri spektra za svaki uzorak se mogu čuvati u oba instrumenta. Original spektar pored *MCA* može biti sačuvan i na hard-disku u ASCII formatu, a dostupni su i u sopstvenim programima korisnika. *MCA* je zasnovan na 12-bitnom analogno-digitalnom konvertoru i nudi rezoluciju $0,0038\text{ keV}$ u najnižem opsegu (što odgovara tricijumu).

LSC tehnika je brza, jednostavna i jeftina, a mogućnost diskriminacije alfa/beta impulsa u tečnom scintilacionom brojaču Quantulus-u 1220^{TM} osigurava pouzdana i tačna merenja. Zbog spomenutih prednosti homogenih uzoraka, metoda je prilagođena i optimizovana tako da se pripremaju homogeni uzorci.

Quantulus 1220^{TM} softver radi na platformi Windows 95, NT4 ili Windows XP. Korisnički interfejs je program WinQ (1220-307 WinQ). Ovaj program nudi veliki broj grupa parametara ili protokola, ograničena je samo veličina hard-diska na računaru. Takođe obezbeđuje direktni prikaz izabranog spektra na ekranu računara. Sistem je tako programiran da se programu WinQ može zadati više uslova koji se obrađuju istovremeno. Sirove informacije sačuvane na hard disku računara mogu se kasnije obrađivati oflajn pomoću programa Easy View-softvera za analizu spektara. 1224-534 Easy View prikazuje do 6 spektara istovremeno i omogućava spektralnu aritmetiku, različite vrste kalkulacija i statističkih analiza [QUANTULUSTM, 2002].

Prednosti ovakvog načina ispitivanja uzorka tečnom scintilacionom spektrometrijom (LSC) su:

1. Nije neophodna hemijska separacija u uzorcima voda (ali snimljeni spektri onda pokazuju ukupnu aktivnost svih prisutnih radionuklida),
2. MDA veoma nizak, *background* redukovani,
3. Automatizacija merenja koja omogućuje merenje više uzoraka zaredom na osnovu zadatog protokola merenja od strane eksperimentatora, pri čemu eksperimentator određuje redosled merenja uzoraka, broj ponavljanja (repeticija) kao i vreme merenja svakog uzorka.

2.4.1 Detektorska zaštita

Potrebno je što tačnije odrediti *background* jer merna nesigurnost utiče na detekcionu granicu. Fon na ovom detektoru je uporediv sa fonom koji se javlja kod posebnih niskofonskih podzemnih laboratorijskih komora. Veoma mali fon je obezbeđen postavkom dve zaštite, pasivne i aktivne. One štite uzorak od spoljašnjeg zračenja, eliminisu njegov uticaj i sigurni smo da ćemo prilikom merenja dobiti vrednosti koje potiču, isključivo, od uzorka. Dodatna mera zaštite je postavljanje laboratorijske komore na pažljivo odabranom mestu, u podrumu ili izdvojenom delu zgrade [Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002]. Ako merenje traje duži vremenski period nema potrebe za korekcijom atmosferskog pritiska u Quantulus-u.

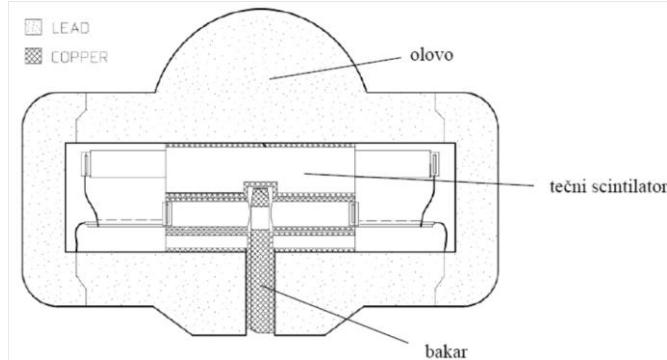
Pasivna zaštita

Pasivna zaštita je od olova i bakra (slika 2.10). Koriste se materijali visokog rednog broja, tj. velike gustine, koji dobro apsorbuju prodorno zračenje. Zaštita koja se postavlja iznad komore za merenje, služi da bi se zaštitio uzorak od prodornog kosmičkog zračenja. Gama zračenje se otklanja štitovima koji se postavljaju sa strane i ispod komore.

Olovna zaštita niske radioaktivnosti atenuira najveći deo γ – zračenja iz okoline i meki deo mionskog spektra kosmičkog zračenja. Sloj bakra služi da atenuira X zračenje i termalne neutrone i da spreči prolazak X zraka do scintilacione tečnosti, a nalazi se oko kontejnera u kome je smeštena scintilaciona tečnost. Dobra izolovanost scintilacione tečnosti omogućava da se detektuju male energije, za koje se može tvrditi da nisu spoljašnji uticaji.

Olovna zaštita je asimetrična i teška, 630 kg. Asimetrija u debljini štita daje zaštitu od kosmičkog i lokalnog zračenja. Najdeblja je direktno iznad komore sa uzorcima, oko 20 cm (zbog najjačeg intenziteta kosmičkog zračenja), dok je sa donje strane kosmičko zračenje dobrim delom atenuirano od strane Zemlje pa je zaštita nešto tanja – oko 15 cm. Bočne strane komore zaštićene su slojem 7 - 11 cm olova. Zračenje koje dolazi sa strane potiče od interakcija kosmičkog zračenja i samog materijala zaštite.

PMT su obložene bakrom koji atenuira X zračenje. X zračenje potiče od male količine ^{210}Pb u olovnoj zaštiti [Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002].



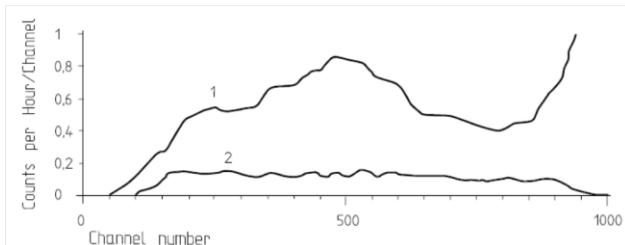
Slika 2.10. Pasivna zaštita kod detektora Quantulus 1220

Aktivna zaštita

Aktivni deo zaštite je scintilator koji se postavlja oko komore za detekciju. To je sloj mineralnih ulja, koji štiti uzorak od kosmičkog (tvrdi mionska komponenta) i visokoenergetskog gama zračenja. Ovo zračenje ekscituje atome materijala kroz koji prolaze, prilikom čega atomi emituju svetlost i vraćaju se u osnovno stanje. Te scintilacije se detektuju i predstavljaju signal. Aktivna zaštita praktično daje informacije o gama i kosmičkom zračenju koje prolazi kroz materijal i na svom putu ekscituje atome i molekule. Pošto se oko uzorka nalazi aktivna zaštita sivo dodatno spoljašnje zračenje, koje bi moglo uticati na merenje, na svom putu mora proći kroz nju. Debljina aktivne zaštite je asimetrična i najdeblji sloj se nalazi iznad posude sa uzorkom.

Kosmičko zračenje prouzrokovano brzim česticama dovodi do stvaranja Čerenkovljevog zračenja u staklu fotomultiplikatorske cevi. Kako bi se izbeglo nagomilavanje dodatnog zračenja na rezultate merenja dodat je još jedan par fotomultiplikatora koji beleži scintilaciju kod same zaštite koja se posle oduzima kao fon pri merenju (uređaj sam inhibira uticaj na rezultate). U *Quantulus*-u su upotrebљena dva fotomultiplikatora za detekciju pozadinskih efekata i dva zasebna za odbroj koincidentnih događaja. Dva fotomultiplikatora oko uzorka, rade u antikoincidenciji sa dva fotomultiplikatora oko zaštite. Događaj koji potiče od kosmičkog zračenja biće, dakle, detektovan i u fotomultiplikatorima oko aktivne zaštite (scintilatora na bazi mineralnih ulja) i u fotomultiplikatorima oko uzorka, te će zbog njihovog rada u antikoincidenciji biti odbačen kao fon. Osnovni princip primjenjen za koincidentno brojanje događaja je u izolaciji između zaštitnog detektora i detektora uzorka, tj. kvalitet uzorka i scintilatora ne utiče na uspešnost redukcije pozadinskih efekata, jer signal koji potiče od samog uzorka se ne detektuje u zaštitnom detektoru.

Na slici 2.11., prikazan je grafik efikasnosti aktivnog antikoincidentnog štita. Uočava se razlika u signalu koji potiče od uzorka (kriva broj 1) i signala koji je dobijen snimanjem aktivne zaštite (kriva broj 2). Signal koji potiče od fona je konstantan duž merenja, ali nije beznačajan tako da se radi povećanja tačnosti merenja mora uzeti u obzir [Perkin Elmer, 2002.]. Evidentno je u kolikoj meri aktivna zaštita doprinosi redukciji pozadinskog zračenja.

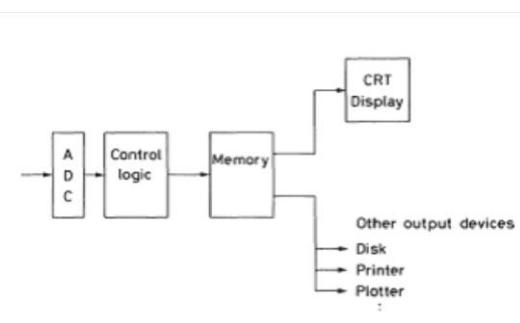


Slika 2.11. Grafik zavisnosti odbroja detektora po kanalu bez (1) i sa (2) aktivnom zaštitom

2.4.2 Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA)

Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora uvedena je kako bi bili ispunjeni zahtevi: praćenje stabilnosti uzorka i promene efikasnosti detekcije tokom dugog perioda brojanja, detekcija i korekcija hemiluminescencije i statičkog elektriciteta, praćenje efikasnosti aktivne zaštite na rezultate itd. Višekanalna analiza daje informaciju o broju događaja i enegetskoj distribuciji izotopa koji se meri.

Višekanalni sistem analize podrazumeva postojanje većeg broja kanala i memorije koja će da sačuva što veću količinu dobijenih informacija, tokom merenja. Quantulus 1220 ima osam nezavisnih prozora za brojanje, tako da se svaki nezavisno može podešiti na merenje u okviru određene energije [Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002]. Broj događaja je ukupan broj odbroja po kanalima, a energetska distribucija sadržaj svakog kanala.

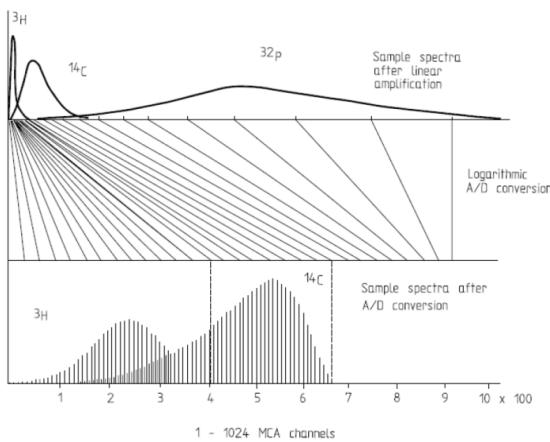


Slika 2.12. Blok dijagram MCA

Višekanalni analizator vrši selekciju ulaznih signala po visini i čuva odbroj svake visine signala u višekanalnoj memoriji. Sadržaj svakog kanala može biti prikidan, pri čemu se dobija spektar visine signala. *MCA* vrši digitalizaciju ulaznog signala pomoću analogno-digitalnog pretvarača (*ADC*). Blok dijagram *MCA* prikazan je na slici 2.12. *ADC* određuje visinu pulsa, pozicionira i memoriše podatke. *MCA* preuzima brojeve od *ADC* i dodeljuje ih memoriji kanala čije adrese su proporcionalne

digitalizovanim vrednostima. Ukupan broj kanala u koje je digitalizovan opseg napona naziva se konverzioni odnos i on određuje rezoluciju *MCA*. U komercijalnim uređajima konverzionalni faktor je najčešće 128 [Nikolov, 2016].

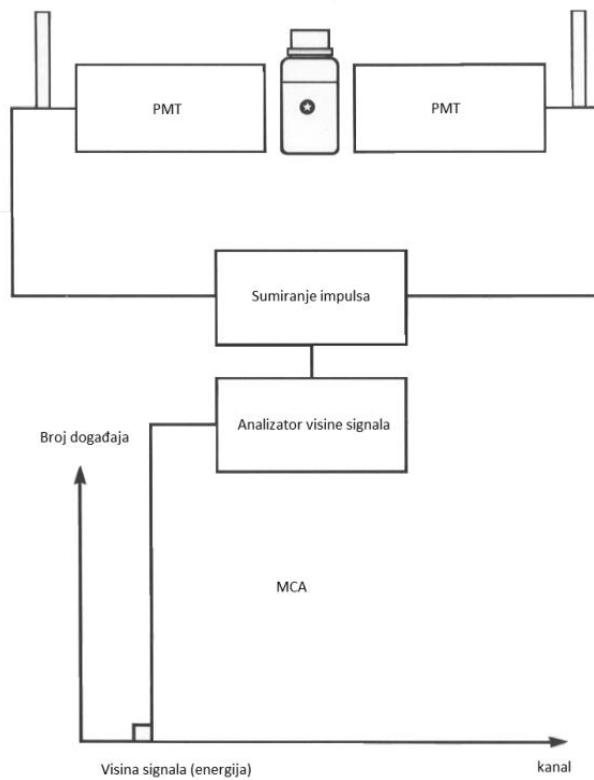
Konverzija analognog u digitalni signal je logaritamska. Logaritamski prikaz spektar prikazuje u većem opsegu kanala u odnosu na linearni spektar višekanalnog analizatora, i zbog toga je moguće, podešiti opseg merenja u manjim koracima, što će imati za rezultat povećanje rezolucije spektra (slika 2.13.).



Slika 2.13. Na gornjem grafiku vidimo spektar nakon linearnog pojačanja signala iz fotomultiplikatora. Taj spektar se nakon logaritamske A/D konverzije, konverte u spektar prikazan na donjem grafiku

Najvažniji delovi *MCA* su *ADC* i memorija u kojoj se signali čuvaju. Takođe, neophodna su i logička kontrolna kola. Da bi se obezbedilo dovoljno vremena za digitalizaciju ulaznih signala, postavljaju se zahtevi u vezi sa vremenom rasta i širinom dolazećih analognih signala. Da bi se proces što više pojednostavio i olakšao, postoji više modova za adaptiranje signala. *MCA* sadrži i diskriminator, linearni gate i mikroprocesor kod sofisticiranih modela. *MCA* broji incidentne impulse u određenom vremenu (dwell time) i memoriše taj podatak u prvi kanal. Postupak se i dalje ponavlja, u drugi kanal se smešta broj impulsa za neko drugo vreme i tako dalje [Krmar, 2013]. Princip rada MCA prikazan je na slici 2.14.

Precizno i selektivno memorisanje daje mogućnost analize tačno određenih delova spekta, ali i prekid merenja u bilo kom trenutku, nakon čega ostaju sačuvana prethodna merenja.

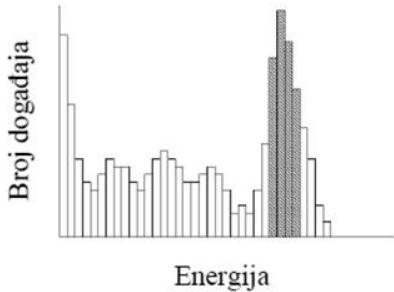


Slika 2.14. Princip rada MCA

2.4.3 Detektorski sistem Quantulus-a

Kako bi ovaj sistem funkcionisao koriste se sledeći elementi:

- ✓ *PSA* vrši separaciju alfa i beta spektra i dodatno redukuje pozadinske efekte. Takodje omogućava identifikaciju čestica ionizujućeg zračenja i smanjuje background.
- ✓ *PAC* smanjuje komponentu pozadinskog zračenja koja je izazvana mešanjem elektromagnethih signala u toku LSC merenja. Ovo kolo radi kao diskriminator.
- ✓ *DCOS* vrši korekciju na zakasnele koincidencije koje zatim šalje na višekanalni analizator. Višekanalni analizator ga tretira kao hemiluminescentni spektar. Na preostale višekanalne analizatore se usmerava sav drugi signal i snima kao spektar uzorka.
- ✓ *A/D* konvertor određuje visinu pulsa, pozicionira i memoriše, pri čemu se broj podataka selektuje po odgovarajućim skalama. Ovako precizno memorisanje daje mogućnost analize tačno određenih delova spektra, ali i prekid merenja u bilo kom trenutku, nakon čega ostaju sačuvana prethodna merenja.



Slika 2.15. Histogram

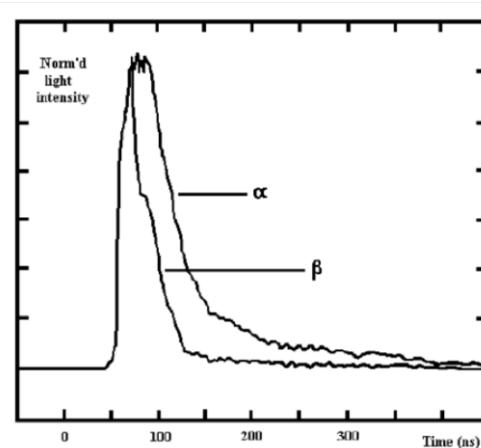
Signal sa fotodetektora se prvo šalje u (pred)pojačavač, potom u *A/D* konvertor (pretvarač analognog u digitalni signal), koji određuje veličinu signala i prebacuje je u broj (uglavnom od 0 do 1023, u nekim slučajevima i od 0 do 2047). Ti brojevi se potom histogramiraju (svaki broj je povezan sa po jednim brojačem,

koji se oglašava kada se pojavi njegova vrednost). Svaka *ADC* (*analog – digital converter*) vrednost naziva se kanalom, a vrednost brojača naziva se sadržaj kanala. Ceo skup sadržaja kanala je spektar. Kad se crta histogram, na x – osu idu *ADC* vrednosti, a na y – osu ide sadržaj kanala (slika 2.15). Ovaj proces vrši *MCA* (*multi channel analyzer*).

Analiza oblika impulsa (PSA)

Quantulus je opremljen sa dva kola za analizu impulsa: analizator oblika impulsa (*PSA* – *Pulse Shape Analysis*) i komparator amplituda impulsa (*PAC* – *Pulse Amplitude Comparator*).

PSA (*Pulse Shape Analysis*) funkcioniše na osnovu činjenice da signal nuklearnog raspada proizvodi promptne impulse na LSC brojaču, dok *background* događaji daju impulse dužeg vremena trajanja. Diskriminacija impulsa na osnovu njihovog



Slika 2.16. Razlikovanje alfa i beta spektra

oblika omogućuje da se razdvoje signali koji potiču od nuklearnih raspada od *background* događaja, a optimizacija diskriminatora vrši se za određeni tip i veličinu viala, i za hemijski sastav koktel-uzorak.

PSA omogućava identifikaciju čestica ionizujućeg zračenja pomoću analize oblika impulsa koje daju na izlazu. Ovo omogućava snimanje čistih α – i β – spektara (slika 2.16), detekciju male količine β – aktivnosti u prisustvu visoke α – aktivnosti i obrnuto. *PSA* omogućuje i znatno smanjenje beta pozadinskog zračenja, pogotovo u staklenim bočicama. Postiže se smanjivanjem efikasnosti brojanja impulsa i može se primeniti i za alfa background. Jasno razdvajanje alfa i beta spektara u odbrojima postignuto je koktelima bez aditiva. Spektrometar otkriva alfa emitere zračenja 100 000 puta brže od beta emitera zračenja [QUANTULUS™ , 2002].

Alfa i beta zasebni spektri nastaju razdvajanjem impulsa po amplitudi (dužini). Impulsi iznad određene granice spadaju u duže, a oni ispod granice u kraće spektre. Kada je granična vrednost dužine pulsa pravilno određena, tada je prvi alfa a drugi beta spektar. Pozicija granične linije se kontroliše pomoću *PSA* u skladu sa osobinama rastvarača, molekula sekundarnih scintilatora i nivoa prigušenja.

Dužina impulsa zavisi od prigušenja u uzorku - što je veće prigušenje, kraći je impuls. Kada je nivo prigušenja konstantan, nema potrebe podešavati *PSA* nivo za svaki uzorak ponaosob jer efikasnost ostaje ista. Ako je pak razlika u nivou prigušenja velika (> 50 kanala), ili se *PSA* nivo ponovo podešava, ili se ostavi na optimalnoj vrednosti za uzorce sa najnižim nivoom prigušenja i samim tim, dozvoljava se da efikasnost za alfa čestice opadne kod višeg stepena prigušenja, pa se koristi kalibraciona kriva prigušenja (zavisnost efikasnosti od SQP(E)). Kod *Quantulus*-a važi da što je *PSA* nivo za optimalnu separaciju α/β niži, tim je viši stepen prigušenja.

Efikasnost detekcije α -čestica može ostati blizu 100% i pri visokim nivoima prigušenja, što pre svega, znači da je *PSA* nivo dobro podešen, i zbog činjenice da je broj emitovanih fotona po raspodu reda nekoliko hiljada, pa ima prostora za gubitak fotona a da se raspadi ipak registruju. Sa povećanjem nivoa prigušenja α -spektar se pomera ka nižim kanalima i zbog toga, prozor detekcije treba da pokrije opseg alfa kanala pri promenljivom nivou prigušenja.

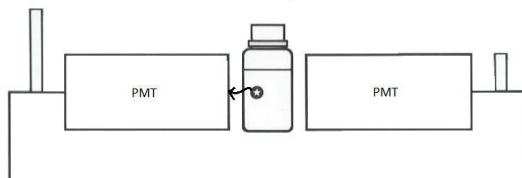
Poređenje amplituda impulsa (PAC)

Komparator amplitude impulsa (*PAC* – *Pulse Amplitude Comparator*) služi za smanjivanje komponente pozadinskog zračenja koja je izazvana optičkim “*crosstalk*”-om (slika 2.17), tj. mešanjem elektromagnetskih signala u toku LSC merenja.

PAC (*Pulse Amplitude Comparator*), poredi amplitude izlaznih impulsa iz svakog fotomultiplikatora. Za događaje koji potiču iz scintilacionih viala, oba PMT registrovaće fotone približno istog intenziteta, dok će događaj poreklom iz okoline generisati impulse različitih visina

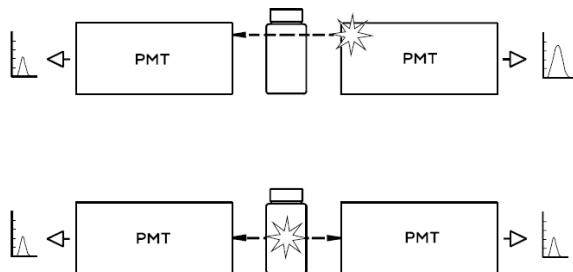
u dva PMT-a. Ukoliko *PAC* pokazuje značajnu devijaciju od vrednosti 1, impuls se proglašava *background*-om. TR-LSC (*Time-Resolved LSC*) je metod redukcije *background*-a tako što se diskriminišu impulsi na osnovu broja impulsa koji slede nakon inicijalnog impulsa (događaja) u toku datog vremenskog perioda. Te impulse (koji slede inicijalni) uglavnom stvara pozadinsko zračenje i stoga se oni daleko češće pojavljuju nakon neprigušenih *background* događaja, a ređe nakon događaja u scintilacionom koktelu.

Značajna količina *background*-a u LSC nastaje fluorescencijom i Čerenkovljevim zračenjem na fotomultiplikatorskim cevima. Koincidentni impulsi obuhvataju komponente visokih amplituda, iz cevi sa kojom je zračenje interagovalo, i malih amplituda, iz druge PMT. Optičke smetnje nastaju kad druga PMT cev takođe detektuje neke emitovane fotone. Scintilacije u bočici proizvode koincidencije sa manjom relativnom razlikom između amplituda ovih komponenti u odnosu na PMT cevi.



Slika 2.17. Stvaranje optičkog crosstalk-a

PAC se zasniva na principu poređenja amplituda impulsa. Koincidentni impulsi se sastoje od izlazne komponente obe PMT cevi (slika 2.18). Kada se amplitude dosta razlikuju, tada je odnos komponenti blizu nule, dok je odnos približno jednak jedinici u slučaju kada nema veće razlike između impulsa. *PAC* nivo može da se podešava od 1 do 256 u zavisnosti od odnosa amplituda koji se kreću od nule do 0,8 [Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002].



Slika 2.18. Razlika u amplitudama impulsa koji dolaze sa različitih PMT cevi.

Minimalna detektibilna aktivnost (MDA)

Najniža detektibilna aktivnost (*MDA*, *minimal detectable activity*) računata za neto odbroj sa 95% verovatnoćom iznad *background*-a, koja se, u opštem slučaju računa prema relaciji:

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

gde je: L_D – (granica detekcije), “*true net*” signal detektovan sa određenom verovatnoćom; 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, npr. korekcije na raspad, hemijski prinos itd.

Ukoliko se uzorak i *background* mere tokom istog vremena merenja, i odbroji *background*-a su $B > 70$, granica detekcije sa 95% nivoom poverenja se izražava kao [L’Annunziata, 2012]:

$$L_D = 4,65\sqrt{B}$$

Željeno vreme merenja prisustva određenog radionuklida diktira i to koliko se niska granica može detektovati, dakle vreme je odlučujući i glavni faktor. Parametri koji takođe utiču na *MDA* su: količina uzorka, *background* i efikasnost detekcije [Currie, L.A., 1968]. *MDA* se smanjuje po eksponencijalnom zakonu i za prilično duga merenja postaje praktično konstantna.

2.4.4 Korekcija prigušenja u Quantulus-u

Eksterno γ - zračenje izaziva sekundarnu emisiju Komptonovih elektrona koji indukuju scintilacije u molekulima scintilatora u koktelu i generišu širok karakterističan spektar energija Komptonovih elektrona. Da bi se utvrdio nivo prigušenja Komptonovih elektrona, teorijska raspodela energija Komptonovih elektrona se poredi sa izmerenim spektrom.

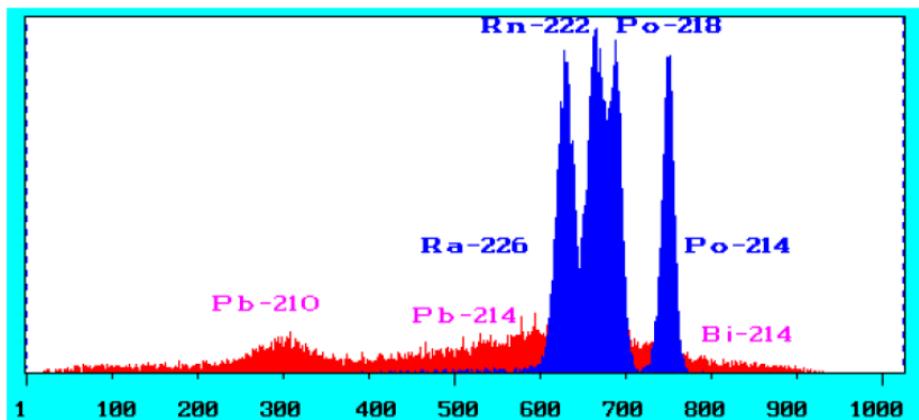
Korekcije na *quench* se vrše korišćenjem standarda ^{152}Eu niske aktivnosti (37 kBq). Visokoenergetski izvor ^{152}Eu nalazi se u kapsuli od nerđajućeg čelika u blizini komore gde se postavljaju bočice prilikom merenja. Korekcija prigušenja se može izvršiti upotrebom kalibracione krive zavisnosti efikasnosti detekcije od stepena prigušenja, odnosno nivoa eksternog standarda SQP(E) (*Spectral Quench Parameter of the External Standard*). SQP(E) je jednostavno odnos centra mase izmerenog spektra i neprigušenog teorijskog spektra. Ova korekciona kriva prigušenja dobija se merenjem seta standarda, serije uzorka koji sadrže isti radionuklid u scintilacionom koktelu sa istim koncentracijama poznate aktivnosti, ali sa različitim nivoom prigušenja što smanjuje njihove odbroje. Ona omogućuje da se uzorak nepoznate aktivnosti analizira pomoću LSA, kojom prilikom instrument meri i SQP(E), na osnovu čega se može izvesti sa kojom efikasnošću je uzorak meren.

Merenje SQP(E) se vrši u dve faze:

1. Eksterni standard se dovodi do uzorka, snima se spektar koji predstavlja zbir odbroja iz uzorka i elektrona nastalih u Komptonovim efektima rasejanja visokoenergetskog γ - zračenja koje potiče od ^{152}Eu (oko 148 keV).
2. Eksterni standard se ukloni, snimi se samo spektar uzorka u istom vremenskom intervalu kao i prvi spektar. Spektar eksternog standarda i SQP(E) se računaju na osnovu razlike snimljenih spektara. Kada se snima uzorak nepoznatog nivoa prigušenja, upotrebljava se

vrednost SQP(E) koju Quantulus automatski izbacuje za svaki uzorak i na osnovu kalibracione krive prigušenja dobija se efikasnost detekcije u snimanom uzorku. Quantulus koristi metodu eksternog standarda SQP(E) zbog dobro definisane krajnje tačke spektra u logaritamskoj skali.

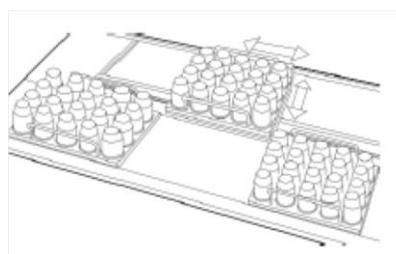
Energijska rezolucija zavisi od kolicine prigušenja u uzorku. Najbolja rezolucija za alfa čestice u LSC je oko 300 keV FWHM. Što je veći quench, rezolucija je lošija. Na primer, ako se pomeša 8 ml vode sa 12 ml koktela (sa velikim prigušenjem) pikovi ^{226}Ra , ^{222}Rn i ^{218}Po nisu razdvojeni. Na većim energijama, pik ^{214}Po je razdvojen [Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002], što se vidi na slici 2.19.



Slika 2.19. Alfa i beta spektar ^{226}Ra meren tečnim scintilacionim detektorom

Rezolucija zavisi i od vrste bočice koja se koristi. Providne teflonske bočice bolje rasejavaju svetlost i imaju bolju rezoluciju u odnosu na staklene. Ako uzorak previše dugo stoji u bočici, može doći do smanjenja rezolucije zbog akumulacije alfa emitera na površini bočice. Alfa čestice mogu i da se apsorbuju na zidovima bočica, što dovodi do smanjenja rezolucije i efikasnosti, kao i stvaranja repa na alfa pikovima. Problem dugog stajanja u bočici može da se izbegne dodavanjem kiseline u rastvor, najčešće 0,1-0,5M koncentracije HCl.

2.4.5 Princip rada



U detektor staje 60 uzoraka. Ispod zaštite Quantulusa, nalaze se tri tacne, sa po 20 mesta za bočice sa uzorcima. Fleksibilno rukovanje uzorcima je uspostavljeno pomoću tri, programski kontrolisana, 4×5 niza za uzorke. Levo je postavljena tacna 1, u sredini 2, a desno tacna broj 3, kao što se može videti na slici 2.20.

Slika 2.20. Tacne sa uzorcima

Ako je moguće prvo treba popunjavati jednu po jednu tacnu sa uzorcima, da bi u slučaju da ukupno ima 40 uzoraka, poslednja tacna ostala slobodna da se koristi za druga merenja.

Uzorak se može postaviti na bilo koje mesto, ali moramo voditi računa koji uzorak stoji na kom mestu, jer Quantulus 1220 razlikuje bočice po njihovim pozicijama (slika 2.21). Bočice su jednakih dimenzija, zapremine od 3 ml do 20 ml (i viali manjih zapremina uz korišćenje adaptera) i mogu da budu plastične ili staklene.

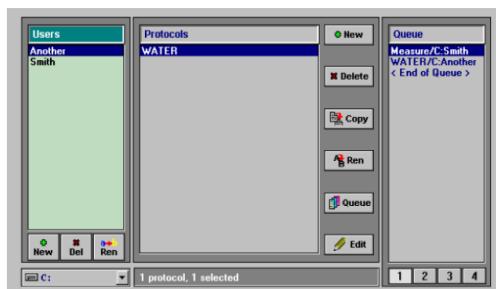
1	2	3	4	5	21	22	23	24	25	41	42	43	44	45
6	7	8	9	10	26	27	28	29	30	46	47	48	49	50
11	12	13	14	15	31	32	33	34	35	51	52	53	54	55
16	17	18	19	20	36	37	38	39	40	56	57	58	59	60

Slika 2.21. Prva, druga i treća tacna u Quantulusu

Iznad svake tacne stoje dve LED diode, crvena i zelena. Ako je upaljena crvena lampica to znači da je uzorak postavljen na predvideno mesto za merenje, a ako svetli zeleno svetlo, znači da uzorak nije još postavljen i da se tacna može izvuci radi novog popunjavanja. Na primer, ako su popunjena mesta od 1-25, znači da su prva i druga tacna zauzete i iznad njih će se upaliti crvena dioda, dok će iznad treće sijati zelena.

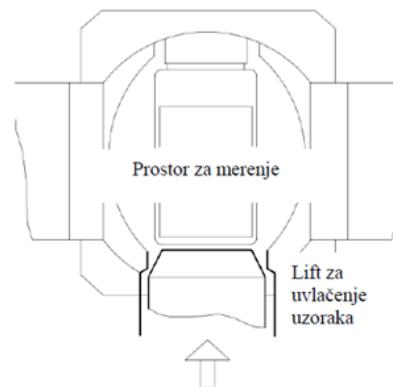
Koja tacna će biti povučena na analizu zavisi od naredbe koja se saopštava uređaju preko računara i programa *WinQ*. Preko ovog programa se takođe saopštavaju informacije o dužini merenja i broju tacne i bočice koja će biti podvrgnuta analizi. Pri pokretanju programa otvorit će se prozor (slika 2.23.) u koji se upisu komande u vidu davanja naziva i definisanja protokola.

Kada tacna stigne u centralni deo uređaja, namešta se u položaj koji je zadat programom i bočica sa uzorkom se uvlači u centralni deo (slika 2.22), koji je zaštićen aktivnom i pasivnom zaštitom, na analizu.



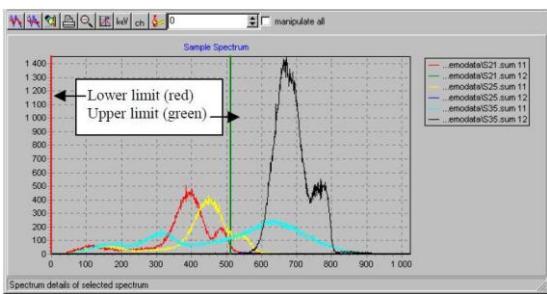
Slika 2.23. Prozor programa WinQ

Uzorci se mere u ciklusima po nekoliko puta, uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja, a na kraju merenja se računa prosečna vrednost rezultata. Moguće je zadati vreme merenja individualno za svaki uzorak. Analiza se vrši sve do trenutka kada istekne zadati vremenski trenutak, posle koga se bočica vraća u prvobitni položaj, a sledeća istim postupkom dolazi na analizu. Merenja se automatski vrše dok se ne uradi pun ciklus koji je zadat [Perkin Elmer, 2002.]. Dobijeni rezultati su pregledni i lako dostupni.



Slika 2.22. Prostor za merenje

Uzorci se mere u ciklusima po nekoliko puta, uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja, a na kraju merenja se računa prosečna vrednost rezultata. Moguće je zadati vreme merenja individualno za svaki uzorak. Analiza se vrši sve do trenutka kada istekne zadati vremenski trenutak, posle koga se bočica vraća u prvobitni položaj, a sledeća istim postupkom dolazi na analizu. Merenja se automatski vrše dok se ne uradi pun ciklus koji je zadat [Perkin Elmer, 2002.]. Dobijeni rezultati su pregledni i lako dostupni.



Slika 2.24. Prikaz spektra uzorka u programu Easy View

Easy View je program za analizu i prikaz spektara visoke rezolucije dobijenih na Quantulusu. Glavni prozor programa je podeljen na 4 dela, deo za selekciju spektra, podaci o spektru, prozor za proračune i sam spekter uzorka. Pre analize samog spektra, u prozoru View – Window definitions se podešavaju određeni parametri, kao što su opseg

kanala, vrsta spektra, prikaz rezultata (cpm, cps, odbroj, dpm). Prikaz spektra uzorka u programu Easy View vidi se na slici 2.24.

2.4.6 Optimizacija LSC merenja

1. Region brojanja – ROI: pre merenja je potrebno podešiti prozor brojanja, tj. odrediti donji i gornji nivo diskriminatora visina impulsa, a optimizacija prozora se vrši na osnovu izmerene vrednosti *figure of merit* (FOM), parametra koji određuje kvalitet metode merenja za izabrani region: $FOM = \frac{(Efficiency[\%])^2}{Background [min^{-1}]}$. Optimizacija se sprovodi na osnovu snimanja spektara: uzorka radionuklida od interesa i *background-a*, u cilju dobijanja maksimalne vrednosti FOM, što omogućuje izbor regiona. Podešeni region je optimalan isključivo za dati radionuklid, veličinu uzorka, vrstu viala i hemijski sastav koktel-uzorak (kao i nivo prigušenja) i korišćeni LSA instrument.
2. Povećanje vremena merenja uzorka i *background-a*, jer što je duže vreme merenja, niža je granica detekcije MDA.
3. Redukcija *background-a*: kontrola temperature, izgradnja podzemnih laboratorijskih zgrada, zaštitom brojača od spoljašnjeg zračenja (aktivna i pasivna).
4. Efikasnost detekcije: vrsta izotopa ili hemijski sastav mešavine uzoraka, kao i vrsta scintilacionih koktela određuju efikasnost detekcije.
5. Izbor koktela: pogodno izabran koktel značajno poboljšava merenje. Ukoliko su odbrojaji niski, potrebno je izabrati koktel koji ima što veći kapacitet u smislu zapreminе uzorka, uz održavanje maksimalne efikasnosti detekcije i minimalnog *background-a*.
6. Veličina i tip viala: plastične boćice indukuju manji odbroj *background-a* od staklenih (FOM plastičnih viala može biti veći i za 15 – 30%), jeftinije su i nelomljive. S druge strane, stakleni viali su transparentni pa se lakše uočavaju neželjena svojstva uzorka tipa obojenost, nehomogenost, talog nakon pripreme itd. Dalje, viali manjih zapremina imaju manji *background* uz istu efikasnost kao i veći viali. Problem sa malim vialima je u malom kapacitetu uzorka, pa se u eksperimentima koji zahtevaju maksimalnu zapreminu uzorka koriste veći viali.

3 MONITORING RADIOAKTIVNOSTI U VODAMA

Sva jezgra se mogu podeliti na dva tipa, radioaktivna i stabilna jezgra (sa veoma velikim periodom poluraspada). Radioaktivnost je spontana pojava transformacije nestabilnih izotopa jednog hemijskog elementa u izotope drugog elementa koja je praćena emisijom α , β čestica i γ zračenja. Promena koja nastaje može biti detektovana kao promena sastava jezgra ili energetskog stanja. Svi procesi u kojima potomak živi kraće od 10^{-12} s se ne smatraju radioaktivnošću.

Prirodna radioaktivnost se deli na terestrijalnu (potiče od elemenata prisutnih u Zemlji) i kosmogenu (potiče od elemenata proizvedenih u atmosferi kosmičkim zračenjem). Pored radionuklida koji su bili prisutni prilikom formiranja Zemlje i onih koji su nastali njihovim raspadom, u prirodi se radionuklidi kontinualno generišu i određenim nuklearnim procesima: uticajem kosmičkog zračenja i u procesu fisije. Razvoj nuklearne tehnologije doveo je do veštačkog generisanja različitih radionuklida i to: u akceleratorima čestica, upotreboom nuklearnog oružja i u nuklearnim reaktorima.

Neki od prvobitnih radionuklida svojim raspadom formiraju nova radioaktivna jezgra, što se naziva sekundarnom prirodnom radioaktivnošću. Sekundarna generacija radionuklida takođe se može dalje raspadati čime se formiraju složni radioaktivni nizovi (^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th) koji se završavaju sa nekim od stabilnih izotopa olova.

Parametri koji utiču na širenje i radiološku relevantnost radionuklida zavise od sredine u kojoj je došlo do emisije - vazduh, voda, ili zemljишte, od tipa ekosistema, vremena trajanja i ponavljanja emisije. Ljudi su kontinuirano izloženi radionuklidima koji se prirodno javljaju iz dugoživećeg primordijalnog radioizotopa ^{40}K i elemenata prisutnih u zemljinoj kori iz tri radioaktivna niza. Dva kosmogena elementa, ^{14}C i 3H takođe doprinose ukupnoj dozi koju primaju ljudi. Monitoring radioaktivnosti obuhvata merenja promena koncentracije radionuklida u životnoj sredini i spoljašnjeg zračenja koji značajno doprinose dozi, radi procene nivoa i kontrole izlaganja stanovništva jonizujućem zračenju.

Radiološki hazard vode za piće potiče od ionizujućeg zračenja koje emituju radioaktivni izotopi. Monitoring voda sprovodi se u cilju merenja sadržaja prirodnih radionuklida - radijumovih izotopa ^{226}Ra i ^{228}Ra , ^{222}Rn i njegovih kratkoživećih potomaka, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{40}K i uranijumovih izotopa, kao i detekcije antropogenih radionuklida, dominantno ^{90}Sr i ^{137}Cs . Pored ovoga, radioaktivna neravnoteža u vodama pobuđuje interesovanje mnogih istraživanja u poslednje vreme. Neravnoteža između $^{210}Po/^{210}Pb$ i $^{226}Ra/^{210}Pb$ u morskom sistemu iskorišćena je za istraživanje nekoliko biogeohemijskih procesa.

Radioaktivni izotopi u pićoj vodi se mogu pojaviti iz sledećih razloga:

- prirodni radionuklidi (koji nastaju raspadom uranijuma i torijuma), naročito radijum-226/228;

- tehnološki procesi koji uključuju materijale sa sadržajem prirodnih radionuklida (npr. miniranje i obrada mineralnih stena ili proizvodnja fosfatnih đubriva);
- radionuklidi koji nastaju kao produkt u postrojenjima koja proizvode nuklearna goriva;
- veštački proizvedeni radionuklidi koji dospevaju u pijaću vodu, a nastaju kao rezultat medicinske i industrijske upotrebe i odlaganja radioaktivnog materijala;
- prethodna otpuštanja radionuklida u okolinu, uključujući i u izvore vode.

Pijaća voda kontrolisanog kvaliteta je esencijalna za zdravlje i efikasnu zaštitu zdravlja, a pored toga i osnovno ljudsko pravo. Kontrolisanje kvaliteta vode je bitno na lokalnom, regionalnom i nacionalnom nivou. Kvalitet vode se može ispitivati i kontrolisati sa više aspekata: mikrobiološkog, hemijskog i radiološkog. Prisutnost radionuklida u pijaćim vodama se rutinski kontroliše i u toj oblasti postoji precizna zakonodavna regulativa.

Pristup kontrolisanju radiološkog hazarda ima dve faze:

- inicijalno određivanje ukupne alfa i/ili beta aktivnosti u cilju određivanja da li je koncentracija aktivnosti ($\text{u } Bq \cdot l^{-1}$) ispod propisanog nivoa usled čega dalje aktivnosti nisu potrebne;
- ukoliko je određena koncentracija aktivnosti iznad propisanog nivoa, potrebna su dalja određivanja koncentracija individualnih radionuklida i poređenja sa specifičnim propisanim nivoima.

Propisana referentna efektivna doza primljena konzumiranjem pijačih voda iznosi $0,1 \text{ mSv godišnje}$ [WHO, 2008]. Ukupna unesena efektivna doza GD (*guidance level*) jednaka je sumi doza primljenih unosom pojedinačnih radionuklida, GD_i :

$$GD = \sum_i GD_i = \sum_i h(g_i) C_i q$$

gde je $h(g_i)$ zakonski propisan dozni konverzionalni faktor za određeni radionuklid kod odraslih, C_i – izmerena koncentracija aktivnosti i -tog radionuklida, q - prosečna uneta zapremina vode, uzima se da iznosi 730 l/god (unos od 2 litre na dan).

Ako je zadovoljena sledeća formula, nisu potrebne dodatne analize: $\sum_i \frac{C_i}{GL_i} \leq 1$, gde je GL_i je izvedena granična vrednost koncentracije aktivnosti i -tog radionuklida.

Propisani nivoi radionuklida u vodi za piće izračunati su korišćenjem sledeće jednačine: $GL = \frac{IDC}{h(g_i) \cdot q}$, gde je IDC – individualni dozni kriterijum (granična vrednost), jednak $0,1 \text{ mSv/god}$.

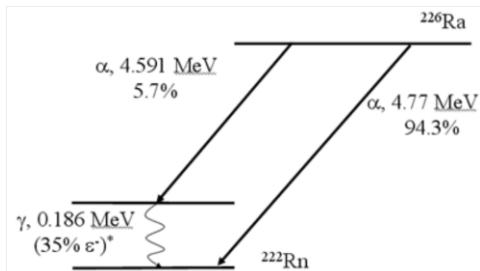
U Republici Srbiji, ukupna alfa aktivnosti ne sme da pređe $0,1 \text{ Bq/l}$, a ukupna beta aktivnost 1 Bq/l [Službeni glasnik Republike Srbije, broj 36/2018, 2018; Pravilnik o granicama

sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet]. Ako su vrednosti iznad ovog nivoa, neophodno je nekom drugom metodom utvrditi koji su to pojedinačni radionuklidi i u kojoj količini su prisutni u vodi.

3.1 Radijum ^{226}Ra

Radijum je prirodni radioaktivni element koji se nalazi u tlu, mineralima, prehrambenim proizvodima, površinskim i podzemnim vodama. Najteži je poznati zemnoalkalni metal, element druge grupe periodnog sistema elemenata i jedini radioaktivni član svoje grupe. Čisti radijum je srebrnasto-bele boje, međutim u kontaktu sa vazduhom veoma brzo pocrni usled reakcije sa azotom. U prirodi, radijum se može naći u rudama uranijuma i torijuma u tragovima (1 gram po toni rude uranijuma). Poznata su 33 izotopa (maseni brojevi od 202 do 234), koji nastaju u uranijumovom, torijumovom i aktinijumovom nizu, izrazito su reaktivni i radioaktivni. Radijum ima četiri prirodna izotopa, ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600 \text{ god}$), koji pripada nizu ^{238}U , ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75 \text{ god}$) i ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,63 \text{ god}$), koji pripadaju nizu ^{232}Th , i ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43 \text{ dana}$), koji pripada nizu ^{235}U . Radioizotop sa najdužim periodom poluraspada radijuma je ^{226}Ra , koji se raspada na radioaktivni gas radon ^{222}Rn .

Radijum je jedan od najopasnijih dugoživećih alfa emitera u prirodi u pogledu izloženosti unutrašnjem zračenju. Trenutno, osim njegove upotrebe u nuklearnoj medicini radijum nema komercijalne aplikacije. Ranije je korišten kao radioaktivni izvor radioluminescentnih uređaja i u nadrilekarstvu zbog navodnih isceliteljskih moći. Danas su ovakve primene radijuma potisnute zbog nepovoljnog jonizujućeg dejstva.



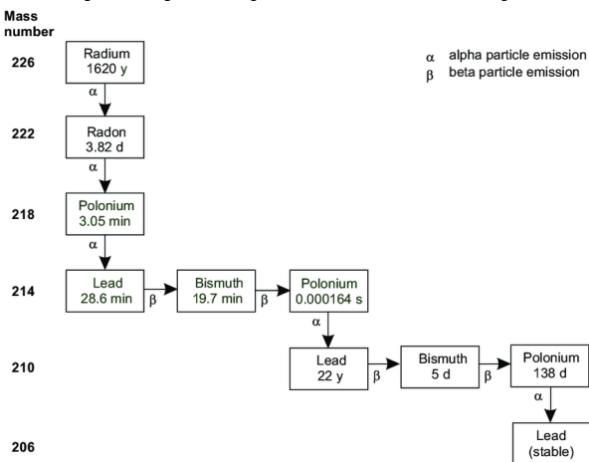
Slika 3.1. Kanali raspada ^{226}Ra

Na slici 3.1 dati su kanali raspada ^{226}Ra koji je i alfa i gama emiter. Alfa raspadom, ^{226}Ra se raspada na izotop radona ^{222}Rn . Verovatnoća emisije alfa čestice iznosi 94,3 %. Verovatnoća za emisiju gama zraka je značajno niža. ^{226}Ra se može odrediti direktno iz gama linije na $186,25 \text{ keV}$, ukoliko se obezbedi dvostruki fotopik na toj energiji razdvojen na komponentu koja pripada ^{235}U $185,72 \text{ keV}$.

Zemlja i voda kao delovi životne sredine često zahtevaju analizu ^{226}Ra u prirodnim vodama zbog zdravstvenih problema kojima populacija može biti izložena. ^{226}Ra zbog svoje osobine da se deponuje u kostima i mokraćnoj bešici ima značajnu ulogu u ozračivanju ljudskog organizma. Kontaminacije ljudskog organizma ^{226}Ra u životnoj sredini vrši se unošenjem ovog radionuklida preko hrane i vode za piće [Konjević, Vukotić, Radovanović, 1979].

U vodi za piće radijum nema miris, boju, ni ukus. Doprinos vode ukupnom unosu je obično mali ako dovod vode za piće potiče iz površinskih voda [UNSCEAR 2000]. Međutim, može se povećati ili čak biti izuzetno velika ako voda za piće potiče iz izvora podzemne vode gde je u kontaktu sa mineralima bogatim uranijumom, kao što su graniti ili fosfati. Radijum dospeva u podzemne vode iz stena u kojima se nalazi ovaj element. Podzemna voda, dok teče kroz pukotine stenovitih slojeva, rastvara minerale. Ukoliko stene sadrže značajnu količinu radijuma, a voda se kreće dovoljno sporo, kupiće veće količine radijuma. Sa povećanjem dubine izvorišta, koncentracija ^{226}Ra u vodi raste. Radijum se u prirodi nalazi i kao posledica određenih ljudskih aktivnosti kao što su nanošenje vode, tokom oluja, prisutne zbog rudarskih iskopavanja, ispuštanja industrijskog i medicinskog otpada, detonacije nuklearnog oružja ili slučajno ispuštanje iz nuklearnih elektrana. Radijum se zbog ovoga može naći i u nekim privatnim i javnim bunarima. Zabeležene su koncentracije ^{226}Ra iznad 40 Bq/l u pijaci vodi [UNSCEAR 2000]. Neposredni zdravstveni rizici od vode za piće koji sadrže niske nivoje radioaktivnosti su mali, ali ukoliko se ovakva voda konzumira tokom života, zdravstveni rizici su povećani. Ako se prekorače zakonske granice koje su regulativama preporučeni, o tome treba blagovremeno obavestiti javnost o potencijalnom riziku prilikom konzumiranja takve vode. Granična vrednost ^{226}Ra u vodi iznosi $0,5 \text{ Bq/l}$, dok je u analitičkoj metodi merenja ^{226}Ra potrebno da se dosegne limit detekcije od $0,04 \text{ Bq/l}$ [2013/51/EURATOM]. Svetska zdravstvena organizacija postavlja graničnu vrednost za koncentraciju ^{226}Ra u vodi na 1 Bq/l [WHO, 2017], dok je prema zakonskoj regulativi u Srbiji izvedena koncentracija (na osnovu doze $0,1 \text{ mSv}$) od $0,5 \text{ Bq/l}$ [Službeni glasnik RS 36/2018].

Najčešće metode merenja radijuma zasnivaju se na tečnoj scintilacionoj spektroskopiji, radonskoj emanaciji ili α - ili γ -spektrometriji, dok se metode hemijskog odvajanja zasnivaju na taloženju, katjonskoj razmeni, ekstrakciji, adsorpciji ili na kombinaciji ovih tehnika.



Slika 3.2. Šema raspada ^{226}Ra

LSC tehnika, razdvajanjem α/β zračenja, je najpopularnija tehnika za određivanje aktivnosti ^{226}Ra u vodi. To je zbog visoke efikasnosti detekcije, jednostavne pripreme uzorka i automatskog brojanja uzorka. Tipične granice detekcije su između $0,3$ i $1,4 \text{ mBq}$ za brojanje od 6 sati [Hou i Roos, 2008]. U većini metoda za merenje ^{226}Ra u vodi, određuje se indirektno kroz ^{222}Rn i njegove kratkoživeće potomke ili zajedno sa njima. Ove metode su pogodne za praćenje ^{226}Ra u pijacim i mineralnim vodama, jer su granice detekcije ($5 - 60 \text{ mBq/L}$) dostignute LS spektrometrima sa niskim *background*-om znatno ispod ograničenja postavljenih u propisima.

dostignute LS spektrometrima sa niskim *background*-om znatno ispod ograničenja postavljenih u propisima.

Metode emanacije mogu biti najbolji izbor kada su potrebne niske granice detekcije ($0,02 - 0,002 \text{ Bq/l}$). Metoda emanacije omogućava određivanje aktivnosti ^{226}Ra iz prekoncentrisanog uzorka postavljanjem uzorka na stranu otprilike 3 nedelje i omogućavajući rast radona iz ^{226}Ra . Analiza uzoraka metodom emanacije je jednostavna i rezultati se mogu dobiti mnogo brže nego α -spektrometrijom.

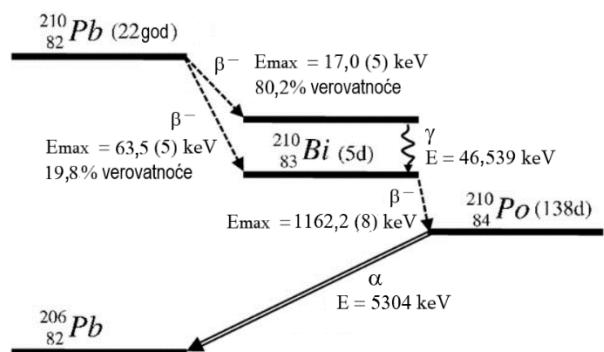
Indirektno, ^{226}Ra se određuje preko potomaka sa kojima je uspostavljena sekularna radioaktivna ravnoteža: ^{214}Bi i ^{214}Pb . Šema raspada ^{226}Ra data je na slici 3.2.: Kako je period poluraspada ovih radionuklida veoma kratak, oni će kroz nekoliko minuta biti u ravnoteži sa ^{222}Rn pa tako možemo smatrati da su i oni u ravnoteži sa ^{226}Ra onog trenutka kada to bude i ^{222}Rn . ^{222}Rn ima period poluraspada od oko 3,8 dana. Da bi nastupila sekularna radioaktivna ravnoteža potrebno je da protekne oko 6-7 perioda poluraspada potomka što je u ovom slučaju negde oko 30 dana. Određivanje radijuma iz potomaka ima dosta svojih prednosti: velike su verovatnoće za emisiju, nema potrebe da se rade korekcije na samoapsorpciju, nisu neophodni specijalni detektori (mogu se koristiti konvencionalni HPGe poluprovodnički detektori). Mogu se javiti ozbiljni problemi oko True koincidencija posebno kod ^{214}Bi . Mogu se javiti fluktuacije *background*-a usled sadržaja indoor radona.

Poređenja između metoda analiza pokazuju da je α -spektrometrija najbrža i najosetljivija radiometrijska metoda, zbog niskog *background*-a. Granice detekcije ^{226}Ra i ^{228}Ra u uzorcima iz sredine su između 0,1 i 0,5 mBq/l i 0,2 i 0,3 mBq/l, odnosno 0,1 i 1 Bq/l i 0,1 i 0,3 Bq/l, γ -spektrometrijom, respektivno. Glavna prednost γ -spektrometrijske metode je ta što se ^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra mogu odrediti istovremeno.

Kod metoda hemijskog razdvajanja većina problema povezana je sa prisustvom gasovitog ^{222}Rn i njegovih potomaka, koji su hemijski različiti elementi. ^{222}Rn se lako može izgubiti tokom vađenja; njegovi potomci se mogu ponašati različito tokom obrade i merenja uzorka zavisno od hemijskih uslova. Stoga bi trebalo pratiti različite faze analize, uključujući procenu efikasnosti vadenja i detekcije, koje su često pretpostavlja da su konstantne ili blizu 100%.

3.2 Olov ^{210}Pb

Zemljina kora sadrži ^{222}Rn koji je u gasovitom stanju i dospeva kroz pukotine do akvifera, gde se mogu rastvoriti njegovi dugoživeći potomci ^{210}Pb ($T_{1/2} = 22,2$ god), ^{210}Bi ($T_{1/2} = 5,01$ dana) i ^{210}Po ($T_{1/2} = 138,4$ dana).



Slika 3.3. Šema raspada ^{210}Pb

Šema raspadanja ^{210}Pb prikazana je na slici 3.3. Beta emiter ^{210}Pb se raspada kroz dve grane, $E_{\beta max}=17,0$ keV i $E_{\beta max}=63,5$ keV sa verovatnoćama 80,2% i 19,8%, respektivno. Beta raspad niže energije prati 46,539 keV gama prelaz ($P_{\gamma} = 4,05\%$) što uglavnom dovodi do emisije konverzionalnih elektrona. Potomak ^{210}Pb je visokoenergetski beta emiter ^{210}Bi ($E_{\beta max} = 1162,2$ keV)). ^{210}Bi se raspada na α -emiter ^{210}Po ($E_{\alpha}=5,3$ MeV).

^{210}Pb može se koncentrisati u stenama tokom magmatskih i sedimentnih procesa. Kao rezultat interakcije između stena i voda ^{210}Pb se može naći u povišenim koncentracijama u podzemnim i površinskim vodama iz kojih se vrši snabdevanje stanovništva pijaćom vodom. Merenja sadržaja radionuklida ^{210}Pb (kao i njegovog potomka ^{210}Po i ^{210}Bi) u vodi sve češće se sprovode radi procene radiološke bezbednosti i rizika po zdravlje stanovništva, u istraživanjima geohronologije i dinamike rečnih i morskih sistema. ^{210}Pb i njegovi potomci koriste se za proučavanje hronologije sedimenata, praćenje aerosolnog transporta i atmosferskih procesa, kao i određivanje stope erozije tla. ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po koriste se za procenu brzine kojom se reaktivni elementi uklanjuju iz morske vode apsorpcijom, za određivanje vremena zadržavanja olova, drugih zagađivača i materijala u okeanima, itd.

Procenjeno je da 8% radijacione doze koju primi stanovništvo od strane prirodnih radionuklida potiče od ^{210}Pb i ^{210}Po [UNSCEAR, 2008]. Oko 79% ukupne doze primljene ingestijom radionuklida koji su pripadnici uranijumovog i torijumovog niza je izazvano ingestijom ^{210}Pb i ^{210}Po [UNSCEAR, 2008]. ^{210}Pb spada u najotrovnije radionuklide jer ima relativno dug period poluraspada u poređenju sa procesima u životnoj sredini, hemijsku sličnost sa alkalnim elementima, kao i visoku energiju raspada potomaka. ^{210}Pb se nakuplja u kostima, a ^{210}Po uglavnom u mekim tkivima. Najveći unos ^{210}Pb i ^{210}Po je iz hrane koju jedemo, osim pušača čiji se unos može značajno povećati udisanjem, jer postoje u duvanu [UNSCEAR 2000]. Neke dijete bogate određenim namirnicama mogu znatno povećati normalan unos ^{210}Po . Voda za piće obično predstavlja mali doprinos normalnom unosu ^{210}Pb i ^{210}Po , međutim, to može biti značajno za neke grupe stanovništva koje konzumiraju podzemnu vodu, naročito iz bunara ili mineralne vode čija je koncentracija veoma promenljiva, čak do 21 Bq/l . Prirodni izvori ^{210}Pb i ^{210}Po značajniji su u odnosu na izvore koje je stvorio čovek, npr. iz erupcije vulkana.

Visoke aktivnosti ^{210}Pb u vodama izazvane su čovekovim uticajem na životnu sredinu, mogu se pronaći u uzorcima sakupljenim u blizini rudnih nalazišta ili u industrijskom otpadu (otpadu nakon upotrebe fosfatnih stena, proizvodnje fosforne kiseline, topljenja uranovih ruda, proizvodnje energije iz uglja i geotermalne energije ili eksploatacije nafte i gasa) [Cook et al., 2018; Johansson, 2008]. Preradom fosfata uglavnom se oslobađa ^{210}Pb u vodenim tokovima, dok se značajna disperzija ^{210}Pb u atmosferi dešava u toku termalnih procesa prilikom produkcije fosfora, gvožđa i čelika. Monitoring voda obavezan je u okolini industrijskih postrojenja, pošto

se u procesima iskopavanja i prerade ruda životna sredina i vodeni sistemi mogu kontaminirati radionuklidima koji su članovi ^{238}U i ^{232}Th niza.

Prosečna ekvivalentna doza koju stanovništvo primi ingestijom $^{210}Pb/^{210}Po$ je procenjena na oko $0,12 \text{ mSv}$ godišnje [UNSCEAR, 2008]. Koncentracije aktivnosti ^{210}Pb u morskim vodama su u opsegu $0,75\text{--}3 \text{ mBq/l}$, u kišnicama od 9 ± 1 do $198 \pm 6 \text{ mBq/l}$, u flaširanim vodama unutar opsega $0,6\text{--}13,2 \text{ mBq/l}$, dok je u vodama u privatnim bunarima u okviru $11\text{--}40 \text{ mBq/l}$. Radioizotop ^{210}Pb uključen je u evropsku direktivu za pijaču vodu koja postavlja ograničenja za dobijene koncentracije aktivnosti i zahteva da se postignu određena ograničenja detekcije. Granična koncentracija sadržaja ^{210}Pb u pijaćoj vodi je postavljena na 200 mBq/l , dok se od usvojene analitičke metode zahteva detekcioni limit od najmanje 20 mBq/l . Svetska zdravstvena organizacija je postavila preporučeni maksimalni nivo ^{210}Pb u pijaćoj vodi na 100 mBq/l [WHO, 2017]. Izvedena koncentracija ^{210}Pb u pijaćoj vodi (dobijena na osnovu doze $0,1 \text{ mSv}$ za odraslu osobu koja konzumira 2 l dnevno vode) postavljena je na $0,2 \text{ Bq/l}$ [Službeni glasnik RS 36/2018].

Budući da su ^{210}Pb koncentracije aktivnosti veoma niske u prirodi, a prema šemii raspada ^{210}Pb sadrži slabe gama prelaze (4,05%) i niske energije emitovane u beta raspadima, potrebne su vrlo osetljive metode kojima se može tačno i precizno odrediti sadržaj ^{210}Pb . Tradicionalne metode analize ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{210}Po su zasnovane na tri tehnike merenja: direktno brojanje γ -spektrometrijom, α -spektrometrijom i merenje β zračenja pomoću tečne scintilacione spektrometrije (LS) ili proporcionalnog gasnog (GPC) brojača.

Direktno merenje ^{210}Pb je prilično izazovno preko brojanja beta čestica, gama spektrometrije i tečnog scintilacionog detektora (LSC), usled niske efikasnosti detekcije niskoenergetskih beta- i gama zraka ^{210}Pb i interferencije usled brzog porasta njegovih potomaka - nuklida ^{210}Bi , respektivno. ^{210}Pb se može direktno meriti gama-spektrometrijom, detekcijom $46,539 \text{ keV}$ fotona emitovanih intenzitetom od 4,05% (mala verovatnoća prelaza) pomoću gama detektora N-tipa HPGe sa berilijumom ili ugljenikom. Granice detekcije dostignute gama spektrometrijom u $0,5 \text{ l}$ uzorka vode reda veličine 100 mBq/l relativno su visoke i nisu pogodne za primene u ekologiji. Ostali nedostaci su velika zapremina uzorka koja je potrebna za analizu i visoka samo-apsorpcija mekih gama zraka u uzorku i detektoru, u zavisnosti od količine uzorka, sastava, gustine i udaljenosti od detektora. Merenje može biti veoma dugo, posebno pri malim aktivnostima (do nekoliko dana po uzorku). Metoda je izvodljiva, ali merne nesigurnosti mogu biti visoke. Tipični uzorci su treset, zemlja i sedimenti i čestice atmosferskog aerosola, koje su prikupljene pomoću uzorka vazduha velikih količina. Detekciona granica je 440 mBq/uzorak za 1000 min merenja [Ebaid i Khater, 2006].

Indirektno merenje ^{210}Pb može dati nekoliko puta do dva reda veličine nižu granicu detekcije od gama spektroskopije. Indirektno merenje ^{210}Pb može se vršiti detekcijom njegovih

potomaka, ^{210}Bi i ^{210}Po , pa je potrebno omogućiti dovoljan period za ravnotežu između ^{210}Pb i ciljanog potomka. Potomak ^{210}Po moguće je izmeriti alfa spektrometrijom, dok se ^{210}Bi detektuje na proporcionalnim brojačima ili na tečnom scintilacionom brojaču (standardnom LSC tehnikom u kojoj se uzorci mešaju sa scintilacionim koktelima, ili putem detekcije Čerenkovljevog zračenja u uzorcima bez mešanja sa scintilatorom). Sva indirektna merenja zahtevaju da se u uzorcima izvrši prekoncentracija olova ^{210}Pb , hemijska separacija i skladištenje uzorka tokom adekvatnog perioda radi postizanja radioaktivne ravnoteže između ^{210}Pb i njegovog potomka.

Merenju prethodi hemijsko razdvajanje u uzorcima kako bi se dostigle niske granice detekcije. Konvencionalne metode separacije ^{210}Pb , uključuju anjonsku razmenu smole, metod istovremenog taloženja sulfata ili ekstrakcionu hromatografiju upotrebom smole Sr-Spec i uglavnom sve pomenute metode zahtevaju skupu opremu i kompleksnu proceduru pripreme uzoraka. Odvajanje ^{210}Pb istovremenim taloženjem sa $Ba(Ra, Pb)SO_4$ je metoda koja može izotope radijuma i ^{210}Pb da odvoji istovremeno iz podzemnih voda, tla i sedimenata. Nakon prekoncentracije i separacije, ove metode se svode na taloženje ^{210}Po na srebrnoj foliji i određivanje njegove aktivnosti alfa spektrometrijom, ili odvajanje ^{210}Bi od ^{210}Pb i određivanje njegove aktivnosti putem tečnog scintilacionog brojača (LSC) ili gasnog proporcionalnog brojanje [Grahek i dr., 2006]. Posle dva spontana taloženja ^{210}Po na srebrnoj foliji, određivanje njegove aktivnosti može se izvršiti alfa spektrometrijom. Nakon prvog taloženja ^{210}Po , rastvor uzoraka se čuva nekoliko meseci da se omogući dovoljan porast ^{210}Po pre nego što se izvrši drugo taloženje novostvorenog ^{210}Po iz ^{210}Pb . Uglavnom, Ag, Ni i Cu koriste se kao materijali za spontano taloženje. Granice detekcije ovom metodom su vrlo niske, $0,1 - 0,3 \text{ mBq/l}$.

^{210}Pb se raspada na visokoenergetski beta emiter ^{210}Bi čiji elektroni mogu proizvesti Čerenkovljevo zračenje u vodi, jer su im energije iznad praga koji iznosi 263 keV, dok većina elektrona emitovanih iz ^{210}Pb ni ne može produkovati Čerenkovljevo zračenje, tako da nema interferencije u spektru koji nastaje isključivo od raspada ^{210}Bi . ^{210}Pb može biti detektovan preko Čerenkovljevog zračenja potomka ^{210}Bi nakon približno 40 dana, što je neophodan period za uspostavljanje radioaktivne ravnoteže između ^{210}Pb i ^{210}Bi u uzorku. Merenje Čerenkovljevog zračenja deluje kao prirodna diskriminacija alfa čestica i niskoenergetskih beta čestica, što znači da prisustvo radionuklida – niskoenergetskih beta emitera i alfa emitera, kao što su ^{210}Po i ^{210}Pb , ne bi ometalo merenje ^{210}Bi . Dakle, nema potrebe za separacijom ^{210}Pb i ^{210}Bi , ukoliko se obezbedi period nastanka radioaktivne ravnoteže među ovim radionuklidima. Prednosti detekcije Čerenkovljevog zračenja je u jednostavnoj pripremi i što na proces Čerenkovljeve emisije ne utiče hemijsko prigušenje, ali ima nižu efikasnost detekcije - oko 15% [Wang et al., 2018]. Merenje koncentracije ^{210}Pb brojanjem Čerenkovljevog zračenja u LS brojaču Quantulus 1220 u uzorcima vode bez njihove prethodne hemijske obrade ima prednosti kao što su - jednostavnost i niska cena, pored skladištenja analiziranih uzoraka pogodnih za

okolinu. Potvrđen je porast efikasnosti brojanjem Čerenkovljevog zračenja sa 17% na 75% upotrebom natrijum salicilata kao *wavelength shifter*-a [Stojković et al., 2020].

Što se tiče LSC-a, budući da složena šema raspadanja ^{210}Pb uključuje niskoenergetske beta čestice od ^{210}Pb , visokoenergetske beta čestice od ^{210}Bi i alfa čestice od ^{210}Po , potrebno je pravilno izvršiti kalibraciju detektora [Villa et al., 2007]. Neki LS brojači, na primer Quantulus 1220TM, omogućavaju istovremeno detekciju alfa/beta i njihovo kasnije odvajanje koje nije 100% efikasno, pa alfa interferencije u beta spektru i obrnuto moraju biti procenjene i minimizirane. Nedostatak LSC-metode je *quench* koji treba na odgovarajući način ispraviti pomoću prethodno utvrđenih kriva prigušenja. U poređenju sa alfa spektrometrijskom metodom, LSC može značajno da smanji vreme potrebno za hemijsko razdvajanje i pruži brže analize. Granice detekcije pomoću LSC obično su nekoliko puta veće od alfa spektrometrije, ali su i dalje za dva reda manje od granica za gama spektrometriju.

Induktivno spregnuta plazma sa masenom spektrometrijom (ICP-MS) koja sledi tri karakteristične metode obrade uzorka (taloženje, ekstrakcionu hromatografiju, derivatizacija) dovodi do uspostavljanja ^{210}Pb od 63–73% i granice detekcije od oko 90 mBq/l . Prednosti su nebitna geometrija uzorka i brzo vreme analize (u roku od jednog minuta), međutim, prisustvo izobarnih i mogućih molekularnih interferencija može značajno uticati na merenje ^{210}Pb i prekoncentracija uzorka je neophodna da bi se postigle jedva prihvatljive granice detekcije.

4 ČERENKOVLJEVO ZRAČENJE

Naelektrisane čestice, kada poseduju dovoljno energije, mogu putovati kroz prozračnu sredinu (gas, tečnost ili čvrsto stanje) brzinom većom od fazne brzine svetlosti (brzine svetlosti u toj sredini). Ova pojava, poznata kao efekat Čerenkova, izaziva emisiju fotona svetlosti koja se nazivaju Čerenkovljevi fotonii ili Čerenkovljevo zračenje. Čerenkovljevo zračenje predstavlja kontinualni spektar talasnih dužina u UV i vidljivom području sa maksimumom na 420 nm. Emisija fotona rezultat je koherentnog poremećaja susednih molekula u materiji uzrokovanih nanelektrisanom česticom koja se kreće, koja mora posedovati određenu energiju – energiju praga.

Ova pojava ima praktične primene uključujući:

- ✓ merenje i otkrivanje radionuklida koji emituju relativno visokoenergetske beta čestice
- ✓ merenje gama zračenja detekcijom fotona proizvedenih iz Komptonovih elektrona
- ✓ identifikacija subatomskih čestica.

Čerenkovljevo zračenje je otkrio Pavel A. Čerenkov radeći na doktorskoj disertaciji pod mentorstvom Sergeja I. Vavilova. Uočili su da visokoenergetsko gama zračenje izaziva proizvodnju slabe plave svetlosti iz rastvora uranijumovih soli, a smatrali su da bi to moglo biti posledica pojave luminiscencije. U okviru istraživanja Vavilov je razvio vizuelnu metodu za merenje intenziteta slabe svetlosti vrlo blizu pragu ljudskog vida. Da bi posmatrao i merio intenzitet ovog slabog svetla, Čerenkov je morao da prilagodi oči ostajući u mračnoj sobi sat ili više pre nego što je obavio merenja. Čerenkov je otkrio da se slaba svetlost ne emituje samo iz uranijumove soli u rastvoru sumporne kiseline kada je ozračena jakim gama zracima, već i da ima pozadinski sjaj iz samog rastvarača, odnosno kada je ozračena sumporna kiselina, bez uranijumovog rastvora. Čerenkov je utvrdio da 16 različitih čistih rastvarača proizvodi približno isti intenzitet plave svetlosti kada su ozračena gama zračenjem. Različiti pokušaji prigušivanja efekta bili su neuspešni, što je pokazalo da fenomen nije fluorescencija. U svom radu Vavilov (1934) je dao preliminarnu teoriju o poreklu zračenja. Zaključio je da tajanstvenu svetlost proizvode Komptonovi elektroni; međutim, bila je još nepoznatog porekla. Tek nekoliko godina kasnije (1935-1938) utvrđeno je da je novo zračenje proizvedeno nanelektrisanim česticama kada su imale dovoljno energije da putuju brzinom većom od brzine svetlosti u providnoj sredini. Nova radijacija je ubrzo postala poznata kao „Vavilov-Čerenkovo zračenje“.

Iz Ajnštajnovе teorije relativnosti bilo je poznato da materija ne može da putuje većom brzinom od brzine svetlosti u vakuumu ($c = 2,99 \cdot 10^8 \text{ m/s}$); međutim, elementarno nanelektrisana čestica sa dovoljno energije mogla bi da putuje brzinom većom od brzine svetlosti u nekoj materijalnoj sredini. Nanelektrisana čestica prolazeći kroz elektronske oblake prozračne sredine stvorila bi elektromagnetni udarni talas analogan onom kod „zvučnog udara“ koji je stvorio mlazni avion ili projektil koji putuje atmosferom brzinom prelazeći zvuk.

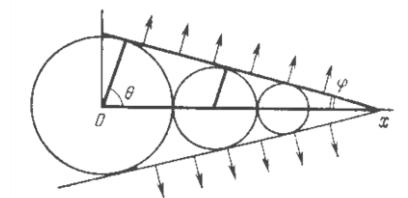
Kada nanelektrisana čestica prolazi kroz neku sredinu, ona svojim električnim poljem deluje na orbitalne elektrone i stvara kratkotrajne dipole. Kada čestica prodje, dolazi do depolarizacije prilikom čega se emituje elektromagnetno zračenje. Ako je brzina čestice manja od granične, prostorna raspodela polarizacije oko nje je potpuno simetrična, pa se emitovano zračenje poništava. Ukoliko je brzina čestice dovoljno velika, električno polje uspeva da polarizuje atome koji se nalaze iza, i to dovodi do asimetrične polarizacije. U ovom slučaju neće se svo elektromagnetno zračenje poništiti, već će doći do remisije nekog rezultujućeg elektromagnetnog zračenja.

Emisija ovog zračenja se vrši na račun kinetičke energije nanelektrisane čestice, što znači da ona biva manja za iznos ukupne energije emitovanog Čerenkovljevog zračenja. Da bi došlo do emisije Čerenkovljevog zračenja nanelektrisana čestica mora da ima veću brzinu od fazne brzine svetlosti u toj sredini. Fazna brzina svetlosti, ili brzina svetlosti u nekoj sredini dobija se kada se brzina svetlosti u vakuumu (c) podeli sa indeksom prelamanja svetlosti u toj sredini (n):

$$c' = \frac{c}{n}$$

Indeks prelamanja, n , je po definiciji odnos brzine svetlosti u vakuumu i njegove brzine u određenom medijumu, a vrednost n će varirati od jednog medijuma do drugog.

Rezultujuće zračenje emitovano nakon depolarizacije asimetrično polarizovanih atoma se prostire samo pod određenim uglom u odnosu na pravac kretanja nanelektrisane čestice i stvara talasni front iza čestice (slika 4.1).



Slika 4.1. Talasni front Čerenkovljevog zračenja

Neka od jedinstvenih svojstava zračenja koje je otkrio Čerenkov:

- zračenje je proizvedeno nanelektrisanim česticama,
- intenzitet zračenja je funkcija energije čestica i svojstava rastvora (tj. njegov indeks prelamanja),
- svetlost je polarizovana, a emisija svetlosti je asimetrična, to jest, emituje se samo u pravcu kretanja brzih elektrona ili beta čestica,
- zračenje je emitovano pod određenim uglovima u smeru kretanja nanelektrisanih čestica, a ugao emisije bio je funkcija brzine čestica (tj. energije čestica) i indeksa prelamanja sredine.

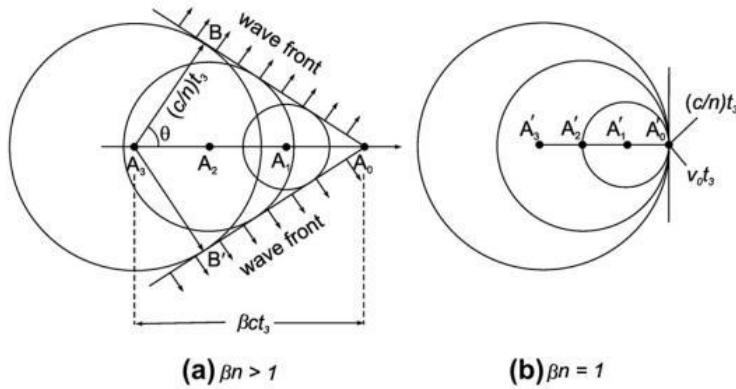
Razmotrićemo elektron koji se kreće sa konstantnom brzinom v duž ose kroz sredinu čiji je indeks prelamanja n . Polje elektrona može se smatrati rezultatom superpozicije sfernih talasa retardovanog potencijala, koje neprekidno emituju pokretni elektroni i šire se brzinom c/n . Tako dobijamo da će zračenje biti emitovano pod uglom θ :

$$\cos\theta = \frac{1}{\beta n}$$

gde je $\beta = v/c$, relativna fazna brzina čestice ili brzina čestice u medijumu podeljena sa brzinom svetlosti u vakuumu. Interferencija talasa će sprečiti zračenje u bilo kom drugom pravcu. Sada se uslov [emisije zračenja] može ispuniti samo ako

$$\beta n > 1$$

to jest, samo u slučaju brzih elektrona u medijumu, čiji je indeks prelamanja n značajno veći od 1. Izraz "brzi elektroni" odnosi se na elektrone takve energije da oni putuju brzinom većom od brzine svetlosti u određenom medijumu.



Slika 4.2. Hajgensova konstrukcija sfernih talasa retardovanog potencijala produkovanih prolaskom nanelektrisane čestice u nekoj sredini od tačke A_3 do A_0 brzinama: (a) $\beta n > 1$; (b) $\beta n = 1$

Na slici 4.2. a) vidi se da je svaka tačka trajektorije elektrona izvor uzastopno emitovanih sfernih talasa, koji je u trenucima $t = -t_3$, $t = -t_2$ i $t = -t_1$ stigao do tačaka A_3 , A_2 i A_1 , respektivno, a u momentu posmatranja $t = 0$ nalazi se u tački A_0 . Kako se sfemi talasi prostiru faznom brzinom svetlosti u toj sredini, njihovi radijusi u tačkama A_3 , A_2 , A_1 i A_0 su $(\frac{c}{n})t_3$, $(\frac{c}{n})t_2$, $(\frac{c}{n})t_1$ i 0, respektivno. Razmatranjem slike 4.2 može se odrediti prag brzine elektrona da bi došlo do emisije Čerenkovljevog zračenja. Ukoliko se brzina smanjuje, skraćuju se rastojanja među tačkama A_i . Pri manjim brzinama jedna sfera nalazi se potpuno unutar druge i one ne formiraju obvojnicu. Prag brzine, $\beta n = 1$, je slučaj kada tačka A zauzima poziciju A'_0 na površini sfere, slika 4.2.b), i sfere imaju jedino zajedničku tangentu u tački A'_0 . Tada je $(\frac{c}{n})t_3 = v_0 t_3$, i konus sfernih talasa je kompresovan u ravan normalnu na osu kretanja u tački A'_0 . Obvojnica sfernih talasa u $v > c'$ slučaju je konus sa vrhom u tački A_0 i generatrisama A_0B i A_0B' u ravni crteža. Talasni front obrazuje sa pravcem kretanja elektrona ugao θ , a ukoliko izračunamo put talasnog fronta i pređeni put elektrona dobija se uslov:

$$\cos\theta = \frac{AB}{A_3 A_0} = \frac{\left(\frac{c}{n}\right) t_3}{\beta c t_3} = \frac{1}{\beta n}$$

gde je $\beta = v/c$, relativna fazna brzina kretanja nanelektrisane čestice, tj. elektrona, i predstavlja odnos brzine čestice i brzine svetlosti u vakuumu. 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.

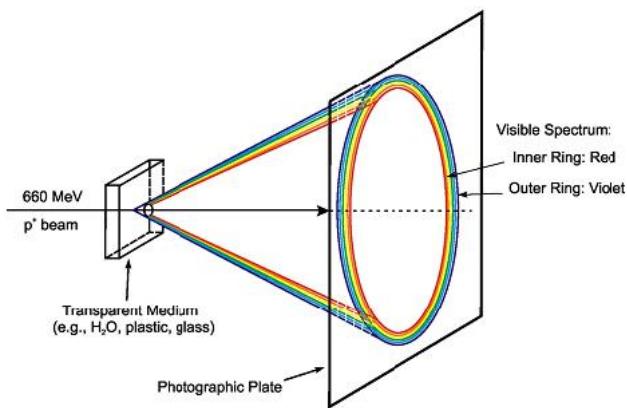
Ugao emisije je funkcija fazne brzine elektrona (β) i indeksa prelamanja (n) sredine u kojoj se taj elektron kreće. Ako je elektronu dodeljena maksimalna brzina, gde β teži jedinici, biće maksimalan ugao emisije θ Čerenkovljevih fotona i funkcija indeksa prelamanja sredine ili $\cos\theta_{max} = \frac{1}{n}$ kada je $\beta = 1$. Na primer, za elektron koji se kreće u vodi ($n = 1,333$), maksimalni ugao emisije Čerenkovljevih fotona biće:

$$\theta_{max} = \cos^{-1} \frac{1}{1,333} = 41,4^\circ$$

U drugoj sredini kao što je benzen ($n = 1,550$), maksimalni ugao emisije Čerenkovljevih fotona bio bi $48,2^\circ$. Tako se Čerenkovljevi fotoni emituju kao konus pod različitim uglovima između nule i maksimalne vrednosti u zavisnosti od brzine čestice i indeksa prelamanja sredine u kojoj čestica putuje.

Relativna fazna brzina elektrona β zavisi od njegove kinetičke energije E prema izrazu:

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\frac{E}{m_0 c^2} + 1}\right)^2}, \text{ u kom figuriše energija mirovanja elektrona, } m_0 c^2 = 511 \text{ keV.}$$



Slika 4.3. Dijagram eksperimentalne postavke za dobijanje fotografija preseka konusa u fotografskoj ploči postavljenoj normalno na putanju protona brzih (600 MeV)

Ako stavimo fotografsku ploču normalno na snop brzih čestica (slika 4.3), dobićemo, pored slike traga snopa, i fotografiju zračenja u obliku prstena. Spektar zračenja je kontinualan.

Budući da indeks prelamanja zavisi od frekvencije, to znači da se svetlost različitih talasnih dužina širi pod uglovima koji se, čak i sa strogo stalnom brzinom čestica, pomalo razlikuju jedan od drugog. Tako je zračenje razdvojeno kao u spektralnoj analizi, pri čemu spektralna crvena leži u unutrašnjem delu konusa dok je ljubičasta na spoljašnjoj strani.

Fazna brzina čestica, β , je kritični faktor u proizvodnji Čerenkovljevih fotona u sredini datog indeksa prelamanja, n , to jest, Čerenkovljevo zračenje će se pojaviti samo kad je $\beta > 1/n$. Shodno tome, energija čestica, od koje zavisi fazna brzina čestica, je takođe kritični faktor. Dakle, postoji minimalna ili energija praga koju nanelektrisana čestica mora dostići tokom putovanja u sredini datog indeksa prelamanja, pre nego što će se proizvesti Čerenkovljeve fotone. Ta energija praga je određena jednačinom

$$E_{prag} = m_0 c^2 \left[\left(1 - \frac{1}{n^2} \right)^{-1/2} - 1 \right]$$

gde je m_0 masa mirovanja čestice i c je brzina svetlosti u vakuumu ($2,99 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$). Prema tome, energija praga za proizvodnju Čerenkovljevih fotona će se razlikovati u zavisnosti od mase mirovanja čestice i indeksa prelamanja sredine. Energetski prag je niži što su nanelektrisane čestice koje produkuju Čerenkovljevo zračenje lakše, i što je indeks prelamanja sredine viši, zbog čega bi efikasnost detekcije u tom slučaju rasla.

Gornja jednačina može se koristiti za određivanje energije praga za proizvodnju Čerenkovljevih fotona beta česticama (tj. elektronima) u vodi uzimanjem mase mirovanja elektrona ($m_e = 9,10938 \cdot 10^{-28} \text{ g}$) i indeksa prelamanja vode ($n = 1,333$) koja daje:

$$\begin{aligned} E_{prag} &= (9,10938 \cdot 10^{-28} \text{ g}) (2,99792 \cdot 10^{10} \text{ cm/sec})^2 \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{(1,333)^2}}} - 1 \right] \\ &= 8,18707 \cdot 10^{-7} \text{ ergs} \left[\frac{1}{\sqrt{0,43721}} - 1 \right] = \left(\frac{8,18707 \cdot 10^{-7} \text{ ergs}}{1,602 \cdot 10^{-12} \text{ ergs/eV}} \right) \left[\frac{1}{0,66121} - 1 \right] \\ &= (0,5110 \cdot 10^6 \text{ eV})(0,51237) = 0,262 \text{ MeV} \end{aligned}$$

Dakle, beta čestica mora da poseduje najmanje $0,262 \text{ MeV}$ energije za proizvodnju Čerenkovljevih fotona u vodi.

Kretanjem elektrona u nekoj sredini menja se njegova brzina, i veličina β varira u različitim segmentima pređenog puta. Ako pretpostavimo da je u nekom relativno malom delu ispitivanog spektra n konstanta, ukupna energija koju izrači elektron putem Čerenkovljevog zračenja biće:

$$W = \frac{e^2}{c^2} \int \omega d\omega \int_{\beta n > 1} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) dl$$

gde je l – dužina pređenog puta zavisna od β , ω – frekvencija Čerenkovljevog zračenja.

Intenzitet, tj. ukupan broj fotona emitovanih od strane elektrona inicijalne energije E u spektralnom regionu ograničenom talasnim dužinama od λ_1 do λ_2 , izražava se prema:

$$N_E = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \int_{\beta=\beta_{max}}^{\beta=\frac{1}{n}} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) dl$$

gde je $\alpha \sim \frac{1}{137}$, konstanta fine strukture.

Relativna fazna brzina elektrona duž puta l opada od inicijalne, β_{max} , do praga brzine $\beta_{prag} = 1/n$ potrebnog za emisiju Čerenkovljevog zračenja. Na osnovu računa procenjuje se da elektron energije 500 keV , krećući se u vodi ($n = 1,333$) generiše 10 fotona duž puta od $0,1 \text{ cm}$, koji se nalaze u oblasti vidljivog spektra od $\lambda_1 = 400 \text{ nm}$ do $\lambda_2 = 600 \text{ nm}$. Domet elektrona od 500 keV je $0,2 \text{ cm}$, pa bi jedan takav elektron generisao ukupno 20 fotona u vodi.

Mehanizam emisije Čerenkovljevih fotona ne podrazumeva hemijsku fluorescenciju, pa samim tim ni relativno dugo vreme fluorescentnih deekscitacija. Vreme trajanja Čerenkovljevog fotonskog bleska generisano od strane elektrona energije 1 MeV u vodi procenjeno je da iznosi $0,326 \cdot 10^{-12} \text{ s}$ (ukoliko je svetlosni impuls detektovan na rastojanju 1 cm paralelno putanji čestice u intervalu talasnih dužina $300\text{-}350 \text{ nm}$).

Otkrićem Čerenkovljevog zračenja znatno je povećan broj mogućnosti za detekciju relativističkih čestica. Poznavanje intenziteta emitovanih fotona od posebnog je interesa u slučaju merenja Čerenkovljevog zračenja radi identifikacije i analize radionuklida. Za detekciju potrebno je samo detektovati emitovanu svetlost što ne zahteva komlikovan metod, pa je na bazi ovog efekta konstruisan veliki broj različitih detektora za merenje svojstava relativističkih čestica. Razvijeni su specijalni detektori Čerenkovljevog prstena (RICH), koji se koriste za identifikaciju čestica. Takvi detektori mogu pružiti informacije o brzini čestica i razlikovati visokoenergetske relativističke čestice različite mase, poput protona ($m = 938,27 \text{ MeV}/c^2$), kaona ($m = 493,67 \text{ MeV}/c^2$), piona ($m = 139,56 \text{ MeV}/c^2$) i elektrona ($m = 0,511 \text{ MeV}/c^2$).

Detekcija Čerenkovljevih impulsa uglavnom se odvija putem PMT-a. U većini tečnih scintilacionih brojača, fotokatode se sastoje od dve fotomultiplikatorske cevi pod uglom 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. Quantulus 1220TM je izuzetno pogodan za detekciju Čerenkovljevog zračenja, uzimajući u obzir njegov sistem pasivne i aktivne zaštite koja omogućuje niskofonska merenja. Istraživanja su pokazala da je voda najadekvatniji medij pri detekciji Čerenkovljevog zračenja. Efikasnost detekcije i *background* zavise od LS brojača, protokola brojanja i tipa viala. Efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja radionuklida kao što su ^{32}P , $^{90}\text{Sr}(^{90}\text{Y})$, ^{86}Rb i ^{89}Sr u vodi je u opsegu od oko $35 - 70\%$. Glavna smetnja je quench

boje, koji se može dogoditi kada boja uzorka smanji intenzitet Čerenkovljevog fotona koji emituje mereni uzorak. Hemijsko prigušenje u Čerenkovom brojanju ne postoji, jer Čerenkovljevi fotoni nastaju fizičkim formiranjem talasnog fronta u sredini za razliku od hemijske fluorescencije, koja se javlja kod tečnog scintilacijskog fenomena. U slučaju brojanja Čerenkova, energetski prag Čerenkova (262 keV u čistoj vodi) služi kao diskriminator za elektrone niske energije, to jest, detektuju se samo elektroni energije iznad Čerenkovskog praga (tj. $E > 262 \text{ keV}$) u vodi. Samo ove raspodele energije elektrona uključene su u proračun efikasnosti detekcije. Detekcija Čerenkovljevog zračenja u vodi ne može se koristiti za analizu niskoenergetskih beta emitera. Brojanje Čerenkova je popularno kada je efikasnost detekcije odgovarajuća, zbog lakoće pripreme uzorka i malih troškova koji nastaju prilikom pripreme i odlaganja uzorka.

4.1 Parametri za detekciju Čerenkovljevog zračenja

Efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja može se optimizirati kontrolom nekoliko parametara.

Zapremina uzorka

Optimalna zapremina se može razlikovati od jednog instrumenta do drugog, pa čak i od jednog nuklida do drugog, merenog istim instrumentom. Zapremina uzorka može imati značajan uticaj na brzinu brojanja uzorka, efikasnost detekcije i na spektralni oblik visine impulsa. Zapreminski efekti su jasno uočljivi između različitih tipova bočica, poput staklenih i plastičnih bočica. Uticaj zapremine uzorka na efikasnost detekcije je veći u staklenim bočicama za merenje, veća efikasnost brojanja se primećuje kod plastičnih bočica. Pošto se Čerenkovljevi fotoni emituju pod određenim uglovima u odnosu na smer kretanja čestice, promene u zapremini mogu da utiču na uglove skretanja. Međutim, plastične bočice raspršuju zračenje, smanjujući usmerivačka svojstva, čime se uticaj zapremine uzorka na efikasnost detekcije dodatno smanjuje. Takođe, plastika generalno ima veći indeks prelamanja od stakla, što bi snizilo prag energije za proizvodnju Čerenkovljevih fotona beta česticama koje putuju kroz zidove bočice. Da bi se zadržala efikasnost detekcije, potrebno je da se optimalna količina brojanja eksperimentalno odredi za određeni instrument, tip bočice i nuklid i da se ta količina koristi za svaki uzorak.

Bočice za uzorke

Plastične bočice za merenje proizvode veću efikasnost brojanja Čerenkovljevih fotona u odnosu na staklene bočice. Pošto se u ultraljubičastoj regiji emituje značajan deo Čerenkovljevog zračenja, moglo bi se pretpostaviti da je poboljšana efikasnost detekcije u plastičnim bočicama posledica prenošenja UV zračenja plastikom; međutim, UV zračenje može da se apsorbuje staklenom površinom cevi fotomultiplikatora. Smatra se da povećana efikasnost detekcije Čerenkova koju daju plastične bočice za merenje delimično nastaje disperzivnim ili raspršujućim efektima plastike na usmerene Čerenkovljeve fotone. Upotreba plastičnih bočica menja usmerenu prirodu Čerenkovljevih fotona u izotropnu emisiju, što povećava efikasnost snimanja fotona u

cevima fotomultiplikatora. Fotoni emitovani iz plastičnih bočica su brojniji i imaju veće visine impulsa od onih koje emituju staklene bočice. Energetski prag za proizvodnju Čerenkovljevog zračenja elektronima (beta česticama) je funkcija indeksa prelamanja. Poboljšana efikasnost brojanja Čerenkovljevih fotona u plastičnim bočicama u odnosu na staklene je posledica i većeg indeksa prelamanja polietilenske plastike ($n = 1,50 - 1,54$) u poređenju sa borosilikatnim staklima ($n = 1,468 - 1,487$). Veći indeks prelamanja plastike daje niži prag energije beta čestica za proizvodnju Čerenkovih fotona kada beta čestice prođu kroz zidove bočice za brojanje. Pored poboljšane efikasnosti detekcije, plastične bočice za brojanje proizvode manji background od staklenih bočica. Plastične bočice daju identične krive za korekciju prigušenja bilo za mutne, bilo za bistre rastvore, za razliku od staklenih koje daju različite. Prebrojavanje Čerenkova sa vodenim uzorcima u plastičnim bočicama nudi dodatnu prednost jer se uzorci mogu čuvati u tim bočicama neograničeno. Iz navedenih osobina jasno je da polietilenske plastične bočice daju najveću efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja i najtačnije rezultate u poređenju sa bočicama za brojanje od stakla. Staklene bočice mogu dati veću efikasnost brojanja ako se koriste šifteri talasne dužine.

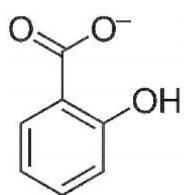
Šifteri talasnih dužina

Ultraljubičasta komponenta Čerenkovljevog zračenja koja može proći plastične bočice može se delimično apsorbovati staklenom fotomultiplikatorskom cevi. Šifteri talasne dužine obično su fluorescentne organske hemikalije koje sadrže polaromatske ugljovodonike ili heterocikle u svojoj molekularnoj strukturi, koji apsorbuju fotone i ponovo ih emituju na većim talasnim dužinama. Takođe, usmeren karakter Čerenkovljevih fotona i krajnja emisija njihovih kraćih talasnih dužina smanjuju se emisijom zračenja u svim smerovima na većim talasnim dužinama, što se efikasnije detektuje pomoću fotomultiplikatora. U većini slučajeva značajna povećanja efikasnosti detekcije Čerenkovljevog zračenja mogu se ostvariti pomoću šifterskih talasnih dužina, što bi moglo biti korisno ako uzorak nije potreban za dalje studije ili hemijsku analizu, pri čemu šifteri talasne dužine može delovati kao kontaminant. Mnoga hemijska jedinjenja su testirana kao šifteri talasne dužine. Upotreba šifterskih talasnih dužina nije primerena kada pH uzorka može značajno da varira. pH uzorka može uticati na fluorescentna svojstva molekula koji se pomera talasnom dužinom i posledično uzrokovati da se efikasnost detekcije razlikuje. Neki šifteri pokazuju hemijsko raspadanje tokom nekoliko sati. Ovo može dovesti do prigušenja boje i smanjenje efikasnosti detekcije. Ogromno povećanje efikasnosti detekcije ^{32}P sa 55,5% u čistoj vodi do 85% u visokoj koncentraciji natrijum salicilata (1 g/ml), navodno je posledica povećanja indeksa prelamanja, koji bi smanjio prag energije za proizvodnju Čerenkovljevih fotona pomoću beta čestica u vodi [L'Annunziata, 1998]. Natrijum salicilat povećava detekciju Čerenkovljevih fotona ali ga treba testirati za svaku primenu, jer je veoma osetljiv na pH i jonsku jačinu. Pod određenim uslovima može pokazati boju. Iako upotreba takvog šifterskih talasnih dužina može značajno povećati efikasnost detekcije, mora se imati na umu da proces detekcije više nije čisto fizički, pa je time moguće hemijsko prigušenje. Neki aromatični šifteri talasnih dužina i rastvarači visokog indeksa prelamanja deluju kao scintilatori.

4.2 Poboljšanje efikasnosti detekcije

Čerenkovljevi fotonii se emituju (zbog prolaska brzih elektrona kroz vodu) u širokom rasponu energija, sa znatnim delom koji leži u ultraljubičastom području. Značajan deo ovih fotona ostaje nedetektovan od strane fotomultiplikatorskih cevi unutar tečnog scintilacionog brojača.

Ako je u uzorku prisutan natrijum-salicilat (*SS - sodium salicylate*), on deluje kao šifter talasnih dužina pa cevi fotomultiplikatora detektuju više svetla i povećava se efikasnost detekcije. Šifteri talasne dužine (*WLS - wavelength shifter*) često se koriste za poboljšanje efikasnosti detekcije jer *WLS* molekuli mogu apsorbovati ultraljubičaste fotone i ponovo emitovati svetlost na većim talasnim dužinama za osetljiviju detekciju PMT-a. Natrijum-salicilat (hemijska struktura data je na slici 4.4), *WLS* sa odličnom rastvorljivošću u vodi i odgovarajućim optičkim svojstvima, intenzivno je ispitivan da bi poboljšao efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja. Može da apsorbuje svetlost u rasponu od 85–350 nm i da ponovo emituje fluorescentnu svetlost od oko 425 nm, bez znatnog preklapanja između područja pobuđenja i emisije. *SS* ima kratko vreme fluorescencije (manje od 7 ns) i krajnju kvantnu efikasnost (60% u čvrstom stanju).



Slika 4.4. Hemijska struktura natrijum-salicilata

Dodavanje 1 g natrijum salicilata u 20 ml boćice za brojanje postavlja efikasnost detekcije dovoljno visoko, što je izabранo kao optimalna masa za rutinsku analizu. U postupku dodavanja natrijum salicilata postoje određene komplikacije: uzorci uvek treba da se neutrališu na pH 6–8 rastvorom NaOH da bi se poboljšala njegova rastvorljivost u vodi koja je loša u uslovima nižeg pH. Kada se u laboratoriji vrši analiza realnih uzorka vode različitog porekla, sa različitim pH vrednostma, pH treba podesiti pojedinačno za svaki uzorak, što nije praktično za rutinsku analizu. Molarna frakcija salicilata u solima natrijuma iznosi 86%.

4.3 Mogućnosti snižavanja MDA vrednosti

Tri tehnike mogu dovesti do redukcije *MDA* vrednosti, kako bi se metoda primenjivala u sklopu monitoringa voda za piće.

Prva mogućnost jeste u produženju vremena brojanja, koje će smanjiti prag detekcije, ali takav detekcionii limit i dalje ne omogućava postizanje preporučenog nivoa internacionalnih regulativa od 0,2 Bq/l , koje se zahteva za radiološku procenu ^{210}Pb . Producenje vremena merenja sa 1000 min na 2000 min snižava *MDA* sa 0,85 Bq/l na 0,6 Bq/l .

Druga opcija je povećavanje zapremine uzorka, odnosno, uparavanje od 200 ml do 20 ml. Ustanovljeno je da se odbroj pozadinskog zračenja uparenih uzorka ne menja u odnosu na

neuparene, te se može zaključiti da povećanje zapremine proporcionalno smanjuje postignutu *MDA* vrednost (uparavanjem 10 puta veće zapremine, *MDA* se 10 puta redukuje).

Treća mogućnost je povećanje efikasnosti dodavanjem natrijum salicilata što uzrokuje značajno smanjenje *MDA*. Takođe, povećavanje efikasnosti drastično utiče na povećanje *FOM* faktora, koji opisuje kvalitet metode.

Ako se primenjuje kombinacija svih ovih faktora, na primer, vreme brojanja 2000 *min*, uparavanje 200 *ml* uzorka, dodavanje 1 *g* natrijum salicilata u vial, postiže se prag detekcije od $0,011 \frac{Bq}{l}$ za ^{210}Pb .

5 REZULTATI MERENJA

5.1 Kalibracija Quantulus-a za merenje sadržaja $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ preko Čerenkovljevog zračenja

Prvo je izvršeno istraživanje metode za određivanje ^{210}Pb i ^{226}Ra preko Čerenkovljevog zračenja uopšte, gde su procenjeni glavni parametri kao što su spektralni ROI (regije interesa), efikasnost detekcije, korišćenje opreme LSC i minimalna detektibilna aktivnost (MDA). Dostignuta ograničenja detekcije sugerisu da ova metoda može biti korisna samo za ispitivanje da li analizirani uzorak sadrži povišene nivoe ^{210}Pb i ^{226}Ra ili ne, što znači da bi njegova eventualna primena bila ograničena samo na zdravstvene studije - da bi se utvrdilo da li uzorak treba da predstavlja radiološki rizik ili ne.

Svi eksperimenti su izvedeni na Perkin Elmer-ovom tečnom scintilacijskom spektrometru Quantulus 1220™, ultra-niskom pozadinskom sistemu sa pasivnim i aktivnim oklopom, koji je korišćen za detekciju Čerenkovljevog zračenja. Spektri su snimljeni i analizirani u WinQ i EASYView softverima.

Protokol brojanja Čerenkovljevog zračenja nije predviđen podešavanjima na LS brojaču Quantulus, ali konfiguraciju za dva višekanalna analizatora moguće je postaviti ručno [Todorović et al., 2017; Tenjović et al., 2019]. Kako vrsta viala i količina uzorka mogu uticati na pozadinsko zračenje korišćene su plastične (polietilenske) bočice sa niskom difuzijom (Super PE vial 6008117, PerkinElmer). One obezbeđuju niži nivo pozadinskog zračenja od staklenih koje sadrže ^{40}K jer njegovo prisustvo u staklenim bočicama indukuje veće pozadinsko zračenje (Komosa and Slepčeka, 2010). Za zapreminu je uzeta maksimalna vrednost od 20 ml, pošto je, u slučaju određivanja prirodno niskih nivoa ^{210}Pb , prioritet postizanje najnižeg mogućeg detekcionog limita.

Konfiguracija za merenje podešena je manuelno u WinQ programu na Quantulusu i prikazana je u Tabeli 5.1. Događaji koji su poreklom od Čerenkovljevog zračenja generisanog u uzorku nalaziće se u spektru SP11, dok su SP21 i SP22 takođe dostupni u programu EasyView radi kontrole rada zaštitnog detektora u Quantulusu.

Tabela 5.1. WinQ konfiguracija podešena za detekciju Čerenkovljevog zračenja

	ADC Input	ADC Trigger	Inhibit	Memory Split
MCA 1	LRSUM	L*R	G	N
MCA 2	LRSUM	L*R	N	G

Input – selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – *left and right pulses summed (=L+R), sumirani impulsi (L + R)*

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

L*R – *left and right detectors in coincidence, levi i desni detektor u koincidenciji*

Conversion inhibit pulse

G – *guard pulse*, impuls iz zaštitnog detektora

N – *no inhibit pulse*, bez zabranjenih impulsa

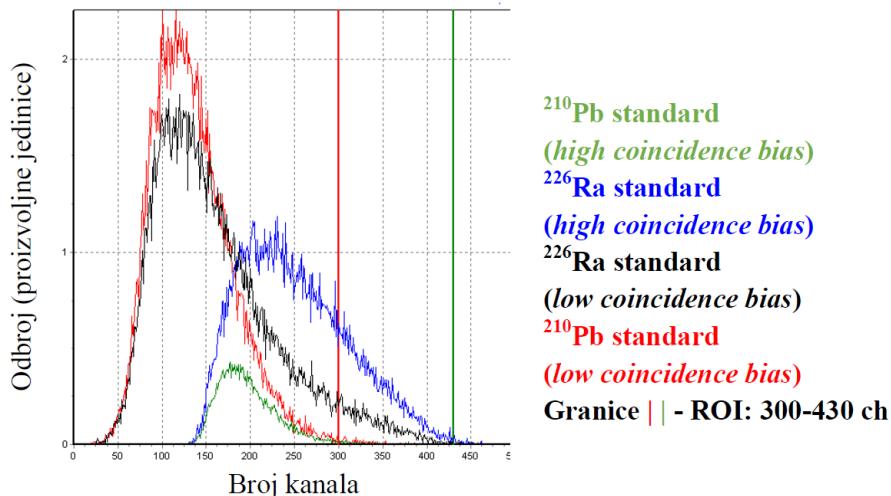
Memory split selection (selection of MCA half for converted pulse) – logički uslov koji usmerava konvertovani impuls u 1. ili 2. polovicu MCA

N – *half 1 always, uvek prva polovina MCA*

G – *guard pulse, impuls iz zaštitnog detektora*

Standardi su čuvani 50 dana u laboratoriji (gde se temperatura održava konstantnom na 20°C) da bi se postigla $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ ravnoteža, a zatim mereni u nekoliko ciklusa od 100 min pod istim uslovima kao i analizirani uzorci. Neaktivni uzorci napravljeni su pipetiranjem 20 ml destilovane vode u plastičnim vialima. Njihovim merenjem dobija se efikasnost detekcije, optimalni spektralni prozor ROI, nivo pozadinskog zračenja, i konačno, *MDA* vrednost.

Kalibracija instrumenta izvršena je merenjem seta pripremljenih ^{210}Pb standarda (*Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation*, referentna aktivnost je iznosila $A(^{210}\text{Pb}) = 29,55 \text{ Bq ml}^{-1}$ sa kombinovanom nesigurnosti 1,0%, dana 1.10.2013.). U svrhu snimanja ^{226}Ra Čerenkovljevog spektra, pripremljen je set kalibracionih uzoraka u kojima je odmerena rastuća koncentracija ^{226}Ra standarda (*Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation*, referentne aktivnosti $A(^{226}\text{Ra}) = 39,67 \text{ Bq ml}^{-1}$ sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%, dana 1.10.2013.), a koji su zatim dopunjeni destilovanom vodom do 20 ml. Spektri su snimani na protokolu za detekciju Čerenkovljevog zračenja pri postavkama na *high* i *low coincidence bias*, i uporedno sa njima su dati Čerenkovljevi spektrovi $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ kalibracionih uzoraka.



Slika 5.1. Izgled spektara Čerenkovljevih fotona u uzorcima destilovane vode u kojima je dodat ^{210}Pb standard ($A=25,1(4)\text{Bq}$) ili ^{226}Ra standard ($A=15,78(8)\text{Bq}$), koji su snimljeni na *high/low coincidence bias*-u.

Na osnovu dobijenih spektara kalibracionih uzoraka ^{210}Pb i ^{226}Ra , koji su snimljeni na *high/low coincidence bias*-u, koja su prikazana na slici 5.1., otkrivena je suštinska razlika.

Čerenkovljev ^{210}Pb spektar generisan je u uskom opsegu kanala na *high coincidence bias*-u, dok ^{226}Ra generiše mnogo intenzivniji Čerenkovljev spektar u mnogo širem opsegu kanala. S druge strane, merenjem na *low coincidence bias*-u nemoguće je razlikovati Čerenkovljeve spekture ova dva radionuklida. Sa slike 6.1. jasno se vidi da je na *high coincidence bias*-u ^{226}Ra spektar znatno širi, što se može iskoristiti za diskriminaciju ^{210}Pb i ^{226}Ra u uzorcima u kojima se ne očekuju veštački radionuklidi, samo prirodni. Ako se uzorak meri na *low coincidence bias*-u može se proceniti koncentracija aktivnosti $\text{Pb} + \text{Ra}$, a onda na *high coincidence bias*-u se proceni sadržaj ^{226}Ra u kanalima 300-430, pa se od kumulativnog spektra na *low coincidence bias*-u može proceniti koliki odbroj se oduzima jer pripada radijumu, kako bi se procenila i koncentracija samo ^{210}Pb .

5.2 Procena glavnih parametara za ^{210}Pb i za ^{226}Ra bez dodatka natrijum-salicilata

Metoda merenja ^{210}Pb i ^{226}Ra putem Čerenkovljevog zračenja već je urađena na osnovu procedura opisanih u poglavlju 2.4.6. Uspostavljanje metode uključivalo je procenu glavnih parametara na osnovu merenja kalibracionih uzoraka - efikasnosti detekcije i procene granice detekcije - nakon što se prilagodi optimalni spektralni prozor (region od interesa, ROI).

Očigledno je da je metoda mnogo osetljivija kada se uzorak koji sadrži ^{210}Pb meri na *low coincidence bias*-u, jer se generiše spektar mnogo viših amplituda, tj. daleko većeg odbroja, i sa dosta boljom spektralnom rezolucijom u odnosu na konfiguraciju na *high coincidence bias*-u, u kojoj se dobija spektar unutar užeg opsega kanala. Sadržaj ^{210}Pb treba da se proceni iz broja dobijenih na *low coincidence bias*-u sa ROI postavljenim na 40-250 kanala, dok se u slučaju *high coincidence bias*-a, ROI selektuje od 150-260 kanala. Sadržaj ^{226}Ra može da se proceni na osnovu broja u regionu od 300-430 kanala na *high coincidence bias*-u.

Optimalan ROI dobijen je na osnovu maksimalne vrednosti *FOM*-a:

$$FOM [s] = \frac{\varepsilon^2}{R_0 [\text{s}^{-1}]}$$

Efikasnost detekcije se računa prema izrazu:

$$\varepsilon = \frac{R_c - R_0}{A}$$

gde je $A[\text{Bq}]$ - referentna aktivnost uzorka za kalibraciju, $R_c [\text{s}^{-1}]$ i $R_0 [\text{s}^{-1}]$ su bili odbroji kalibracionog uzorka (referentni standard) i *background*-a, respektivno.

Koncentracija aktivnosti uzorka $A_s [\text{Bq l}^{-1}]$ se izračuna kao:

$$A_s = \frac{R_s - R_0}{V \varepsilon}$$

gde je V [l] analizirana zapremina uzorka vode, a R_s [s^{-1}] je odbroj.

Parametar minimalne detektibilne aktivnosti (MDA) [$Bq l^{-1}$] procenjen je preko Currie odnosa, zavisno od t_0 [s], vremena brojanja *background*-a:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{R_0 t_0}}{\varepsilon V t_0}$$

Dobijeni parametri tokom razvoja metode sumirani su u Tabeli 5.2.

Tabela 5.2. Kalibracioni parametri za detekciju Čerenkovljevog zračenja ^{210}Pb i ^{226}Ra

	$\varepsilon [\%]$	MDA [$Bq l^{-1}$ za 1000 min]	FOM [s]	ROI
procena ^{210}Pb Low c.b.	14,44(21)	0,85	1,30	ceo spektar, kanali 40-250
procena ^{226}Ra High c.b.	3,52(6)	1,27	0,62	visokoenergetski deo, kanali 300-430

Efikasnosti su određene merenjem pet kalibracionih standarda (svaki pripremljen u tri probe) sa rastućom koncentracijom ^{210}Pb i takođe seta uzoraka ^{226}Ra . Dobijene efikasnosti za ^{210}Pb (14,44 (21)%), i ^{226}Ra (3,52(6)%)) određene su kao nagib linearne funkcije prosečnog odbroja u odnosu na aktivnost kalibracionih uzoraka. Eksperimentalno određena MDA za ^{210}Pb koja zavisi od trajanja merenja t_0 mogla bi se odrediti preko eksponencijalne jednačine:

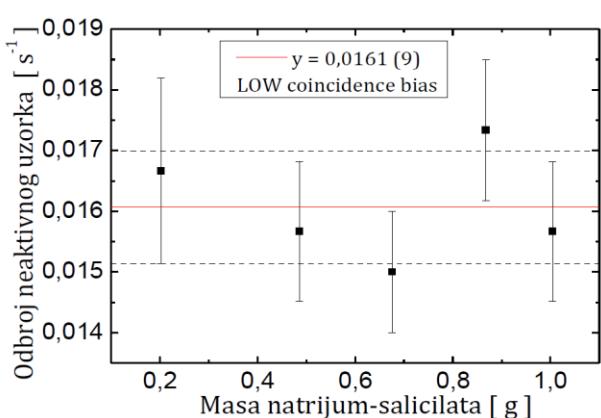
$$MDA(t_0) = 0.83(4) + 2.43(16) \cdot e^{-t_0/263(7)} + 5.82(24) \cdot e^{-t_0/33(3)}.$$

Parametri za procenu nisu zadovoljavajući, što se i očekivalo jer je u kalibraciju uključen samo jedan deo spektra, dobijene efikasnosti su preniske, dok su granice detekcije neprihvatljivo visoke i premašuju granice koje su propisane zakonskom regulativom (međunarodni nivo utvrđen za prirodni sadržaj ^{226}Ra u vodi za piće je postavljen na $0,5 Bq/l$ u skladu sa evropskim zakonodavstvom [Direktiva Saveta 2013/51/Euratom], dok Svetska zdravstvena organizacija preporučuje da ovaj parametar bude $1 Bq/l$ [WHO, 2011]. MDA vrednosti bi se trebale spustiti ukoliko se metoda planira primenjivati u svrhu monitoringa i procene rizika po zdravlje stanovništva. Stoga je svrha ovog rada da se ispita mogućnost povećanja efikasnosti detekcije i ^{210}Pb i ^{226}Ra , a time i smanjenje MDA vrednosti, dodavanjem natrijum-salicilata.

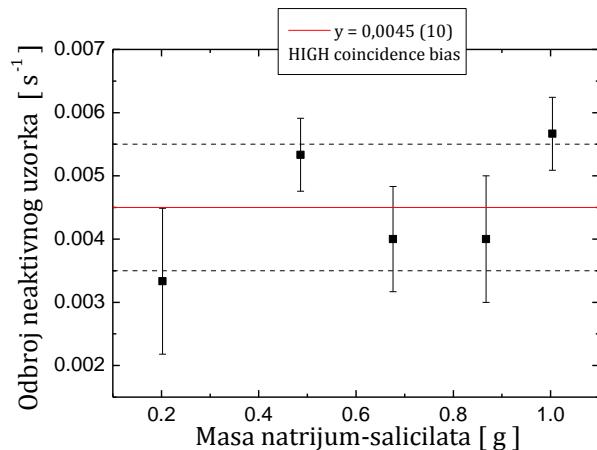
5.3 Dodatak natrijum-salicilata u neaktivne uzorke

Natrijum salicilat (99%) nabavljen je od HiMedia Laboratorije. Za precizne mere mase korišćena je AUV220 analitička vaga kompanije Shimadzu, sa tačnošću od 0,1 mg.

Na slici 5.2. su prikazani odbroji neaktivnih uzoraka kojima je dodata sve veća masa natrijum-salicilata. Zaključuje se da dodavanje natrijum-salicilata neaktivnim uzorcima nema uticaj na odbroj pozadinskog zračenja, koji se može smatrati konstantnim i iznosi $R_0 = 0,0161(9) \text{ s}^{-1}$ na *low coincidence bias*-u (kanali 40-250) (slika 5.2. pod a)), dok je na *high coincidence bias*-u $R_0 = 0,0045(10) \text{ s}^{-1}$ (kanali 150-450, u slučaju posmatranja celog ^{226}Ra spektra, što znači da i odbroj pozadinskog zračenja u kanalima 300-430 sa dodavanjem natrijum-salicilata će biti konstantan) (slika 5.2. pod b)).



a)



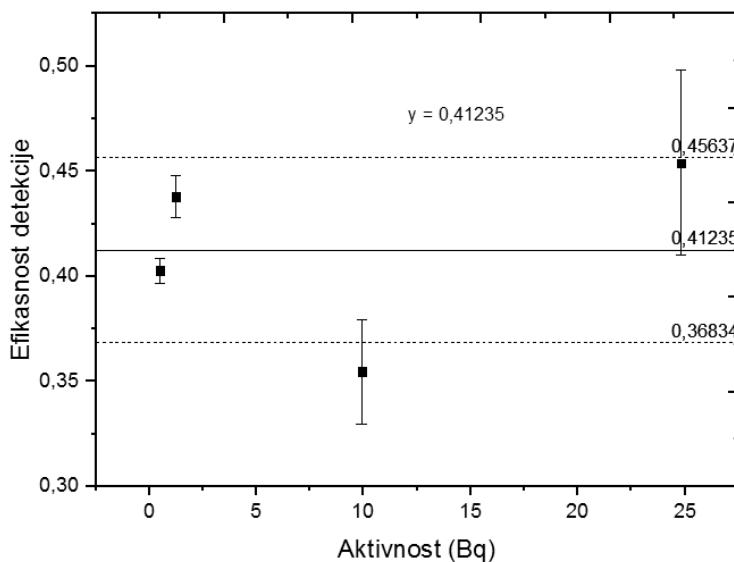
b)

Slika 5.2. Grafik odbroja neaktivnih uzoraka u zavisnosti od mase dodatog natrijum salicilata: a) low b) high

5.4 Merenje koncentracije ^{210}Pb detekcijom Čerenkovljevog zračenja

5.4.1 Dodavanje 0,2 g raznim koncentracijama ^{210}Pb

Na slici 5.3. je prikazan uticaj dodavanja 0,2 g natrijum-nalicilata na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja u uzorcima sa rastućim koncentracijama $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$.



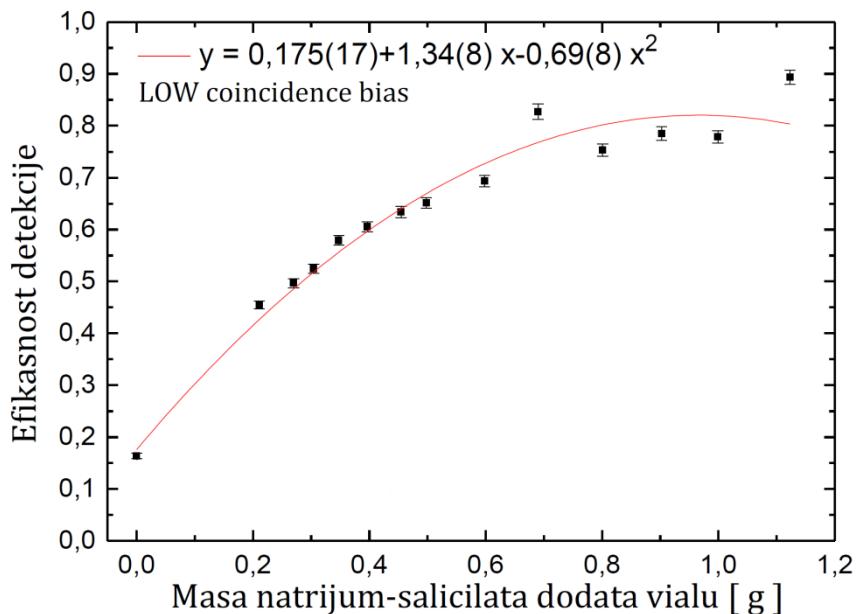
Slika 5.3. Uticaj dodavanja 0,2 g natrijum salicilata na efikasnost detekcije $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$

Svi uzorci su pripremljeni sa masom od 0,2 g natrijum-salicilata dodata u destilovanu vodu, ali sadrže rastuću koncentraciju ^{210}Pb od 0,02 do 1 ml ($A = 24,82 \text{ Bq/ml}$). Sva merenja prikazana su izvedena na *low coincidence bias*-u.

Rezultati pokazuju da dodatkom 0,2 g natrijum-salicilata u različite koncentracije ispitivanog uzorka, efikasnost detekcije ne zavisi od koncentracije ^{210}Pb , koja se može smatrati konstantnom i iznosi $(41,2 \pm 4,4)\%$.

5.4.2 Dodavanje rastućih koncentracija natrijum-salicilata u iste koncentracije ^{210}Pb

Na slici 5.4. je prikazan uticaj dodavanja rastućih koncentracija natrijum-salicilata na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja u uzorcima sa istom koncentracijom $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$.



Slika 5.4. Uticaj dodavanja rastućih koncentracija natrijum salicilata na efikasnost detekcije $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$

Svi uzorci su pripremljeni sa istom koncentracijom aktivnosti ($A(^{210}\text{Pb}) = 4,97(7)$ Bq) dodata u destilovanu vodu, ali sadrže rastuću masu natrijum-salicilata u opsegu od 0–1,1 g. Sva merenja prikazana su izvedena na *low coincidence bias*-u.

Rezultati pokazuju da se dodatkom 1 g natrijum-salicilata u 20 ml analiziranog uzorka, efikasnost može povećati sa ~15% na ~80% (~ 5 puta veća, što podrazumeava da će MDA biti ~ 5 puta niža), pa je ta masa ustanovljena kao optimalna masa koja će biti dodavana svim uzorcima za rutinski analizu sadržaja ^{210}Pb . Dodavanje natrijum-salicilata menja ukupnu masu uzorka za ~ 6% ili manje, tako da ne utiče značajno na geometriju uzorka, niti na detekciju Čerenkovljevog zračenja. Njegov doprinos ukupnoj zapremini uzorka treba uzeti u obzir kada se računa koncentracija aktivnosti ili MDA.

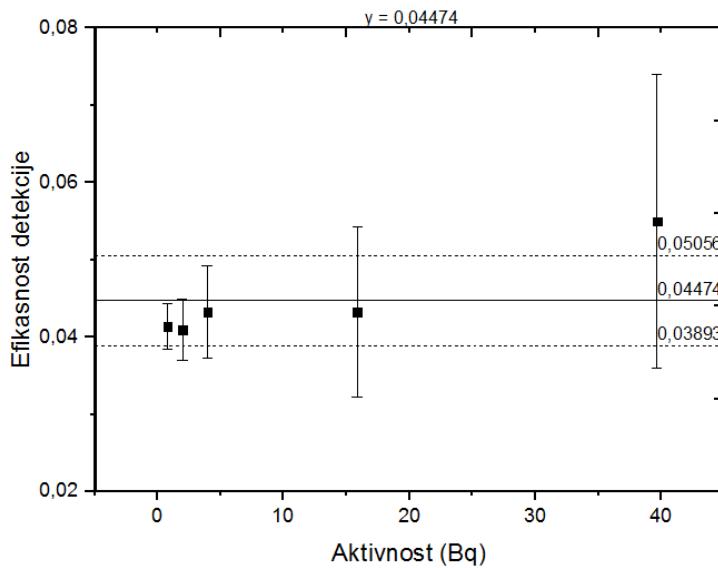
Dobro je poznato da prag za nastajanje Čerenkovljevog zračenja zavisi od indeksa prelamanja uzorka, ako je indeks prelamanja veći, on će smanjiti prag koji omogućava većem broju čestica da proizvode Čerenkovljeve fotone, povećavajući na taj način dobijene odbroje [Mirenda et al., 2014]. Međutim, jasno je da dodavanje natrijum-salicilata u zanemarljivim količinama u 20 ml vode ne može značajno izmeniti indeks prelamanja uzorka, tako da mogućnost da je prag za detekciju Čerenkovljevog zračenja smanjen uzrokujući višak odbroja treba odbaciti.

5.5 Merenje koncentracije ^{226}Ra detekcijom Čerenkovljevog zračenja

5.5.1 Dodavanje 0,2 g raznim koncentracijama ^{226}Ra

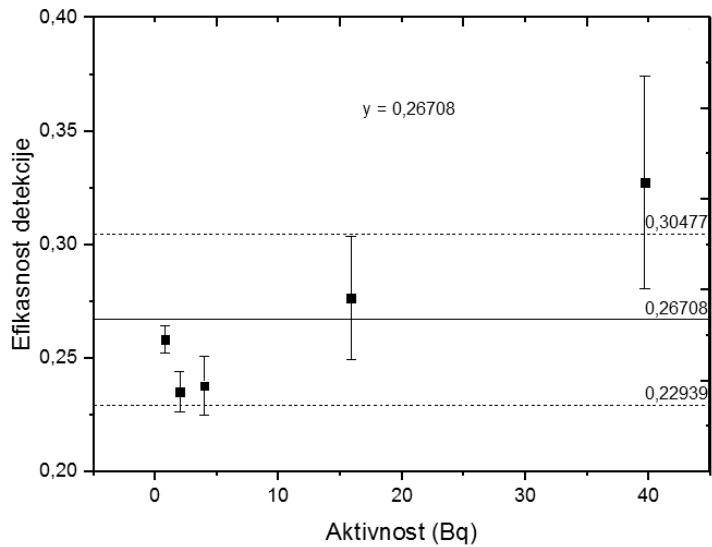
Svi uzorci su pripremljeni sa masom od 0,2 g natrijum-salicilata dodate u destilovanu vodu, ali sadrže rastuću koncentraciju ^{226}Ra od 0,02–1 ml ($A = 39,67 \text{ Bq/ml}$). Sva merenja prikazana su izvedena na *high coincidence bias*-u.

Na slici 5.5. je prikazan uticaj dodavanja 0,2 g natrijum-salicilata na efikasnost detekcije ^{226}Ra u kanalima 300-430. Rezultati pokazuju da dodatkom 0,2 g natrijum-salicilata u različite koncentracije analiziranog uzorka, efikasnost detekcije ne zavisi od koncentracije ^{226}Ra , koja se može smatrati konstantnom i iznosi $(4,5 \pm 0,6)\%$.



Slika 5.5. Uticaj dodavanja 0,2 g natrijum salicilata na efikasnost detekcije ^{210}Pb u repu spektra (kanali 300-430)

Na slici 5.6. je prikazan uticaj dodavanja 0,2 g natrijum-salicilata na efikasnost detekcije ^{226}Ra u kanalima 140-430. Ceo spektar ^{226}Ra uzima se u slučaju da se meri radijum u uzorcima u kojima se ne očekuje visoka koncentracija ^{210}Pb (ili je pre merenja urađena hemijska separacija ^{210}Pb iz uzorka). Mnogo je praktičnije meriti i ^{226}Ra i ^{210}Pb jer je svakako ^{210}Pb njegov potomak, zato je većinom u radu istaknuta metoda u kojoj se ^{226}Ra procenjuje iz repa spektra. Rezultati pokazuju da dodatkom 0,2 g natrijum-salicilata u različite koncentracije analiziranog uzorka, efikasnost detekcije ne zavisi od koncentracije ^{226}Ra , koja se može smatrati konstantnom i iznosi $(26,7 \pm 3,8)\%$.



Slika 5.6. Uticaj dodavanja 0,2 g natrijum salicilata na efikasnost detekcije ^{210}Pb u celom spektru (kanali 140-430)

5.5.2 Dodavanje 1 g natrijum-salicilata ^{226}Ra

Dodavanjem 1g natrijum-salicilata, postiže se efikasnost detekcije 9,1% u visokoenergetskom delu spektra (kanali 300-430), što je adekvatno za procenu prisustva radijuma, i dostizanje praga detekcije $0,49 \text{ Bq l}^{-1}$, što je u skladu sa nacionalnom zakonskom regulativom za ovaj radionuklid [Službeni glasnik RS 36/2018].

U tabeli 5.3. dat je proračun za dodavanje 1 g natrijum-salicilata i može se primetiti da je dostignuta relativno adekvatna detekciona efikasnost, kako u celom spektru tako i u visokoenergetskom delu spektra (repu spektra).

Tabela 5.3. Kalibracioni parametri pri detekciji Čerenkovljevog zračenja iz ^{226}Ra (high coincidence bias)

	130-400 ch Ceo spektar	300-430 ch Visokoenergetski deo spektra	130-400 ch Ceo spektar, dodatak 1 g natrijum salicilata	300-430 ch Visokoenergetski deo spektra, dodatak 1 g natrijum salicilata
$\varepsilon [\%]$	16,63(24)	3,52(6)	38,06(13)	9,1 (9)
$MDA [\text{Bq l}^{-1}]$ $t_0=1000 \text{ min}$	0,49	1,27	0,17	0,49

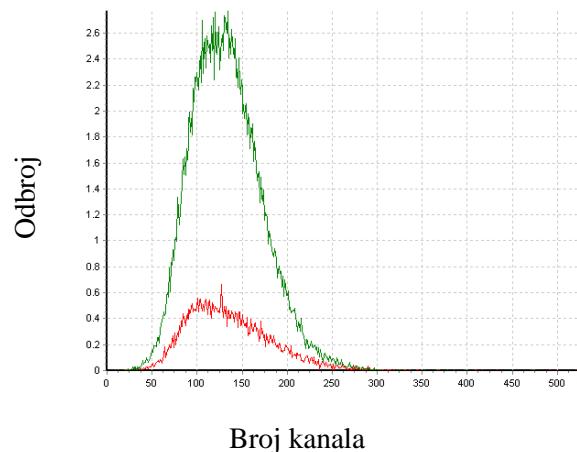
5.6 Ispitivanje mehanizma delovanja natrijum-salicilata

Proizvodnja scintilacionih fotona od strane beta i alfa čestica u velikoj meri zavisi od energije čestica i koncentracije scintilatora.

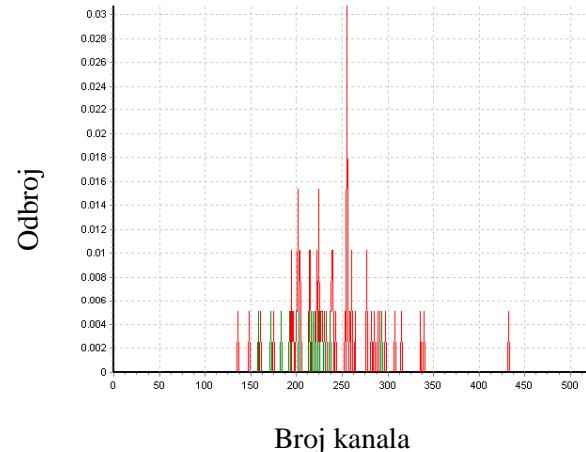
Izvršeno je nekoliko dodatnih eksperimenata da bi se ispitali mehanizmi delovanja natrijum-salicilata. Važna činjenica koja se mora primetiti je da su svi eksperimenti pokazali konzistentan oblik i položaj Čerenkovljevog spektra uz dodavanje rastuće mase natrijum-salicilata. Očuvanje oblika spektra sa rastućom koncentracijom natrijum-salicilata govori u prilog tome da se verovatno ne dešava ni jedan drugi mehanizam generisanja spektra (kao na primer scintilacioni efekat) osim generisanja Čerenkovljevih fotona, a njih je više jer natrijum-salicilat verovatno deluje samo kao šifter talasnih dužina. Te dodatne fotone koji imaju pomerenu talasnu dužinu, PMT sada može da registruje, što povećava efikasnost detekcije.

Naredni eksperimenti su bili provera eventualnih scintilacionih svojstava natrijum-salicilata, i u tu svrhu uzorci sa ^{210}Pb standardom i natrijum-salicilatom su bili izmereni na protokolu za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti. Da je natrijum-salicilat istovremeno i scintilator, u alfa kanalima bi se mogao pojaviti spektar koji potiče od raspada ^{210}Po , alfa potomka ^{210}Pb . Međutim, kako nije bilo razlike u alfa spektru čistog ^{210}Pb standarda i ^{210}Pb standarda kojem je dodat natrijum-salicilat (slika 5.7.b)), moralno se zaključiti da je natrijum-salicilat povećava efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja isključivo zato što dovodi do pomeranja talasnih dužina.

Uzorci koji sadrže samo ^{210}Pb standard i ^{210}Pb standard + maksimalna količina dodanog natrijum-salicilata izmereni su na protokolu za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti na Quantulus-u, a njihovi ukupni alfa i beta spektri prikazani su uporedno na slici 5.7. Alfa spektar (slika 5.7. pod b)) se ne povećava ni sa ni bez dodavanja natrijum-salicilata, što znači da natrijum-salicilat ne deluje kao scintilator. Ako natrijum-salicilat ima scintilaciona svojstva, pojaviće se alfa spektar ^{210}Po (potomak ^{210}Pb) sa njegovim dodatkom. Suprotno tome, ukupan beta spektar bočica koje sadrže natrijum-salicilat generisane su sa znatno većim intenzitetom u poređenju sa beta spektrom čistog standarda ^{210}Pb (slika 5.7. pod a)). Ovi rezultati se mogu protumačiti tako da Čerenkovljevi radijacioni signali od ^{210}Bi doprinose povećanju beta spektra kada se doda natrijum-salicilat, jer je on delovao kao šifter talasnih dužina. Zaključak je da natrijum salicilat nije scintilator (u suprotnom bi se alfa spektar takođe bio pojačan dodatkom natrijum salicilata), ali uzrokuje pomeranje spektralnih talasnih dužina (pošto prisustvo natrijum salicilata značajno povećava beta-spektar, što takođe sadrži Čerenkovljevo zračenje koje je pomereno).



a)



b)

Slika 5.7. Uzorci destilovane vode spajkovanih sa standardom ^{210}Pb , sa dodavanjem rastuće mase natrijum salicilata: a) beta spektar generisan na alfa/beta protokolu za merenje b) alfa spektar generisan na alfa/beta protokolu za merenje. Zeleni spektri su dobijeni sa dodatkom natrijum-salicilata, crveni spektri su dobijeni bez natrijum-salicilata.

5.7 Evaluacija metode

Uporedimo kalibracione parametre za detekciju Čerenkovljevog zračenja ^{210}Pb i ^{226}Ra datih u tabeli 5.2. sa rezultatima poboljšane metode za određivanje ^{210}Pb i procenu ^{226}Ra dodavanjem 1g natrijum-salicilata prikazanih u tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Rezultati poboljšane metode za određivanje ^{210}Pb (low c.b., ROI: 40-250 ch) i procenu ^{226}Ra (high c.b., ROI: 300-430 ch)

Korišćena tehnika	Radionuklid od interesa	$\epsilon [\%]$	MDA	FOM [s]
+ 1 g natrijum salicilata	procena ^{210}Pb	82,5(17)	$0,15 \text{ Bq l}^{-1}$, $t_0=1000\text{min}$	42,54
	procena ^{226}Ra	9,1 (9)	$0,49 \text{ Bq l}^{-1}$, $t_0=1000\text{min}$	4,13

Sa dodatkom natrijum-salicilata efikasnost za detekciju ^{210}Pb se povećala sa oko 15% na 82%, a MDA vrednost se spustila sa $0,85 \text{ Bq/l}$ na $0,15 \text{ Bq/l}$, što je ispod zakonske granice od $0,2 \text{ Bq/l}$. Tako da se metoda može koristiti za *screening* uzorka, kako bi se proverilo da li uzorak sadrži povećanu koncentraciju ^{210}Pb ili ne.

Za ^{226}Ra efikasnost se povećala u repu spektra sa 3,5% na 9%, a MDA se spustila sa $1,27 \text{ Bq/l}$ na $0,49 \text{ Bq/l}$ što je takođe zakonska granica za ^{226}Ra . Dakle, ova metoda dodatka natrijum-salicilata daje značajna poboljšanja metode i mogućnost primene u svrhu monitoringa voda u kojima se ne očekuju veštački izotopi, dakle kad nema nekog nuklearnog akcidenta, havarije nuklearne elektrane ili nekontrolisanog otpuštanja radioaktivnog otpada (jer tu spadaju ^{90}Sr i ^{137}Cs , koji takođe mogu generisati Čerenkovljev spektar, tako da bi se preklopili sa spektrom ^{210}Pb i ^{226}Ra i nikako se ne bi moglo utvrditi od kog radioknuklida potiče spektar).

5.8 Rezultati spajkovanih uzoraka

Rezultati merenja tri uzorka sa dodatom odgovarajućom aktivnošću ^{210}Pb standarda prikazani su u tabeli 5.5.

Tabela 5.5. Rezultati merenja uzorka sa dodatom aktivnošću ^{210}Pb standarda

A_{ref} [Bq l ⁻¹]	A_{mer} [Bq l ⁻¹]	Merenje nakon dodavanja natrijum-salicilata	
		Dodata masa [g]	A_{mer} [Bq l ⁻¹]
0,199 (3)	< MDA	1,0196	0,30 (7)
0,298 (4)	< MDA	0,965	0,42 (7)
0,993(15)	1,7 (5)	0,9981	1,21 (8)

Prva dva uzorka imaju koncentraciju aktivnosti ispod limita detekcije direktnе metode koja ne podrazumeva niti uparanjanje uzorka niti dodavanje agensa za poboljšanje efikasnosti detekcije. Dobijena aktivnost trećeg uzorka bila je znatno iznad referentne vrednosti, ali uz relativno veliku mernu nesigurnost. Nakon dodavanja natrijum-salicilata, postalo je moguće da se otkriju niže aktivnosti prva dva uzorka (prag detekcije se znatno snižava), međutim, sa lošom tačnošću i velikom mernom nesigurnošću (izmeren je sadržaj ^{210}Pb u oba uzorka – uz odstupanja i do 50%). Koncentracija aktivnosti trećeg uzorka, izmerena direktnom metodom, je još uvek viša od referentne, ali manje od merenja kada nema natrijum-salicilata, i sa velikom mernom nesigurnošću. Interesantno je da je sadržaj ^{210}Pb u tom uzorku, nakon dodavanja natrijum-salicilata, izmeren sa dosta većom tačnošću i sa znatno manjom mernom nesigurnosti.

Evidentno je da se visoke koncentracije ^{210}Pb u uzorcima mere sa većom tačnošću, a one aktivnosti koje su blizu izvedenih koncentracija aktivnosti definisanih zakonskom regulativom, mogu se proceniti, ali sa velikom mernom nesigurnosti. Dakle, uz dodatke agensa kao što je natrijum-salicilat, koji poboljšavaju efikasnost detekcije, ova metoda može se koristiti kao skrining tehnika uzorka sakupljenih u području u kojem je moguće da čovekova aktivnost (npr. u okolini rudnika) izazove povećanje prirodno niskih nivoa ^{210}Pb u vodama.

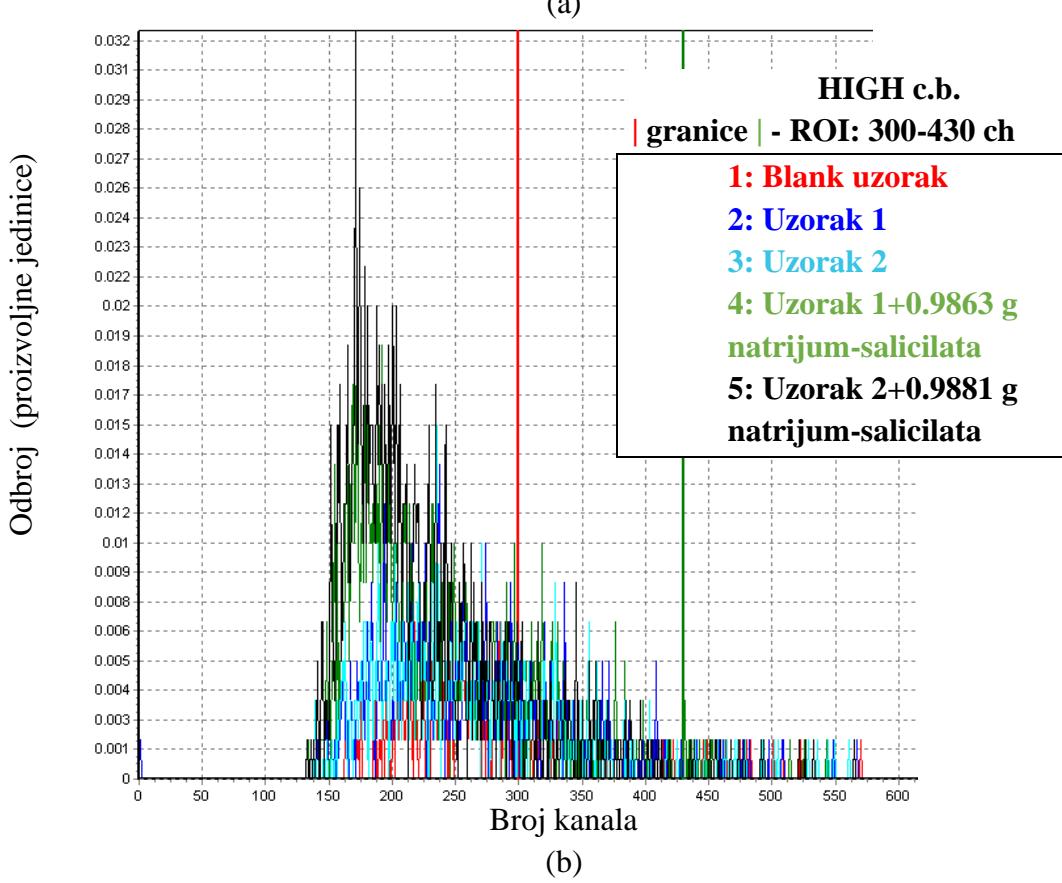
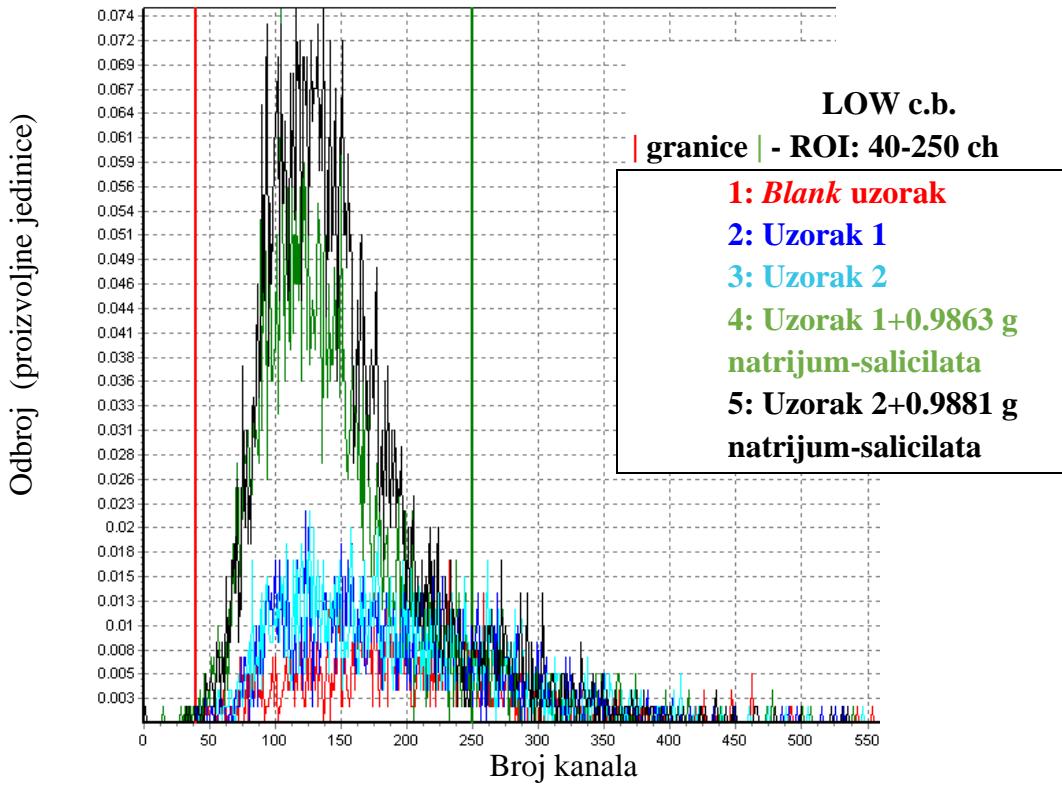
5.9 Rezultati uzorka iz Kalne

Površinske vode u blizini rudnika mogu sadržati povišene koncentracije radioizotopa koji se javljaju u prirodi, budući da kopanje prirodnih ruda i minerala može dovesti prirodne radionuklide na površinu zemlje. Dva realna uzorka površinskih voda prikupljena su u blizini zatvorenog rudnika uranijuma Gabrovica koji se nalazi u istočnoj Srbiji u okolini sela Kalna na Staroj planini, a koji je definisan kao lokacija karakteristična po povećanom sadržaju prirodnih radioaktivnih elemenata [Nikolov et al., 2014].

Uzorci su pripremljeni u tri probe (sa i bez dodatka natrijum salicilata da bi se potvrdilo predloženo poboljšanje postupka) i mereni u tri ciklusa u trajanju od 600 min. Dobijene aktivnosti LSC metodom su upoređene sa rezultatima gama-spektroskopije u tabeli 5.6.

Tabela 5.6. Rezultati merenja uzorka iz rudnika [Stojković et al., 2020]

	Radionuklid	Uzorak 1	Uzorak 2
		A [Bq l⁻¹]	A [Bq l⁻¹]
Gama spektrometrijska merenja	⁴⁰ K	< 1,9	< 1,3
	¹³⁷ Cs	< 0,21	< 0,16
	²⁰⁸ Tl	0,46 (5)	0,50 (5)
	²¹⁰ Pb	< 5	< 4
	²¹¹ Bi	2,0 (6)	< 0,9
	²¹² Bi	2,3 (6)	1,4 (6)
	²¹² Pb	1,06 (7)	1,56 (8)
	²¹⁴ Bi	2,23 (12)	2,54 (13)
	²¹⁴ Pb	1,46 (16)	3,25 (11)
	²²⁴ Ra	1,6 (6)	< 1,5
	²²⁶ Ra	2,0 (4)	2,94 (21)
	²²⁸ Ac	0,54 (11)	0,44 (10)
	²³² Th	0,93 (17)	1,1 (3)
	²³⁴ Th (²³⁸ U)	3,6 (5)	< 1,4
	²³⁵ U	0,55 (8)	3,4 (7)
LSC merenja (bez natrijum salicilata)	sadrži ²¹⁰ Pb	6,9 (6)	7,6 (6)
	sadrži ²²⁶ Ra	1,9 (5)	1,9 (5)
	²¹⁰ Pb (oduzet doprinos ²²⁶ Ra)	4,7 (4)	5,4(4)
LSC merenja (sa natrijum salicilatom)	sadrži ²¹⁰ Pb	4,28(15)	6,02(18)
	sadrži ²²⁶ Ra	0,70(20)	0,70(21)
	²¹⁰ Pb (oduzet doprinos ²²⁶ Ra)	4,21(13)	5,94(16)



Slika 5.8. Spektri dva realna uzorka dobijeni na a) *low coincident bias-u* i b) *high coincident bias-u*.

Čerenkovljevi spektri dva uzorka rudnika dobijeni na Quantulus-u 1220, i na *high* i na *low coincidente bias*-u, predstavljeni su na slici 5.8., gde je povišen signal iznad nivoa neaktivnog uzorka uočljiv u oba protokola, čak i bez natrijum salicilata. Shodno tome, sadržaj ^{210}Pb bio je dovoljno visok da se meri u uzorcima bez dodavanja sredstava koji bi poboljšali efikasnost detekcije. Koncentracija aktivnosti ^{210}Pb prvo je procenjena na osnovu broja u kumulativnom spektru generisanog na *low coincidence bias*-u, slika 5.8. a). Kasnije je koncentracija aktivnosti ^{226}Ra procenjena na osnovu odbroja dobijenih kada je protokol brojanja podešen na *high coincidence bias*, slika 5.8. b), iz visokoenergetskog dela spektra u kanalima od 300-430. Procenjeni su i oduzeti odbroji koje doprinose kumulativnom spektru generisanom na *low coincidence bias*-u, ali potiču iz aktivnosti ^{226}Ra , pa je dobijen sadržaj ^{210}Pb .

Ova merenja su pokazala da metoda predstavljena u ovom odeljku može prikazati samo aktivnost ^{210}Pb i otkriti prisustvo ^{210}Pb ako mu je aktivnost veća od prirodnih nivoa u uzorcima vode. Metoda će dati pogrešne rezultate, posebno ako su u uzorcima prisutni i veštački radionuklidi.

6 ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitan je uticaj natrijum-salicilata na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja pri simultanom merenju ^{210}Pb i ^{226}Ra u uzorcima vode na tečnom scintilacionom spektrometru Quantulus. Opisani su postupci kalibracije sistema i procene relevantnih parametara. Na osnovu sprovedenih merenja doneti su sledeći zaključci:

Natrijum-salicilat nema uticaj na odbroj pozadinskog zračenja u neaktivnim uzorcima, koji se može smatrati konstantnim i iznosi $R_0 = 0,0161(9) \text{ s}^{-1}$ na *low coincidence bias*-u (kanali 40-250), dok je na *high coincidence bias*-u $R_0 = 0,0045(10) \text{ s}^{-1}$ (kanali 150-450).

Dodatkom 0,2 g natrijum-salicilata u različite koncentracije analiziranog uzorka, efikasnost detekcije ne zavisi od koncentracije ^{210}Pb i ^{226}Ra , može se smatrati konstantnom - za ^{210}Pb iznosi $(41,2 \pm 4,4)\%$, dok je za ^{226}Ra u repu spektra $(4,5 \pm 0,6)\%$, a u celom spektru $(26,7 \pm 3,8)\%$. Na osnovu ovih eksperimenata, zaključuje se da dodatak natrijum-salicilata daje konzistentne rezultate pri povećavanju efikasnosti detekcije.

Sa dodatkom 1 g natrijum-salicilata efikasnost za detekciju ^{210}Pb se povećala sa 15% na 82%, a MDA vrednost se spustila sa $0,85 \text{ Bq/l}$ na $0,15 \text{ Bq/l}$, što je ispod zakonske granice od $0,2 \text{ Bq/l}$. Za ^{226}Ra efikasnost se povećala u repu spektra sa 3,5% na 9%, a MDA se spustila sa $1,27 \text{ Bq/l}$ na $0,49 \text{ Bq/l}$ što je takođe zakonska granica za ^{226}Ra . Masa od 1 g natrijum-salicilata ustanovljena je kao optimalna masa koja će biti dodavana svim uzorcima za rutinsku analizu sadržaja ^{210}Pb i ^{226}Ra .

Na osnovu provere scintilacionih svojstava natrijum-salicilata, tako što su uzorci sa ^{210}Pb standardom i natrijum-salicilatom bili izmereni na protokolu za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti, ustanovljeno je da natrijum-salicilat nije scintilator (alfa spektar nije pojačan dodatkom natrijum salicilata), ali uzrokuje pomeranje spektralnih talasnih dužina (pošto prisustvo natrijum salicilata značajno povećava beta-spektar).

Rezultati merenja tri uzorka sa dodatom odgovarajućom aktivnošću ^{210}Pb standarda pokazali su da uz dodatke agensa kao što je natrijum-salicilat, ova metoda može se koristiti kao skrining tehnika uzoraka sakupljenih u području u kojem je moguće da čovekova aktivnost (npr. u okolini rudnika) izazove povećanje prirodno niskih nivoa ^{210}Pb u vodama.

Merenja dva realna uzorka površinskih voda prikupljena u blizini zatvorenog rudnika uranijuma Gabrovnica pokazala su da metoda može prikazati samo aktivnost ^{210}Pb i otkriti prisustvo ^{210}Pb ako mu je aktivnost veća od prirodnih nivoa u uzorcima vode. Metoda će dati pogrešne rezultate, posebno ako su u uzorcima prisutni i veštački radionuklidi.

Metoda dodatka natrijum-salicilata daje značajna poboljšanja metode i mogućnost primene u svrhu monitoringa voda u kojima se ne očekuju veštački izotopi, kada nema nekog nuklearnog akcidenta, havarije nuklearne elektrane ili nekontrolisanog otpuštanja radioaktivnog otpada.

7 LITERATURA

- Ivana Stojković, Nataša Todorović, Jovana Nikolov, Slobodan Gadžurić, Aleksandar Tot, Milan Vraneš (2013), *Radiological and environmental aspects of ^{210}Pb in water. Improvements in the detection efficiency during Cherenkov counting*
- I Stojković, N Todorović, J Nikolov, B Tenjović, S Gadžurić, A Tot, (2020), Radiation Physics and Chemistry, *$^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ detection in waters by cherenkov counting—perspectives and new possibilities*
- Ivana Stojković, Nataša Todorović, Jovana Nikolov, Branislava Tenjović, Slobodan Gadžurić, Aleksandar Tot, Milan Vraneš (2019), *$^{210}\text{Pb}/^{210}\text{bi}$ detection in waters by cherenkov counting – perspectives and new possibilities*
- Ivana Stojković (2015), *Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama* - doktorska disertacija, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet
- Jovana Nikolov, Tatjana Petrović Pantić, Ines Krajcar Bronić, Nataša Todorović, Jadranka Barešić, Tamara Marković, Kristina Bikit, Milan Tomić, Ivana Stojković, Branislava Tenjović (2016), *Isotopes ^{3}H , $d2\text{H}$ and $d18\text{O}$ in groundwaters from Vojvodina region*
- Krmar, M. (2013), *Uvod u nuklearnu fiziku*, Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet
- Knoll G.F. (2000) *Radiation detection and measurement*, John Wiley & Sons, 3rd edition
- L'Annunziata M. F. (2012) *Handbook of Radioactivity Analysis*, Academic Press, 3rd edition
- Marinkov, L. (2010), *Osnovi nuklaerne fizik*, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet
- Mrđa, D., & Bikit, I. (2016), *Osnove fizike čestica i nuklearne fizike*, Novi Sad, Prirodno-matematički fakultet.
- N Todorović, I Stojković, J Nikolov, B Tenjović (2017), *Journal of environmental radioactivity, ^{90}Sr determination in water samples using Cherenkov radiation*
- PerkinElmer, Instrument Manual, *Wallac 1220 Quantulus – Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer* (2005), 1220–931–06, Finland
- Perkin Elmer, *Order Guide*, hardwer manual, Finland (2002.)
- UNSCEAR (2000), Report to the General Assembly with Scientific Annexes - *Sources and Effects of Ionizing Radiation*, United Nations, New York, USA, ISBN: 92-1-142238-8.
- UNSCEAR 2008 REPORT, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation- *Ionizing Radiation: Sources and Effects*, Volume II, United Nations, New York
- World Health Organization (WHO) (2008) *Guideline for Drinking-water Quality*, Third edition, Vol. 1, Geneva
- Yadong Wang, Yonggang Yang, Lijuan Song, Yan Ma, Maoyi Luo, Xiongxin Dai (2018), *Effects of sodium salicylate on the determination of Lead-210/Bismuth-210 by Cerenkov counting*
- *Zakon o zaštiti od ionizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti Srbije*, Službeni glasnik RS 36/2018

BIOGRAFIJA

Milka Zečević (rođ. Veselinović), rođena 14.07.1989. godine u Prokuplju. U Novom Sadu završava osnovnu školu „Kosta Trifković“ i gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj“. Na Prirodno – matematičkom fakultetu u Novom Sadu, Departmanu za fiziku, stiče zvanje diplomirani profesor fizike 2012. godine i master profesor fizike 2013. godine. Na matičnom fakultetu 2015. godine upisuje doktorske studije, obrazovni profil Doktor metodike nastave prirodnih nauka i 2019. godine master akademske studije, istraživački modul - nuklearna fizika.

Od 2012. do 2018. godine radi kao profesor fizike u gimnaziji „Jovan Jovanović Zmaj“ u Novom Sadu. 2018. godine izabrana je za saradnika u nastavi, a 2019. za asistenta za užu naučnu oblast Teorijska i primenjena fizika, na Katedri za fiziku Departmana za opšte discipline u tehnici Fakulteta tehničkih nauka, u Novom Sadu.



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO - MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: Master rad

VR

Autor: Milka Zečević

AU

Mentori: dr Ivana Stojković, docent
dr Jovana Nikolov, vanredni profesor

MN

Naslov rada: Uticaj natrijum-salicilata na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja pri simultanom merenju ^{210}Pb i ^{226}Ra u uzorcima vode

NR

Jezik publikacije: Srpski

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JI

Zemlja publikovanja: Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2020

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

Mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

MA

Fizički opis rada: 7 poglavlja/73 strane/18 referenci/6 tabela/39 slika

FO

<i>Naučna oblast:</i>	Fizika
NO	
<i>Naučna disciplina:</i>	Nuklearna fizika
ND	
<i>Predmetna odrednica</i>	
<i>/ključne reči:</i>	Natrijum-salicilat, Čerenkovljevo zračenje, olovo-210, radijum-226, tečni scintilacioni detektor, Quantulus 1220
PO	
UDK	
<i>Čuva se:</i>	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
ČU	
<i>Važna napomena:</i>	nema
VN	
<i>Izvod:</i>	U radu je opisano poreklo pojave ^{210}Pb i ^{226}Ra u prirodi i na koji način doprinose ukupnoj izloženosti ljudi radijaciji. Predstavljena je veoma jednostavna i efikasna tehnika brojanja Čerenkovljevog zračenja na tečnom scintilacionom brojaču za ova dva radionuklida u vodi. Ispitan je uticaj dodavanja natrijum-salicilata u uzorke ^{210}Pb i ^{226}Ra na poboljšanje metode, povećanjem efikasnosti detekcije i snižavanjem MDA vrednosti, čime se postiže mogućnost primene u svrhu monitoringa voda u kojima se ne očekuju veštački izotopi.
IZ	

<i>Datum prihvatanja teme od strane NN veća:</i>	
DP	
<i>Datum odbrane:</i>	17.09.2020.
DO	
<i>Članovi komisije:</i>	
KO	
<i>Predsednik:</i>	dr Nataša Todorović, redovni profesor
<i>Član:</i>	dr Jovana Nikolov, vanredni profesor, mentor
<i>Član:</i>	dr Ivana Stojković, docent, mentor
<i>Član:</i>	dr Goran Šrbac, vanredni profesor

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph type

DT

Type of record: Printed text

TR

Contents Code: Master's thesis

CC

Author: Milka Zečević

AU

Mentors: Ivana Stojković, PhD, assistant professor
Jovana Nikolov, PhD, associate professor

MN

Title: Sodium salicylate influence on the efficiency of Cherenkov radiation detection in simultaneous measurement of ^{210}Pb and ^{226}Ra in water samples

XI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2020

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publication place: Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4,
Novi Sad

PP

<i>Physical description:</i>	7 chapters/73 pages/18 literature/6 tables/39 pictures
PD	
<i>Scientific field:</i>	Physics
SF	
<i>Scientific discipline:</i>	Nuclear physics
SD	
<i>Subject/key words:</i>	Sodium salicylate, Cherenkov radiation, lead-210, radium-226, liquid scintillation detector, Quantulus 1220
SKW	
UC	
<i>Holding data:</i>	Library od Department od Physics, Trg Dositeja Obradovića 4
HD	
<i>Note:</i>	None
N	
<i>Abstract:</i>	
AB	This paper describes the origin of the occurrence of ^{210}Pb and ^{226}Ra in nature and how they contribute to the total exposure of human to radiation. A very simple and efficient technique for counting Cherenkov radiation on a liquid scintillation counter for these two radionuclides in water is presented. The effect of adding sodium salicylate to ^{210}Pb and ^{226}Ra samples on the improvement of the method, by increasing the detection efficiency and lowering the MDA value, which achieves the possibility of application for the purpose of monitoring waters in which artificial isotopes are not expected, was investigated.

<i>Accepted by the Scientific Board on:</i>	
ASB	
<i>Defended on:</i>	September 17, 2020
DE	
<i>Thesis defend board:</i>	
DB	
<i>President:</i>	Nataša Todorović, PhD, full professor
<i>Member:</i>	Jovana Nikolov, PhD, associate professor mentor
<i>Member:</i>	Ivana Stojković, PhD, assistant professor, mentor
<i>Member:</i>	Goran Šrbac, PhD, associate professor