



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI  
FAKULTET  
DEPARTMAN ZA FIZIKU



# **Optimizacija direktne LSC metode za detekciju $^{14}\text{C}$ u vodi**

- diplomski rad -

*Mentor:* prof. dr Nataša Todorović

*Student:* Sonja Vidović

*Novi Sad, April 2022.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorki prof. dr Nataši Todorović koja mi je pružila priliku da učestvujem u realizaciji ovog eksperimenta, koja je bila tu da mi prenese znanje i da mi da korisne sugestije prilikom samog eksperimenta, kao i pri pisanju ovog rada. Takođe se zahvaljujem i prof. dr Ivani Stojković, prof. dr Jovani Nikolov i mast. hem. Branislavi Tenjović na svojoj pomoći.*

*Pored zahvalnosti za svu pomoć prilikom izrade i pisanja samog rada, dugujem zahvalnost i samoj Katedri za nuklearnu fiziku i svim njenim profesorima i asistentima koji su mi prenosili svoje znanje u toku studija i koji su zaslužni za moju ljubav prema nuklearnoj fizici, koji su uvek bili tu da odgovore na studentske nedoumice i da mi daju korisne savete.*

*Veliku zahvalnost dugujem i svim sebi bliskim ljudima koji su bili tu da me podrže u toku mojih studija.*

# Sadržaj

Uvod .....	3
1. Radioaktivni ugljenik, $^{14}\text{C}$ .....	4
1.1 $^{14}\text{C}$ u prirodi i osnovne karakteristike .....	4
1.2 Beta čestice .....	5
1.2.1 Beta raspad .....	6
1.2.2 Energetski spektar beta čestica .....	8
1.3 Radioaktivno datiranje .....	10
1.4 Veštački izvori $^{14}\text{C}$ i njihov uticaj .....	11
1.4.1 Proizvodnja $^{14}\text{C}$ u nuklearnim reaktorima .....	12
1.5 Monitoring $^{14}\text{C}$ .....	12
2 Tečna scintilaciona spektroskopija .....	14
2.1 Scintilacioni materijali .....	15
2.2 Princip detekcije .....	15
2.3 LSC koktel .....	16
2.4 Procesi koji ometaju LSC detekciju .....	16
2.5 Quantulus 1220 <sup>TM</sup> .....	17
3 Optimizacija metoda za direktno merenje $^{14}\text{C}$ u vodi .....	19
3.1 Kalibracija sistema .....	19
3.2 Podešavanje PAC parametra .....	24
3.3 Optimizacija mernog prozora .....	27
3.3.1 Kalibracija sistema za optimalni ROI .....	28
3.4 Određivanje MDA .....	33
3.5 Zaključak .....	34
Bibliografija .....	35
Biografija .....	37

# Uvod

Tehnika tečne scintilacione spektroskopije - LSC je jedna od metoda detekcije i analize zračenja. Cilj ovog rada je bila optimizacija metode direktnog merenja koncentracija aktivnosti za izotop  $^{14}\text{C}$  u vodi kako bismo imali brzu i efikasnu metodu koja može da se upotrebljava u slučajevima kada nam je potrebna brza detekcija, kao npr. u slučaju havarija na nuklearnim postrojenjima.

U eksperimentalnim merenjima koja su izvršena u ovom radu kao LSC detektor korišćen je Quantulus 1220<sup>TM</sup>. On je niskofonski detektor koji nam omogućava ispitivanja veoma niskih nivoa radioaktivnosti (veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida). Zbog toga što je sam detektor konstruisan od niskoaktivnih materijala omogućena su datiranja izotopom  $^{14}\text{C}$ , kao i precizna merenja niskih radioaktivnosti u okolini [1], što je upravo i glavni razlog korišćenja ovog detektora za merenje niskih nivoa aktivnosti  $^{14}\text{C}$  i u vodi. Kako je ovaj izotop čist beta emiter, u ovom radu smo dali i objašnjenje beta čestica, njihovog raspada, kao i energetskog spektra. Takođe smo dali i opštu sliku o nivou aktivnosti izotopa  $^{14}\text{C}$  prisutnom u prirodi, što nam govori i koje su moguće metode njegovog monitoringa i upotrebe.

Princip detekcije zračenja kod LSC detektora bazira se na pojavi fluorescentne emisije u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji, prilikom čega dolazi do rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula koji emituju fluorescentnu svetlost. Fluorescentnu svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, moguće je konvertovati fotomultiplikatorskim cevima u električne impulse, koji se zatim vode do programa za obradu signala [1].

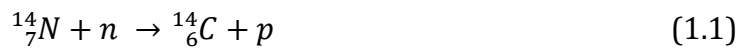
Metoda tečne scintilacione spektroskopije je veoma pogodna prilikom analize voda zbog direktnog kombinovanja uzorka sa tečnim scintilacionim koktelom, zbog manje zahtevne pripreme uzorka i veće efikasnosti brojanja [1]. Upravo zbog ovoga, u ovom radu je izvršena optimizacija direktne LSC metode za detekciju  $^{14}\text{C}$  u vodi, koja može da nam služi za redovni monitoring podzemnih i otpadnih voda iz nuklearnih elektrana na izotop  $^{14}\text{C}$ , ali pre svega, u slučaju bilo kakvih nuklearnih katastrofa imamo metodu kojom je moguće na brz, efikasan i jednostavan način odrediti nivoe zračenja kojim su kontaminirane vode u životnoj sredini. Opisan je način pripreme uzoraka, predstavljeni su uopšteni postupci optimizacije sistema, kao i relevantni parametri koje smo posmatrali, a zatim su dati podaci merenja i tumačenja dobijenih rezultata.

# 1. Radioaktivni ugljenik, $^{14}\text{C}$

## 1.1 $^{14}\text{C}$ u prirodi i osnovne karakteristike

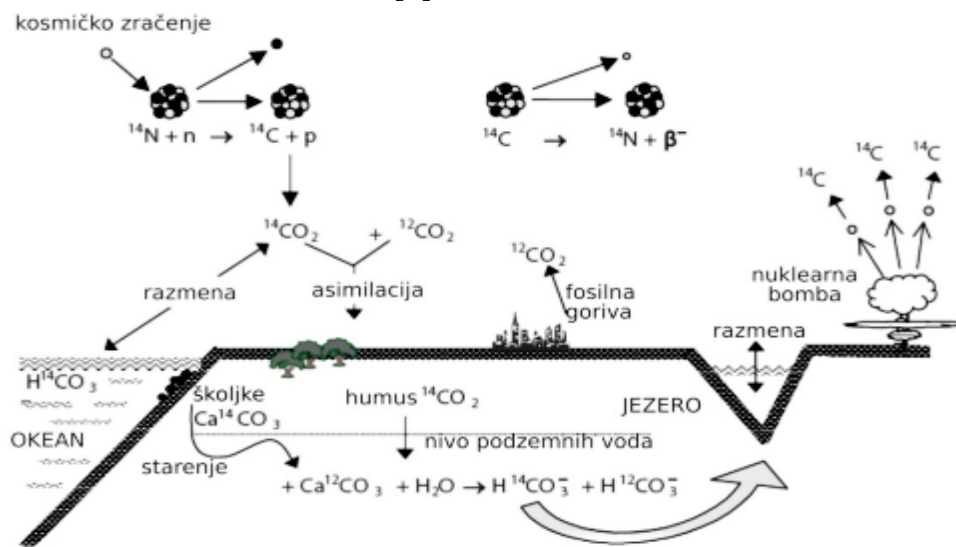
Izotopi su atomi istog elementa koji imaju jednak broj protona, a različit broj neutrona. Ugljenik je jedan od prvih otkrivenih hemijskih elemenata u prirodi i može da se nađe u obliku tri izotopa  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  i  $^{14}\text{C}$ . Najzastupljeniji izotop ugljenika u prirodi je  $^{12}\text{C}$  i njega čini šest protona i šest neutrona. Drugi, teži izotop ugljenika je  $^{13}\text{C}$  i on ima šest protona i sedam neutrona. Oba izotopa,  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ , su stabilni izotopi, što znači da ne doživljavaju spontanu transformaciju u neki drugi ugljenikov izotop ili neki drugi element. Odnosno, jezgra ova dva izotopa nisu radioaktivna. S druge strane, ugljenikov izotop  $^{14}\text{C}$ , koji se drugačije naziva i radiokarbon, ima šest protona i osam neutrona i jeste radioaktivan, te stoga predstavlja predmet izučavanja nuklearne fizike [3].

Pojava izotopa  $^{14}\text{C}$  u prirodi je prvi put primećena 1946. godine. Ovaj izotop se u prirodi obrazuje u gornjim delovima atmosfere, putem nuklearne reakcije [4]:



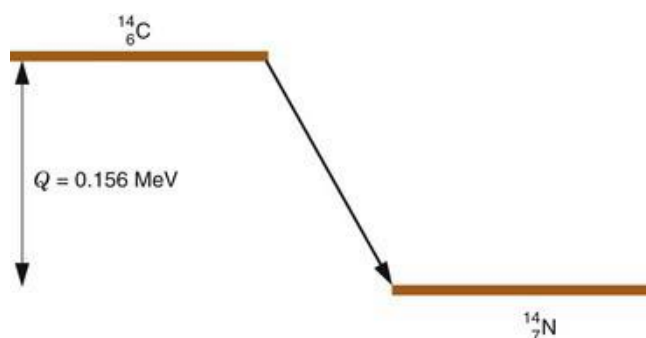
$^{14}_7\text{N}$  – stabilni izotop azota,  $n$  – termalni neutron,  $^{14}_6\text{C}$  – radioaktivni ugljenik koji dobijamo kao produkt reakcije,  $p$  – proton, koji je takođe produkt reakcije.

Termalni neutroni koji su nam neophodni za odvijanje ove nuklearne reakcije se stvaraju putem interakcije visoko energetskog kosmičkog zračenja sa molekulima u gornjim slojevima atmosfere. Nakon što su stvoreni termalni neutroni oni reaguju sa atomima azota koji se prirodno nalaze u atmosferi i kao produkt reakcije dobijamo  $^{14}\text{C}$ . Kako se ova reakcija dešava u prirodi, dobijeni  $^{14}\text{C}$  vrlo brzo oksidiše prilikom čega dolazi do stvaranja  $^{14}\text{CO}_2$ , koji se meša sa  $\text{CO}_2$ , ugljen-dioksidom koji nije radioaktivne prirode. Ovo znači da svi živi organizmi, biljke i životinje, sadrže u sebi radioaktivni ugljenik u otprilike istoj količini u kojoj se on nalazi i u vazduhu [4]. S tim da treba napomenuti da su ovo veoma male koncentracije, s obzirom da otprilike 99% ugljenika u prirodi čini  $^{12}\text{C}$ , a skoro 1% čini  $^{13}\text{C}$  [3].



Slika 1.1: Poreklo i distribucija  $^{14}\text{C}$  u prirodi [4]

Izotop  $^{14}\text{C}$  se raspada putem negativnog beta raspada, pri čemu dolazi do oslobađanja maksimalne energije u iznosu od  $156\text{ keV}$ . Pri raspadu  $^{14}\text{C}$  se transformiše u stabilan izotop  $^{14}\text{N}$  i dolazi do emisije negativne beta čestice, odnosno elektrona:



Slika 1.2: Šema raspada izotopa  $^{14}\text{C}$  [5]

Kako je u pitanju radioaktivni, u ovom slučaju beta, raspad to znači da je zračenje koje se oslobađa ovom prilikom jonizujuće zračenje<sup>1</sup>. Prilikom negativnog beta raspada jedan neutron  $^{14}\text{C}$  se prilikom emisije negativne beta čestice (elektrona) transformiše u proton, tako da sada dobijeni element ima u svom sastavu jedan neutron manje, a jedan proton više, što odgovara stabilnom izotopu azota.

Period poluraspada izotopa  $^{14}\text{C}$  iznosi  $T_{1/2} = 5730(40)\text{ godina}$  [4]. Period poluraspada je ono vreme za koje će se od početnog broja nestabilnih jezgara u nekom uzorku raspasti tačno polovina njih [6].

## 1.2 Beta čestice

Pod pojmom beta čestica podrazumavaju se čestice visoke energije koje nastaju u procesu beta raspada. Beta raspad se obično dešava u jezgrima koja imaju previše neutrona da bi bili stabilne tvorevine. Imamo dve vrste beta čestica, a to su elektroni i pozitroni. Elektroni nose negativno naelektrisanje, dok su pozitroni pozitivno naelektrisane čestice [7].

Masa beta čestica može da se izrazi na neki od sledećih načina [6]:

$$m_\beta = 9.109390 \cdot 10^{-31}\text{ kg}$$

$$m_\beta = 5.485799 \cdot 10^{-4}\text{ u}$$

$$m_\beta = 0.5109988\text{ MeV}$$

Kako ove čestice imaju malu masu, i mogu biti emitovane sa velikim iznosima energija, to znači da one mogu dostići relativističke brzine, tj. brzine bliske brzini svetlosti. U tim slučajevima bismo morali da koristimo relativističke relacije pri računu.

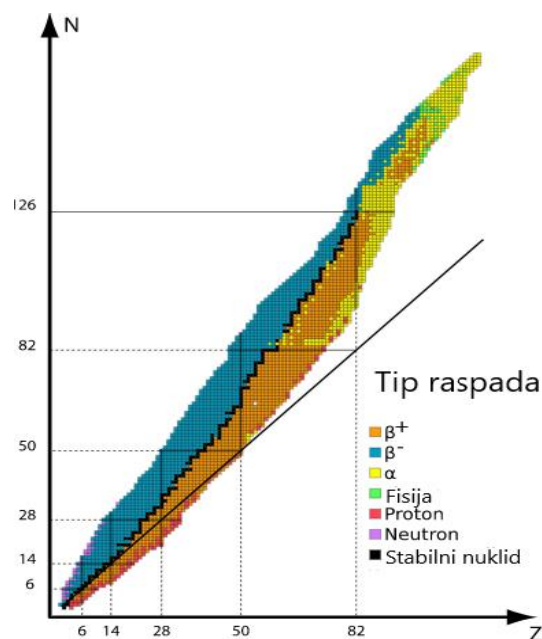
<sup>1</sup> Jonizujuće zračenje ima energiju dovoljnu da izaziva jonizaciju sredine kroz koju prolazi i može da izazove biološke efekte u tkivima.

Jedan od osnovnih načina na koji beta čestice gube energiju je putem jonizacije<sup>2</sup>. Beta čestice imaju identičnu masu kao i orbitalni elektroni sa kojima interaguju. To znači da beta čestice ne zadržavaju stalni pravac kretanja, nego bivaju skrenute. Iz tog razloga putanja beta čestica je izlomljena linija i njihov domet se znatno razlikuje od dužine traga, odnosno pređenog puta čestice [6]. Domet im je obično 10 cm u vazduhu, u zavisnosti od energije koju poseduju, ili nekoliko milimetara u materijalima većeg rednog broja, npr. aluminijum [7].

Dve vrste beta čestica, pozitroni i elektroni, gotovo na identičan način reaguju sa materijom. Jedina značajna razlika se sastoji u tome da kada elektroni gube svoju kompletnu energiju bivaju zahvaćeni od strane nekog atoma i pretvore se u običan orbitalni elektron, dok pozitroni kada izgube energiju, doživljavaju anihilaciju sa jednim elektronom. Tom prilikom obe čestice nestaju, uz stvaranje dva gama kvanta zračenja od 511 keV, koji se razilaze pod uglom od 180° [6].

### 1.2.1 Beta raspad

Beta raspad je proces koji ima za posledicu emisiju beta čestica i ovo je ujedno i najčešći oblik spontane transformacije jezgra. Najveći broj jezgara koji se nalaze na proton-neutronske šemi doživljava beta raspad, nezavisno od toga da li su u pitanju teška ili laka jezgra.



Slika 1.3: Proton-neutronska šema stabilnosti [8]

$N$  – broj neutrona u jezgru

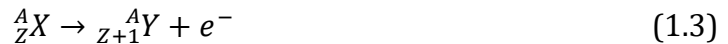
$Z$  – broj protona u jezgru

Jezgra iz oblasti koja se nalazi ispod linije stabilnosti se raspadaju emitujući negativnu beta česticu, dok jezgra iznad linije stabilnosti emituju pozitron (pozitivne beta čestice) ili dostižu stabilno stanje zahvatom orbitalnog elektrona. Neka teža jezgra, iznad linije stabilnosti, mogu doživljavati alfa raspad [6].

<sup>2</sup> Radijacioni gubici su ovde zanemarljivi [6].

Periodi poluraspada poznatih beta emitera se kreću u veoma širokom opsegu veličina,  $T_{1/2} = [10^{-2}s, 4 \cdot 10^{12}godina]$ . Ukupna energija koja se realizuje u beta raspadu se takođe kreće u širokom intervalu,  $E = [18 keV, 16.6 MeV]$ . Odavde se moglo zaključiti da je proces beta raspada mnogo komplikovaniji nego kod alfa raspada [6].

*Raderford-Sodijev zakon pomeranja* je definisan 1903. godine. On nam kaže da se elementi koji emituju beta zračenje vremenom pretvaraju u elemente koji se u periodnom sistemu nalaze jedno mesto udesno, pri čemu oba, predak i potomak, imaju jednaku atomsku masu. Ovaj zakon nam ustvari opisuje proces beta raspada pri emisiji negativne beta čestice:



$X$  – jezgro predak

$Y$  – jezgro potomak

$A$  – maseni broj jezgra

$Z$  – redni broj (broj protona) jezgra

$e^-$  – elektron (negativna beta čestica)

S obzirom da se jezgro sastoji od protona i neutrona, a da novonastalo jezgro, putem beta raspada, u ovom slučaju, ima u svom sastavu jedan proton više, u odnosu na jezgro pretka, to znači da se emisijom negativne beta čestice jedan neutron iz jezgra transformisao u proton. Pri ovome oba jezgra, predak i potomak, imaju isti maseni broj, odnosno jednak broj nukleona (zbir protona i neutrona u jezgru), pa možemo da zaključimo da je u pitanju izobarski proces ( $A = const.$ ) [6].

Otkrićem veštačke radioaktivnosti, 1936. godine, došlo je do otkrića beta raspada prilikom kog se kao beta čestica emituje pozitron. Ovde je isto u pitanju izobarski proces, ali se ovom prilikom jedan proton iz jezgra transformiše u neutron, pa jezgro potomak u svom sastavu ima jedan proton manje od jezgra pretka [6]:



$e^+$  – pozitron (pozitivna beta čestica)

Daljim proučavanjem otkriveno je da je moguć slučaj da jedno nestabilno jezgro zahvati jedan od orbitalnih elektrona (najčešće sa K ljuske), prilikom čega od jednog protona iz unutrašnjosti jezgra i jednog zahvaćenog orbitalnog elektrona nastaje neutron. Tada, jezgro potomak u svom sastavu ima jedan proton manje. Ovaj proces je takođe izobarski jer mu se, kao ni kod prethodna dva, ne menja maseni broj. *Elektronski zahvat* ili *K zahvat*:



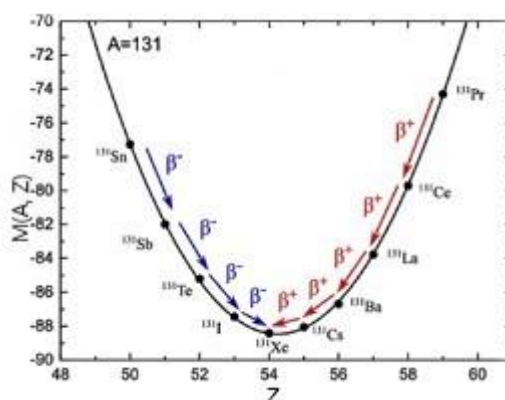
Nakon zahvata elektrona primećuje se zračenje karakteristično za optički spektar atoma potomka, po čemu možemo i da prepoznamo ovaj proces. Do ovog zračenja dolazi pošto se na upražnjeno mesto na K ljusci spušta elektron sa neke od viših orbitala, pa se ovim putem rešava viška svoje energije [6].



U jednom izobarnom nizu, nakon nekoliko uzastopnih beta prelaza dobija se stabilno jezgro. Iz Vajscekerove formule<sup>3</sup>, za neki izobarni niz,  $A = const$ , znamo da je masa jezgara u nizu kvadratna funkcija rednog broja  $Z$  i da je oblika parabole. Minimum te funkcije, koji nalazimo iz prvog izvoda, daje jezgro koje u tom izobarnom nizu ima najmanju masu i koje je stabilno [6].

Sva jezgra kojima je redni broj veći od  $Z_0$  imaju veću masu, što znači da doživljavaju pozitronski raspad (ili zahvat elektrona), a jezgra manjeg rednog broja i veće mase nego što je ima jezgro sa rednim brojem za jedinicu većim zadovoljavaju uslov za emisiju negativne beta čestice [6].

$Z_0$  – redni broj jezgra najmanje mase u izobarnom nizu

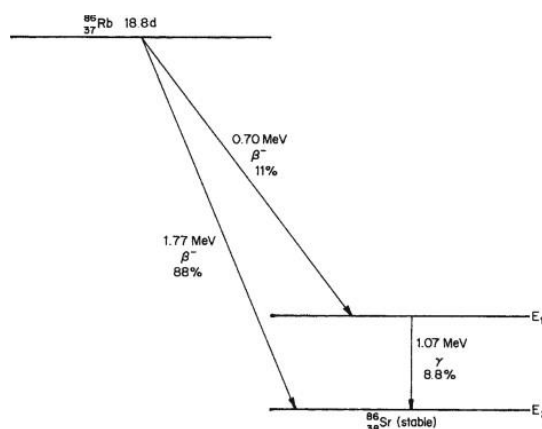


Slika 1.4: Zavisnost mase jezgra od rednog broja za  $A = 131$  [9]

Za jednu odabranu vrednost neparnog masenog broja postoji jedna vrednost rednog broja  $Z$  koja daje stabilnu konfiguraciju nukleona [6].

## 1.2.2 Energetski spektar beta čestica

Energija koja se oslobodi u  $\beta^-$  i  $\beta^+$  raspadu zavisi od razlike mase jezgra pretka i zbira masa jezgra potomka i elektrona (pozitrona). Energija koja se oslobodi kod elektronskog zahvata može se izračunati iz razlike zbira mase elektrona i jezgra pretka i mase jezgra potomka [6]. Na slici 1.5 prikazan je šematski prikaz beta raspada izotopa  $^{66}_{37}\text{Rb}$ .



Slika 1.5: Šematski prikaz beta raspada izotopa  $^{66}_{37}\text{Rb}$  [10]

<sup>3</sup> Vajscekerova formula – poluempirijska jednačina koja daje opis mase jezgra po modelu kapi.

Iz zakona održanja energije dobijamo uslove koji moraju da budu zadovoljeni da bi se beta raspad mogao odigrati. Za negativni beta raspad uslov je:

$$M_{at}(A, Z) > M_{at}(A, Z + 1) \quad (1.6)$$

Uslov za pozitronski raspad:

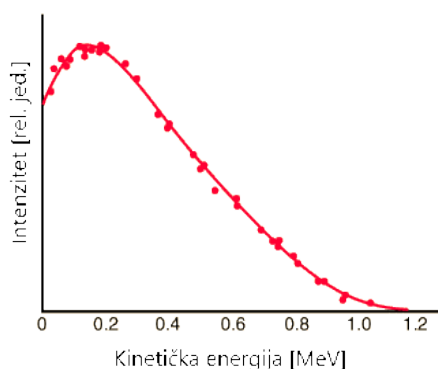
$$M_{at}(A, Z) > M_{at}(A, Z - 1) + 2m_e \quad (1.7)$$

Uslov za zahvat elektrona:

$$M_{at}(A, Z) > M_{at}(A, Z - 1) \quad (1.8)$$

Sve mase koje učestvuju u raspadu su veoma striktno određene. Odavde se moglo očekivati da će sve beta čestice koje se emituju u raspadu jednog radioizotopa imati istu energiju, ako se jezgro potomak stvara u osnovnom energetskom stanju. Takođe, pretpostavka je bila da ukoliko imamo slučaj da se jezgro potomak stvara u pobuđenim energetskim stanjima tada bi beta čestice po energijama bile podeljene u nekoliko grupa, a jezgro bi se viška energije oslobađalo emisijom gama zračenja (slika 1.5). Tom prilikom energetski spektar beta čestica bi bio diskretnog karaktera i sastojao bi se od nekoliko linija [6].

Nakon esperimentalnih merenja beta spektara ustanovljeno je da pretpostavka nije bila dobra, jer se dobijao kontinualni oblik beta spektra emitovanih čestica [6].



Slika 1.6: Energetski spektar negativnih beta čestica izotopa  $^{210}\text{Bi}$  [10]

Merenjima je ustanovljeno da beta čestice imaju sve moguće energije od nulte, pa sve do neke maksimalne vrednosti, koja odgovara razlici energetskih stanja koja poseduju učesnici na početku i po okončanju raspada [6].

Ustanovljeno je da samo zanemarljiv broj beta čestica u raspadu odnosi kompletnu energiju koja im stoji na raspolaganju, a sve ostale čestice imaju energiju koja je manja od nje. Pretpostavka da beta čestice dele energiju sa gama fotonima u svim mogućim iznosima nije bila održiva, jer bi u tom slučaju i gama zračenje moralo imati kontinuiran spektar, a znamo da to nije slučaj, jer je u pitanju linijski spektar. Pored toga, tu je i činjenica da i prilikom stvaranja jezgra potomka u osnovnom stanju, kada nemamo emisiju gama fotona, spektar beta čestica je i dalje kontinualan [6].

Tek 1930. godine je Pauli dao teorijsko objašnjenje ovog problema koje je imalo smisla, ali se na eksperimentalnu potvrdu, kada je i potvrđena ova pretpostavka, moralo čekati još 24 godine [6].

Paulijeva pretpostavka je bila da se prilikom emisije beta čestice emituje još jedna čestica kojoj je dao naziv *neutrino*. U ovom slučaju emitovani elektron (pozitron) i neutrino bi podelili ukupnu energiju raspada koja im stoji na raspolaganju u svim mogućim iznosima, što konačno daje za posledicu kontinualni beta spektar. Ova pretpostavka je na kraju i potvrđena, ali se na potvrdu moralo duže čekati zbog osobine neutrina da veoma slabo reaguje sa materijom, što je istraživačima otežalo samu njegovu detekciju. Takođe, iz zakona održanja momenta impulsa, po Dirakovoj teoriji neutrino mora da ima i antičesticu – *antineutrino*. Antineutrino se od neutrina razlikuje isključivo po načinu na koji se međusobno odnose vektori momenta impulsa i pravca kretanja. Usvojeno je da su kod neutrina ova dva vektora antiparalelna, dok su kod antineutrina paralelni [6].

Sada, procese beta raspada možemo da zapišemo u odgovarajućoj formi [6]. Negativni beta raspad pišemo u obliku:



Zapis pozitronskog beta raspada:



Elektronski zahvat:



${}^1_0n$  – neutron

${}^1_1p$  – proton

${}^0_{-1}e$  – elektron

$\bar{\nu}$  – antineutrino

${}^0_{+1}e$  – pozitron

$\nu$  – neutrino

### 1.3 Radioaktivno datiranje

Radioaktivno datiranjem putem izotopa  ${}^{14}\text{C}$  je primenjivo samo na organske i neke neorganske materijale (ne primenjuje se na metale). Glavna tri principa za datiranje su putem gasnih proporcionalnih detektora, tečne scintilacione spektroskopije i akceleratorne masene spektroskopije [12].

Datiranje izotopom  ${}^{14}\text{C}$  je metod koji nam obezbeđuje objektivnu procenu starosti materijala poteklih od živih organizama, u čijem sastavu se nalazi ugljenik. Takvi materijali su npr. fosilni ostaci. Starost može da se proceni merenjem količine izotopa  ${}^{14}\text{C}$  koji je prisutan u uzorku i njegovim poređenjem sa internacionalno korišćenim referentnim standardom [12].

Zbog uticaja tehnike radioaktivnog datiranja na modernog čoveka ovo je bilo jedno od najznačajnijih otkrića 20. veka. Arheologija i druge antropološke nauke koriste datiranje radioaktivnim ugljenikom da potvrde ili opovrgnu svoje teorije. Tokom godina

datiranje ovim izotopom pronašlo je svoje primene i u geologiji, hidrologiji, geofizici, meteorologiji, okeanografiji, kao i u biomedicini [12].

Izotop  $^{14}\text{C}$  se konstantno proizvodi u atmosferi, kao posledica kosmičkog zračenja, što znači da u atmosferi imamo relativno konstantan odnos  $^{12}\text{C}:^{14}\text{C}$ . Kako biljke vrše proces fotosinteze one tom prilikom usvajaju  $\text{CO}_2$  iz atmosfere i samim tim u svoj organizam unose odnos ova dva izotopa u količini u kojem se on nalazi u atmosferi u vreme njihovog životnog veka. S obzirom da se ishrana ljudi i životinja zasniva na biljkama i mi isti odnos  $^{12}\text{C}:^{14}\text{C}$  unosimo u svoj organizam. Kada organizam umre on više nije sposoban da unosi u sebe nove količine izotopa  $^{14}\text{C}$ , dok ona količina izotopa koja već postoji u organizmu se postepeno smanjuje usled radioaktivnog raspada. Merenjem odnosa  $^{12}\text{C}:^{14}\text{C}$  u telu se može odrediti pre koliko vremena je organizam umro [13], koristeći se formulom radioaktivnog raspada [6]:

$$N_0 = N \cdot e^{-\lambda t} \quad (1.12)$$

$N_0$  – broj jezgara posmatranog radioizotopa u početnom trenutku

$N$  – broj radioaktivnih jezgara u posmatranom trenutku

$\lambda$  – konstanta radioaktivnog raspada

$t$  – proteklo vreme

Konstanta radioaktivnog raspada predstavlja verovatnoću da se neko radioaktivno jezgro raspadne u jedinici vremena. Ova veličina je karakteristika svakog pojedinog radioizotopa, odnosno znači da je konstantna veličina za jedan izotop [6].

Za uzorak se pretpostavlja da je originalno imao isti odnos ova dva izotopa kao što imamo i u atmosferi, a pošto se zna veličina samog uzorka može se izračunati ukupan broj atoma dobijajući početni broj radioaktivnih jezgara u originalnom uzorku. Merenjem preostalih radioaktivnih jezgara dobijamo proteklo vreme [13]. Naravno, ovakav račun pravi nekoliko pretpostavki, kao npr. da se nivo izotopa  $^{14}\text{C}$  u atmosferi nije menjao kroz istoriju. U stvari, nivo ovog izotopa se s vremenom dosta promenio i kao rezultat toga moramo da uvedemo određene korekcije u gornjoj formuli, koristeći se podacima iz drugih izvora. Ovo se radi putem kalibracione krive, koja praktično konvertuje merenja izotopa  $^{14}\text{C}$  u uzorku u određeni istorijski vremenski period [14,15].

Iako je ovo vrlo zgodna tehnika velike primenljivosti, ne mogu se svi materijali datirati na ovaj način. Većina, ako ne i sva, organska jedinjenja mogu da se datiraju. Neke neorganske materije, kao što su oklopi školjki od neke vrste kalcijum-karbonata, isto mogu da budu datirane dokle god je obrazovanje mineralne strukture uključivalo i usvajanje izotopa  $^{14}\text{C}$  iz atmosfere [12].

## 1.4 Veštački izvori $^{14}\text{C}$ i njihov uticaj

Ugljenikov izotop  $^{14}\text{C}$  se takođe formira kao posledica nuklearnih reakcija veštačkim putem, npr. ispuštanja  $^{14}\text{C}$  iz postrojenja koja sintetizuju radio-obeleživače za istraživanja u biomedicini, biologiji i poljoprivredi ili ispuštanja u okolinu iz bolnica, univerzitetskih i naučnih centara, ali je ovo relativno mali efekat [1, 16]. Deo se proizvodi prilikom normalnog režima rada nuklearnih elektrana, isto u zanemarljivoj količini. S druge strane, količina radioaktivnog ugljenika proizvedena kao posledica testiranja nuklearnog oružja u atmosferi 50-ih i 60-ih godina je značajna. Za veoma kratak vremenski period, količina ovog radioizotopa se u atmosferi skoro udvostručila.

Ovo znači da je veoma lako razlučiti materijal koji datira od pre nuklearnih testiranja i posle njega metodom datiranja izotopom  $^{14}\text{C}$  [16].

Drugi značajni veštački efekti bitni za datiranje radioaktivnim ugljenikom su posledice sagorevanja fosilnih goriva. Ovo ima za posledicu ispuštanje velikih količina ugljen-dioksida u atmosferu koji uopšte ne sadrži izotop  $^{14}\text{C}$ . Razlog za potpuni izostanak ovog izotopa kod fosilnih goriva je ta što organski materijal od kog su nastala fosilna goriva je jako star. To znači da dolazi do promene odnosa izotopa  $^{12}\text{C}$ : $^{14}\text{C}$  u atmosferi. Ovaj efekat je poznat pod nazivom "*Suess effect*". Delimično zbog ovoga, je veoma teško datirati materijal u periodu od 1650. do 1950. godine [16].

### 1.4.1 Proizvodnja $^{14}\text{C}$ u nuklearnim reaktorima

$^{14}\text{C}$  se veštački proizvodi u svim vrstama nuklearnih reaktora nuklearnim reakcijama zahvata termalnih neutrona na izotopima ugljenika, azota i kiseonika prisutnih u nuklearnom gorivu, oblogama reaktora, rashladnoj tečnosti, moderatorima, kao i u materijalima od kojih je izgrađen reaktor. Frakcija generisanog  $^{14}\text{C}$  oslobađa se kontinuirano tokom normalnog rada nuklearnih elektrana, uglavnom u dva hemijska oblika: procesima oksidacije kao ugljen-dioksid ( $\text{CO}_2$ ) i procesima redukcije, najčešće u obliku  $\text{CH}_4$ . U svim vrstama reaktora  $^{14}\text{C}$  se emituje u okolinu u obliku  $^{14}\text{CO}_2$  [1].

Nuklearne reakcije koje dovode do nastanka  $^{14}\text{C}$  u reaktorima su [1]:

- $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$  koja nastaje zahvatom termalnih neutrona na jezgima  $^{14}\text{N}$  (nuklearni presek za reakciju je 1,83 barna)
- $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$  koja nastaje zahvatom termalnih neutrona na jezgima  $^{17}\text{O}$  (nuklearni presek za reakciju je 0,24 barna)
- $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$  reakcija sa malom vrednošću nuklearnog preseka ( $0,9 \cdot 10^{-3}$  barna)
- $^{15}\text{N}(n,d)^{14}\text{C}$  reakcija sa veoma malom vrednošću nuklearnog preseka ( $2,5 \cdot 10^{-7}$  barna)
- $^{16}\text{O}(n,3\text{He})^{14}\text{C}$  reakcija sa veoma malom vrednošću nuklearnog preseka ( $5,0 \cdot 10^{-8}$  barna)

Jezgra azota, kiseonika i ugljenika na kojima se nuklearna reakcija odigrava prisutni su u velikim količinama u nuklearnom gorivu, kao i u oblogama reaktora, moderatorima, sistemima za hlađenje i materijalima od kojih je reaktor izrađen, bilo kao sastavni konstituenti ili kao nečistoće. Kao posledica ovoga,  $^{14}\text{C}$  proizveden u nuklearnim reaktorima može da se direktno ispušta u životnu sredinu u gasovitoj formi iz uređaja za hlađenje i/ili moderatora, ili u mnogo manjoj količini u tečnom obliku u vidu tečnih efluenata. U jezgru reaktora  $^{14}\text{C}$  ostaje sve do dekomisije reaktora ili se zadržava u istrošenom nuklearnom gorivu. Iz nuklearnog goriva  $^{14}\text{C}$  ispušta se u okolinu u gasovitoj formi [1].

Količina  $^{14}\text{C}$  proizvedena u nuklearnim reaktorima zavisi od obogaćenja goriva, temperature i relativnih masa goriva, moderatora i sistema za hlađenje, kao i od koncentracije azotnih nečistoća u tim sistemima [1].

## 1.5 Monitoring $^{14}\text{C}$

Monitoring izotopa  $^{14}\text{C}$  podrazumeva praćenje koncentracije aktivnosti ovog izotopa u vazduhu, rečnim i podzemnim vodama i on se najčešće vrši u okolini nuklearnih elektrana ili u okolini mesta gde se odlaže nuklearni otpad. Povećane koncentracije aktivnosti ovog izotopa, uz tricijum, jedan su od glavnih pokazatelja mogućih havarija

na nuklearnim postrojenjima. Iz ovog razloga, veoma je bitno da imamo pouzdane metode za ispitivanje nivoa  $^{14}\text{C}$ , u različitim uzorcima, u cilju praćenja ispuštanja ovog radionuklida i kontrolisanja nivoa njegove aktivnosti u okolini [17].

Obično postoje dva sistema za monitoring  $^{14}\text{C}$  koji se ispušta iz nuklearnih postrojenja. To su sistemi za monitoring otpada i sistemi za monitoring okoline. Sistemi za monitoring otpada se koriste da se direktno meri nivo  $^{14}\text{C}$  u vazdušnom i tečnom otpadu pre ispuštanja u okolinu, dok su sistemi za monitoring okoline namenjeni da mere prirodne nivoe ovog izotopa analizirajući uzorke iz okoline, kao što su npr. uzorci iz atmosfere i površinskih voda. Ova dva sistema se nadopunjuju. Sistem za monitoring okoline obezbeđuje tačnu procenu radijacione izloženosti stanovništva, dok sistem za monitoring otpada obezbeđuje direktne podatke o količini radionuklida i njihovoj vrsti (da li je u pitanju tricijum ili radioaktivni ugljenik) koji se ispuštaju iz nuklearnih postrojenja. Stoga, ova dva sistema se često koriste istovremeno [17].

## 2 Tečna scintilaciona spektroskopija

Tečna scintilaciona spektroskopija (*Liquid Scintillation Counting – LSC*) je tehnika detekcije i kvantitativne analize radionuklida. Veoma je zastupljena u interdisciplinarnim studijama, s obzirom na to da se primenjuje u biološkim, hemijskim i fizičkim laboratorijama i naukama koje uključuju zaštitu i unapređenje životne sredine. Ona pre svega uključuje analizu alfa i beta emitera, mada je moguće detektovati i gama zračenje, X-zračenje, Augerove elektrone i elektrone emitovane u procesima interne konverzije[1].

Prednosti  $\alpha/\beta$ -spektrometrije na LS brojačima uključuju visoku efikasnost detekcije (blizu 100% za  $\alpha$ -čestice i visokoenergetske  $\beta$ -čestice) u odnosu na gasne brojače,  $4\pi$  geometriju uzoraka, činjenicu da nema pojave samoapsorpcije u uzorcima, jednostavnu pripremu uzoraka (koja podrazumeva mešanje sa koktelom), značajna poboljšanja tehnika pripreme uzoraka poslednjih godina zbog kojih je moguće dostići veoma nizak prag detekcije te merenje prirodnih nivoa radioaktivnosti, automatizaciju merenja velikog broja uzoraka koja uključuje kompjutersku obradu podataka, simultano  $\alpha/\beta$ -merenje sa razdvajanjem spektara pomoću analizatora oblika impulsa - PSA kola uz mogućnost određivanja energije nuklearnog zračenja, nizak nivo pozadinskog zračenja (*background*) uz veliku osetljivost na detekciju  $\alpha$ -čestica, i na kraju, veliku mogućnost izbora različitih geometrijskih formi u izvođenju eksperimenata [1].

Istorijski razvoj LSC tehnika započeo je otkrićem H. Kallmanna (1937) da organska aromatična jedinjenja mogu konvertovati apsorbirano UV zračenje u svetlost. Kvantifikacija radioaktivnosti omogućena je detekcijom fluorescentnih emisija, koje su posledica deekscitacija u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji. Fluorescentnu svetlost moguće je konvertovati u fotomultiplikatorima u snop elektrona, odnosno u električni impuls [1].

U početku se LSC uređajima merila aktivnost radiozotopa  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  i  $^{32}\text{P}$ , koji su se koristili u medicini kao obeleživači. Prvi komercijalni tečni scintilacioni brojač proizveo je Packard Instruments 1953. godine [1].

Prvi LSC brojači zasnivali su se na merenju struje na anodi jednog fotomultiplikatora, kao funkcije nivoa radioaktivnosti. Uvođenjem koincidentnih brojača sa dva PMT-a<sup>4</sup>, detekcija se zasniva na principu dve naspramne fotomultiplikatorske cevi koje detektuju lavinu fotona, a koincidentna elektronika omogućuje detekciju impulsa ako oba PMT-a zabeleže tok fotona istovremeno (unutar 20 ns). Na taj način smanjen je uticaj pozadinskog zračenja i šuma gotovo za red veličine u odnosu na jedan fotomultiplikator i poboljšana je rezolucija spektara radioaktivnih izotopa. Antikoincidentni sistemi se i danas koriste, pošto omogućuju merenje niskoenergetskih  $\beta$ -čestica (prvenstveno detekciju  $^3\text{H}$ , kao i  $^{14}\text{C}$ ), zbog značajne redukcije signala koji potiču od pozadinskog zračenja u odnosu na brojač sa jednim fotomultiplikatorom [1].

Sredinom 80-ih počela je upotreba LSC-a i za detekciju alfa čestica, nakon pronađene metode uspešnog razdvajanja alfa/beta spektara pomoću kola za analizu oblika impulsa – PSA [1].

---

<sup>4</sup> PMT – *Photomultiplier tube*

## 2.1 Scintilacioni materijali

Scintilatori su materijali koji u interakciji sa zračenjem, nakon što bivaju pobuđeni ili jonizovani, emituju vidljivu svetlost, odnosno pokazuju osobinu luminescencije. Većina njih je neprozirna za sopstvenu svetlost, što znači da apsorbuju iste talasne dužine svetlosti koju i emituju, što onemogućava da se takvi materijali u celoj svojoj zapremini koriste kao scintilacioni detektori. Organski scintilatori su prozirni za sopstvenu svetlost, pa se koriste kao detektori jonizujućeg zračenja [1].

Svi scintilatori se mogu podeliti na: neorganske, organske i gasovite [1].

Neorganski scintilatori su monokristali nekih neorganskih jedinjenja, odnosno alkalnih metala (alkalnih jodida), koja sadrže malu koncentraciju nečistoća, oko 0,1%. Ove nečistoće, tzv. aktivatori, dodaju se jer sami kristali nisu prozirni za sopstvenu svetlost [1].

Gasoviti scintilatori su smeše plemenitih gasova kod kojih atomski prelazi rezultuju scintilacijama. Pošto emituju svetlost u UV oblasti, dodaju im se gasovi (npr. azot) koji pomeraju emisioni spektar. Imaju veoma kratko vreme raspada, veoma malu efikasnost za  $\gamma$  - detekciju, pa se koriste za detekciju teških čestica [1].

Organski scintilatori su aromatična organska jedinjenja (planarni molekuli benzenovih prstenova), koji mogu biti u kristalnoj formi, ili pak rastvoreni u čvrstoj prozirnoj plastici ili u organskim tečnostima [1].

Postoji nekoliko vrsta organskih scintilatora: čisti organski scintilatori, plastični i tečni [1].

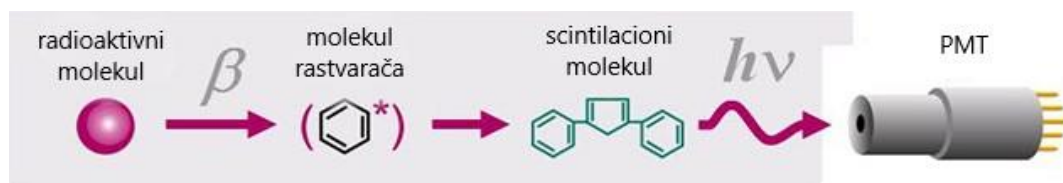
Tečni organski scintilatori dobijaju se rastvaranjem primarnih organskih scintilatora u odgovarajućim rastvaračima, uz eventualni dodatak sekundarnih rastvorenih scintilatora koji pomeraju emitovani spektar talasnih dužina radi boljeg poklapanja sa spektralnom osetljivošću PMT-a [1].

## 2.2 Princip detekcije

Kod molekula tečnosti koje mogu da se upotrebljavaju kao scintilatori svako energetsko stanje (osnovna i pobuđena) poseduje još veliki broj vibracionih i rotacionih stanja [6].

Prilikom pobude ovakvog molekula na neko više energetsko stanje deo energije pobude se troši na prelaze između vibracionih nivoa pobuđenog stanja. Prilikom prelaska molekula sa pobuđenog na osnovno energetsko stanje emituje se foton. Tom prilikom može se desiti da je energija fotona manja od energije pobude molekula. Ovo ima za posledicu pomeranje opsega talasnih dužina svetlosti koje se emituju u odnosu na opseg talasnih dužina svetlosti koje se apsorbuju [6], odnosno kažemo da su ovi materijali (organski scintilatori) prozirni za sopstvenu svetlost [1].

Emitovana svetlost ima veću talasnu dužinu od apsorbovane svetlosti, što znači da će emitovana svetlost (nakon što jonizujuće zračenje pobudi molekule organskog scintilatora) uspeti da izbegne apsorpciju i iznosiće informacije o odigranoj interakciji [6].



Slika 2.1: Šematski prikaz detekcije tečnim scintilacionim detektorom [18]



## 2.3 LSC koktel

Tehnike tačne scintilacione spektroskopije podrazumevaju barem elementarnu pripremu uzoraka pre merenja – njihovo mešanje sa scintilatorima. Uzorci, koji pre toga mogu da se prevode u tečno stanje, prekoncentrišu i slično, mešaju se sa raznim komercijalno dostupnim smešama scintilatora u tečnom stanju, tzv. scintilacionim koktelima [1].

Bez obzira na tehniku pripreme uzorka, sredina u kojoj se vrše LSC merenja uvek je scintilacioni koktel, pa su poznavanje karakteristika i odabir pogodnog koktela suštinski korak u pripremi uzoraka. Uloga rastvarača u LSC koktelu je da apsorbuje energiju nuklearnih raspada i da rastvori uzorak i dodate scintilatore [1].

LSC tehnika podrazumeva smeštanje radioaktivnog uzorka (rastvorenog u organskom rastvaraču ili u vodi) u staklene ili plastične bočice, u koje se dodaje scintilacioni koktel tako da se dobija homogeni rastvor za merenje. Tipični scintilacioni koktel sadrži rastvarač u kojem je rastvoreno organsko jedinjenje u maloj koncentraciji [1].

## 2.4 Procesi koji ometaju LSC detekciju

Postoji nekoliko procesa koji ometaju LSC detekciju, a to su pozadinsko zračenje, prigušenje u scintilacionim brojačima, smeša radionuklida u jednom uzorku, luminiscencija, statistički efekti i efekat zidova bočica [1].

Pozadinsko zračenje (*background*), predstavlja odbroje u detektoru koji potiču od spoljašnjih izvora - kosmičkog zračenja i zračenja iz okruženja, kao i od samog instrumenta i fotomultiplikatorskih cevi. Prilikom svakog merenja aktivnosti uzorka, od dobijenog odbroja uzorka treba oduzeti odbroj background-a. Ovaj odbroj dobija se dovoljno dugim merenjem pripremljenog viala sa scintilacionim koktelom i svim ostalim hemijskim konstituentima koji se koriste i u pripremi uzoraka (sa istim nivoom prigušenja kao i analizirani radioaktivni uzorci), izuzev radionuklida koji se ispituje, tj. pripremamo *blank* (“prazan”) uzorak [1].

Iako u LSC uzorcima nema samoapsorpcije, rastvoreni minerali iz prirodnih voda mogu apsorbovati emitovane fotone iz scintilatora u procesu prigušenja, a koje redukuje efikasnost detekcije. Takođe, često se nakon pripreme uzoraka iz životne sredine dobijaju obojeni uzorci, za koje je neophodno korigovati efikasnost detekcije. Prigušenje predstavlja gubitak energije u toku njenog prenosa, dakle smanjuje intenzitet fotona (scintilacija) i efikasnost detekcije radionuklida u scintilacionom koktelu. Postoje tri tipa prigušenja - jonizaciono, hemijsko i obojeno [2].

Jonizaciono prigušenje odnosi se na redukciju broja gusto pobuđenih molekula scintilacionog koktela usled njihove interakcije, pa je ono posledica jonizacije generisane od strane nuklearnog zračenja uz redukciju intenziteta fotona [2].

Transfer energije odvija se u aromatičnom rastvoru u kom su radioaktivni uzorak i scintilator, i moguće je da prilikom opisanog transfera dođe do hemijskih ili obojenih prigušenja, tj. do *quench* efekta. Ova prigušenja redukuju efikasnost energetskog transfera ili uzrokuju apsorpciju fotona [2].

S obzirom na to da svi radionuklidi koji su  $\beta$ -emiteri generišu kontinualni spektar energija  $\beta$  čestica od 0 do  $E_{kmax}$ , pojaviće se problem u analizi spektara amplituda ukoliko se uzorak sastoji od smeše više radionuklida, jer će se spektri preklopiti [1].

Luminescencija u tečnim scintilacionim koktelima podrazumeva emisiju fotona koja prati proces ekscitacije i deekscitacije molekula nakon apsorpcije neke energije

koja ne potiče od nuklearnog zračenja. Luminescencija uglavnom predstavlja interferenciju u procesu LSC merenja koju treba eliminisati, ali u nekim eksperimentima, istraživanjima biohemijskih reakcija, na primer, zapravo predstavlja impulse od interesa [1].

Elektrostatičko pražnjenje generiše fotone koji takođe predstavljaju smetnju tokom LSC merenja. Pražnjenje statičkog elektriciteta je slučajan događaj, koji se može desiti zbog materijala sa kojima uzorak dolazi u kontakt prilikom pripreme u bočicama. Ukoliko dođe do elektrostatičkog pražnjenja prilikom merenja scintilacione bočice u detekcionoj komori, to izgleda kao električna svetlosna oluja u bočici ili na njenoj površini, zbog čega se detektuju nasumični impulsi. Statički elektricitet je češća pojava na plastičnim nego na staklenim bočicama [1].

## 2.5 Quantulus 1220™

Quantulus 1220™ je niskofonski detektor koji nam omogućava ispitivanja veoma niskih nivoa radioaktivnosti (veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida). Koristi se za detekciju  $\alpha$ - i  $\beta$ -zračenja, Čerenkovljevog zračenja, X-zraka, Augerovih elektrona, luminescencije i  $\gamma$ -zračenja. Quantulus 1220™ ima stabilnu i visoku efikasnost za detekciju  $\alpha$ -,  $\beta$ - i niskoenergetskih  $\beta$ -čestica, kao i nizak i stabilan nivo pozadinskog zračenja, pa je pogodan za niskofonska merenja i dostizanje niskih granica detekcije [1].

Osnovne prednosti Quantulusa u odnosu na druge tipove detektora su:

- visoka stabilnost, karakteristična i tokom dugog vremena merenja;
- napredno razdvajanje  $\alpha$ - i  $\beta$ -spektara, zahvaljujući klasifikaciji nezavisnih amplituda impulsa na osnovu njihovog oblika;
- pasivna atenuacija zračenja iz okoline (olovna zaštita sa dovoljno niskom radioaktivnošću), i aktivna zaštita od kosmičkog zračenja i zračenja iz sredine, koja sprečava gubitke u efikasnosti detekcije (čini je zaštitni detektor scintilator na bazi mineralnog ulja, i dve dodatne PMT cevi koje rade u antikoincidenciji, i okružuju komoru sa uzorkom i sistem od dve PMT cevi) [1].

Detektor mora biti povezan sa kompjuterom, kako bi se podaci dobijeni brojanjem uzorka unutar merne komore smeštali u memoriju računara. Štaviše, rad Quantulusa kontroliše se kompjuterskim softverom WinQ, a analiza spektara vrši se u programu EasyView. Za svaki mereni uzorak dobija se informacija o odbroju, prikaz generisanog spektra unutar 1024 kanala, ID uzorka, vreme merenja, kao i neke dodatne informacije koje je korisnik tražio tokom merenja, kao što je indikator nivoa prigušenja uzorka [1].

Maksimalna zapremina uzorka koji može da se meri je 20 ml. Fleksibilno rukovanje sa uzorcima uspostavljeno je pomoću tri, programski kontrolisana, 4×5 matrična niza za uzorke (tri tacne na koje se postavljaju uzorci). Uzorci se obično mere u ciklusima po nekoliko puta uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja, a na kraju merenja se određuje prosečna vrednost odbroja. Moguće je zadati različito vreme merenja individualno za svaki uzorak. Često se u laboratorijskoj praksi mere kalibracioni i neaktivni uzorci zajedno sa setom nepoznatih uzoraka. Na taj način, efikasnost i nivo pozadinskog zračenja mogu se proveriti tokom merenja nepoznatih uzoraka, što omogućuje monitoring stabilnosti i uzorka i instrumenta, kao i detekciju eventualnih varijacija pozadinskih efekata, pa je samim tim i merenje pouzdanije [1].

Radi postizanja što niže granice detekcije, instrument mora biti stabilan tokom dugih perioda brojanja, a pozadinski efekti moraju biti maksimalno umanjeni. Niski nivoi pozadinskog zračenja karakteristični za rad Quantulusa uporedivi su sa nivoima koji se postižu na instrumentima u podzemnim laboratorijama. Za ovakav režim Quantulus ima ugrađen sistem redukcije pozadinskog zračenja oko komore sa bočicama, koji se sastoji od pasivne i aktivne zaštite [1].

## 3 Optimizacija metoda za direktno merenje $^{14}\text{C}$ u vodi

Prilikom pripreme uzoraka za kalibraciju sistema i optimizaciju metode koristili smo se *Internacionalnim standardom za određivanje aktivnosti  $^{14}\text{C}$  u vodi tehnikom tečne scintilacione spektroskopije* [ISO 13162:2011(E)].

### 3.1 Kalibracija sistema

U skladu sa standardom, prvo smo izvršili kalibraciju sistema za merenje  $^{14}\text{C}$ , što ima za cilj da obezbedi efikasnost detekcije. Kalibraciju sistema smo vršili tako što smo prvo pripremili *blank-ove*<sup>5</sup>. Priprema *blank-ova* podrazumeva mešavinu vode i permafluora u različitim odnosima.

Da bismo obezbedili što bolju efikasnost detekcije voda koju koristimo za pripremu uzoraka treba da bude što manje moguće pozadinskog zračenja<sup>6</sup> i sa što manje hemijskih nečistoća. To se postiže tako što se koristi podzemna voda, koja zatim treba da prođe kroz proces destilacije. Destilat se drži u dobro zatvorenoj staklenoj boci u mraku na konstantnim temperaturama i što je dalje fizički moguće od bilo kakvih izvora  $^{14}\text{C}$ . Zatim treba da se odredi aktivnost  $^{14}\text{C}$  za ovako pripremljenu vodu i da se zabeleži datum merenja. Datum merenja beležimo kako bismo, kada budemo koristili ovako pripremljenu vodu, imali podatak o tačnom nivou aktivnosti  $^{14}\text{C}$  u vodi na taj dan kada je upotrebljavamo za dalja merenja, jer nam je poznato da se s vremenom aktivnost smanjuje.

Scintilacioni rastvor koji koristimo se bira u skladu sa karakteristikama uzorka koji hoćemo da analiziramo i u skladu sa karakteristikama detektora koji ćemo koristiti za merenja. Neophodno je da koktel bude homogena strukture i stabilan<sup>7</sup>. Potrebno ga je čuvati na tamnom mestu, kako bi se izbeglo izlaganje sunčevom ili fluorescentnom svetlu i tako sprečila luminiscencija koja bi u tom slučaju uticala na rezultate merenja. Mi smo u našem eksperimentu koristili Permafluor E+, jer je za njega poznato da dobro apsorbuje  $^{14}\text{C}$ , ima mali efekat prigušenja (*quench*), a takođe nam je i bila bitna dostupnost samog scintilatora.

U skladu sa karakteristikama našeg detektora, *Quantulus 1220<sup>TM</sup>*, maksimalna zapremina uzorka sa kojom možemo da radimo je 20 ml. U skladu sa tim biramo i veličinu *viala*<sup>8</sup>. Kada govorimo o materijalu od kog se izrađuju viali postoji ih velik broj na raspolaganju. Najčešće korišćeni materijali su staklo i polietilen (PE). Prednost staklenih viala je što su providni, pa možemo da vidimo u njegovu unutrašnjost, a mana im je što imaju u svom sastavu prirodno prisutan izotop  $^{40}\text{K}$ , što znači da uvek imamo prisutan fon<sup>9</sup> koji potiče od njega. S druge strane, kada govorimo o plastičnim vialima (PE) neki ogranski rastvarači koji se nalaze u scintilacionim koktelima difunduju kroz njegove zidove i na taj način ubrzavaju degradaciju same mešavine. Mi smo, u ovom

---

<sup>5</sup> *Blank* – uzorak koji merimo, a koji je „slobodan“ od radioaktivnosti i njegova uloga je da nam pokaže iznos fona koji je prisutan prilikom merenja aktivnih uzoraka.

<sup>6</sup> Pozadinsko zračenje - *Background*

<sup>7</sup> Stabilan – da nije lako podložan hemijskim reakcijama.

<sup>8</sup> Vial – bočice za merenje koje posle smeštamo u detektorski sistem.

<sup>9</sup> Fon – događaji koje detektor registruje, a posledica su prirodne radioaktivnosti koja je uvek prisutna u nekoj meri.

slučaju, koristili polietilenske (PE) vial, jer smo radili kalibraciju za  $^{14}\text{C}$ , koji je beta emiter, a plastični viali imaju manju moć apsorpcije zračenja od stakla, pa samim tim do detektora dolazi veća količina zračenja. Takođe, na ovaj način smo obezbedili i niži fon, jer sada nemamo prisutan izotop  $^{40}\text{K}$  u samom materijalu.

Nakon što smo odredili koje vial koristimo i koji scintilacioni koktel nam odgovara napravili smo uzorke *blank*-ova u odgovarajućim odnosima. Kako je ukupna zapremina koju imamo na raspolaganju 20 ml onda nam je odgovaralo da pravimo odnose voda:permafluor u srazmeri od 3 ml : 17 ml do 17 ml : 3 ml, sa korakom od 1 ml. Odgovarajuće zapremine vode i permafluora smo izmerili pipetom i uneli u prethodno pripremljene vial. Nakon što smo u svaki vial uneli odgovarajući odnos voda:permafluor označili smo uzorak, da je u pitanju *blank* i koji odnos, a zatim je bilo potrebno dobro promućkati sadržaj viala kako bismo postigli homogenu smešu. Ovako pripremljene vial sa *blank*-ovima smo zatim ređali na mernu tacnu, koja pripada detektoru.



Slika 3.1: Viali poređani na tacni u detektoru [1]

Nakon što su pripremljeni *blank*-ovi trebalo je pripremiti i set kalibracionih uzoraka dodavanjem određene količine  $^{14}\text{C}$  u vial, tako što se izmeri određena zapremina razvodnjenog standarda  $^{14}\text{C}$  i doda u svaki od viala. Mi smo u ovom slučaju koristili 20  $\mu\text{l}$  rastvora  $^{14}\text{C}$  koji je u momentu merenja imao aktivnost  $A = 9.19 \cdot 10^5 \pm 3\% \frac{\text{dpm}}{\text{ml}}$ <sup>10</sup>. S obzirom da nam je standard dat u jedinici  $\frac{\text{dpm}}{\text{ml}}$ , a da detektor broji raspade u sekundi i da je zapremina standarda koju smo koristili za pravljenje aktivnog uzorka u  $\mu\text{l}$  da bismo dobili odgovarajuću aktivnost za našu tačno određenu zapreminu u jedinicama koje nam odgovaraju moramo da izvršimo pretvaranje:

$$A = 9.19 \cdot 10^5 \pm 3\% \frac{\text{dpm}}{\text{ml}}$$

Vrednost aktivnosti je tada:  $A = 15.32 \frac{\text{dps}}{\mu\text{l}}$

Vrednost greške je:  $\sigma(A) = 5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{dps}}{\mu\text{l}}$

<sup>10</sup> dpm – desintegration per minute (raspad po minutu)

$$A = 153166667(5) \cdot 10^{-7} \frac{\text{dps}}{\mu\text{l}}$$

Ovim nam je data ukupna aktivnost standarda po 1  $\mu\text{l}$ . S obzirom da smo mi za merenje koristili zapreminu standarda od 20  $\mu\text{l}$ , sledilo je računanje i odgovarajuće aktivnosti.

Vrednost aktivnosti za zapreminu od  $V = 20 \mu\text{l}$  je:

$$A_{20} = A \cdot V$$

$$A_{20} = 306.33 \text{ Bq}^{11}$$

Vrednost pripadajuće greške se računa po formuli:

$$\sigma(A_{20}) = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{20}}{\partial A} \cdot \sigma(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{20}}{\partial V} \cdot \sigma(V)\right)^2} \quad (3.1)$$

$$\sigma(A_{20}) = \sqrt{(V \cdot \sigma(A))^2 + (A \cdot \sigma(V))^2} \quad (3.2)$$

$\sigma(V) = 0.5 \mu\text{l}$  – instrumentalna greška za zapreminu

Dobijena vrednost greške za ukupnu aktivnost zapremine:  $\sigma(A_{20}) = 7.66 \text{ Bq}$

$$A_{20} = 306(8) \text{ Bq}$$

Kod kalibracionih (aktivnih) uzoraka smo napravili odnose voda:permafluor iste kao kod *blank*-ova.

Nakon što smo na ovaj način pripremili *blank*-ove i kalibracione uzorke prvo smo stavili na merenje kalibracioni uzorak, jer je njegova aktivnost poznata, a nakon njega i *blank*-ove. Tom prilikom je bilo potrebno zadati detektoru parametre za merenje. Aktivni uzorci su stavljeni na merenje po 3 ciklusa, od po 30 minuta, pri čemu smo za PAC<sup>12</sup> (*Pulse Amplitude Comparator*) uzeli vrednost 100. Protokol za merenje i snimanje spektra smo pravili u programu *WinQ*. Nakon što su završena merenja za aktivni uzorak napravljen je i protokol za *blank*. Ovde smo imali po jedan ciklus od 300 minuta, a vrednost za PAC je bila ista kao kod aktivnih uzoraka.

<sup>11</sup> Bq – Bekerel (*raspad u sekundi*)

<sup>12</sup> PAC – komparator visine signala

Analiza podataka se vrši u paketu za obradu spektra *EasyView* i dobili smo sledeće rezultate:

Tab. 3.1: Aktivni uzorak

$n: m [ml: ml]$	$N_a [s^{-1}]$	$\sigma(N_a) [s^{-1}]$
3:17	205.75	0.34
3:17	205.84	0.34
3:17	205.87	0.34
4:16	267.09	0.39
4:16	267.84	0.39
4:16	267.53	0.39
5:15	258.74	0.38
5:15	258.16	0.38
5:15	258.35	0.38
6:14	296.84	0.41
6:14	296.94	0.41
6:14	296.65	0.41
7:13	276.35	0.40
7:13	276.42	0.40
7:13	276.07	0.40
8:12	271.64	0.39
8:12	271.88	0.39
8:12	270.97	0.39
9:11	263.60	0.39
9:11	262.64	0.39
9:11	261.70	0.39
10:10	270.27	0.39
10:10	269.41	0.39
10:10	269.77	0.39
11:9	259.00	0.38
11:9	257.66	0.38
11:9	258.28	0.38
12:8	273.90	0.40
12:8	273.51	0.39
12:8	273.62	0.39
13:7	270.92	0.39
13:7	271.19	0.39
13:7	270.16	0.39
14:6	264.63	0.39
14:6	264.24	0.39
14:6	264.69	0.39
15:5	251.63	0.38
15:5	250.43	0.38
15:5	250.29	0.38
16:4	254.43	0.38
16:4	252.62	0.38
16:4	251.46	0.38
17:3	271.22	0.39
17:3	268.13	0.39
17:3	269.49	0.39

Tab. 3.2: Blank

$n: m [ml: ml]$	$N_b [s^{-1}]$	$\sigma(N_b) \cdot 10^{-2} [s^{-1}]$
3:17	0.04	0.16
4:16	0.04	0.15
5:15	0.04	0.16
6:14	0.04	0.16
7:13	0.04	0.15
8:12	0.04	0.15
9:11	0.04	0.14
10:10	0.03	0.14
11:9	0.04	0.14
12:8	0.04	0.14
13:7	0.03	0.14
14:6	0.03	0.13
15:5	0.03	0.14
16:4	0.03	0.13
17:3	0.03	0.12

$n:m$  – odnos voda:permafluor

$N_a$  – odbroj aktivnog uzorka (ukupan odbroj)

$\sigma(N_a)$  – greška odbroja aktivnog uzorka

$N_b$  – odbroj blank-a

$\sigma(N_b)$  – greška odbroja za blank

Na osnovu ovih vrednosti smo za odbroj za aktivni uzorak, za svaki odnos posebno, izračunali srednju vrednost po formuli:

$$\bar{N}_{ai} = \frac{\sum N_{ai}}{3} \quad (3.3)$$

$\bar{N}_a$  – srednja vrednost odbroja aktivnog uzorka (srednja vrednost ukupnog odbroja)

Zatim smo od dobijenih srednjih vrednosti, koje predstavljaju srednju vrednost ukupne izmerene aktivnosti, za svaki odnos, oduzeli odgovarajuću vrednost odbroja *blank-a* kako bismo dobili stvarni odbroj koji potiče od naše spajkovane aktivnosti, bez fona:

$$N_i = \bar{N}_{ai} - N_{bi} \quad (3.4)$$

Verovatna greška za odbroj  $N_i$  se računa po formuli:

$$\sigma(N_i) = \sqrt{\left(\frac{\partial N_i}{\partial \bar{N}_{ai}} \cdot \sigma(\bar{N}_{ai})\right)^2 + \left(\frac{\partial N_i}{\partial N_{bi}} \cdot \sigma(N_{bi})\right)^2} \quad (3.5)$$

$$\sigma(N_i) = \sqrt{\sigma(\bar{N}_{ai})^2 + \sigma(N_{bi})^2} \quad (3.6)$$

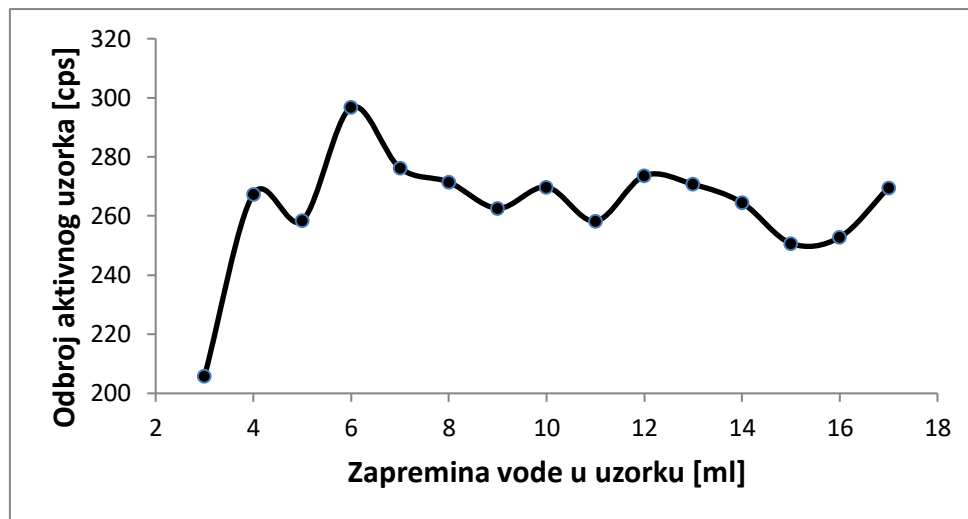
Ovim putem smo dobili sledeće podatke:

Tab. 3.3: Odbroji aktivnog uzorka bez blank-a

$n:m$ [ml: ml]	$n$ [ml]	$N$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N)$ [ $s^{-1}$ ]
3:17	3	205.78	0.34
4:16	4	267.44	0.39
5:15	5	258.38	0.38
6:14	6	296.77	0.41
7:13	7	276.24	0.40
8:12	8	271.46	0.39
9:11	9	262.61	0.39
10:10	10	269.78	0.39
11:9	11	258.28	0.38
12:8	12	273.64	0.39
13:7	13	270.73	0.39
14:6	14	264.49	0.39
15:5	15	250.75	0.38
16:6	16	252.81	0.38
17:3	17	269.59	0.39



Rezultate prikazujemo na sledećem grafiku:



Grafik 3.1: Grafički prikazani kalibracioni podaci za merenje aktivnosti  $^{14}\text{C}$

Prema rezultatima vidi se da je najveća efikasnost detekcije (najveći odbroj) dobijen za odnos voda:permafluor za 6:14, pa u narednim merenjima koristimo ovaj odnos. Pored ovog odnosa, uzimali smo takođe i odnos 10:10, što se preporučuje verovatno iz razloga što povećavanje zapremine ekoloških uzoraka u vialima može zamutiti pripremljenu smešu uzorak+koktel (dobijaju se mlečno beli uzorci), što bi redukovalo efikasnost detekcije. Takođe, povećanje zapremine uzorka vode povećava i nivo prigušenja [2].

## 3.2 Podešavanje PAC parametra

Na početku, kada smo vršili kalibraciju sistema uzimali smo vrednost za PAC da je 100, jer je to u tom momentu bila najbolja pretpostavka koju smo mogli da damo. Kako smo uspešno odredili maksimum efikasnosti detekcije, dalje je sledilo određivanje optimalne vrednosti PAC-a za odnose (voda:permafluor) 6:14 i 10:10.

Ponovo smo pravili uzorak poznate aktivnosti  $^{14}\text{C}$  i *blank*, ali sada samo u dva odnosa voda:permafluor koja su nam potrebna. Prilikom pravljenja protokola smo promenili parametre po kojima merimo, odnosno zadali smo detektoru da meri uzorke za vrednosti PAC-a u opsegu [1, 240]. Kako su najčešće vrednosti PAC-ova koje se dobijaju u intervalu [50, 150], u tom intervalu smo uzeli da nam korak bude 10, a ispod i iznad te granice korak nam je bio 30. Pri ovome smo merili iste uzorke samo za različite vrednosti PAC-a.

Dobili smo sledeće rezultate:

Tab. 3.4: Odbroji za odnos 6:14 za različite vrednosti PAC-a

PAC	$N_a$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_a)$ [ $s^{-1}$ ]	$N_b$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_b) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]
1	290.82	0.41	0.03	0.14
30	290.72	0.41	0.03	0.14
60	290.14	0.41	0.03	0.14
70	288.06	0.41	0.03	0.13
80	288.18	0.41	0.03	0.13
90	287.75	0.41	0.03	0.13
100	287.72	0.41	0.03	0.13
110	286.44	0.41	0.03	0.13
120	284.93	0.40	0.03	0.13
130	284.26	0.40	0.03	0.13
140	284.97	0.40	0.03	0.13
150	283.04	0.40	0.03	0.12
180	278.60	0.40	0.03	0.12
210	266.01	0.39	0.03	0.12
240	225.23	0.36	0.02	0.11

Tab. 3.5: Odbroji za odnos 10:10 za različite vrednosti PAC-a

PAC	$N_a$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_a)$ [ $s^{-1}$ ]	$N_b$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_b) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]
1	260.85	0.39	0.03	0.13
30	260.76	0.39	0.03	0.13
60	259.25	0.38	0.03	0.13
70	259.08	0.38	0.03	0.13
80	258.61	0.38	0.03	0.13
90	257.28	0.38	0.03	0.13
100	257.35	0.38	0.03	0.13
110	255.63	0.38	0.03	0.13
120	255.62	0.38	0.03	0.13
130	253.41	0.38	0.03	0.13
140	253.09	0.38	0.03	0.13
150	251.65	0.38	0.03	0.13
180	247.06	0.38	0.03	0.12
210	234.47	0.37	0.02	0.12

Na osnovu ovih rezultata računali smo efikasnost ( $\varepsilon$ ) i FOM<sup>13</sup> za svaku vrednost PAC-a, po formulama:

$$\varepsilon = \frac{N_a - N_b}{A_{20}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (3.7)$$

<sup>13</sup> FOM – Figure of Merit (faktor dobrote)

$$FOM = \frac{\varepsilon^2}{N_b} \quad (3.8)$$

Verovatnu grešku za FOM računamo po formuli:

$$\sigma(FOM) = \sqrt{\left(\frac{\partial FOM}{\partial N_a} \cdot \sigma(N_a)\right)^2 + \left(\frac{\partial FOM}{\partial N_b} \cdot \sigma(N_b)\right)^2 + \left(\frac{\partial FOM}{\partial A_{20}} \cdot \sigma(A_{20})\right)^2} \quad (3.9)$$

$$\sigma(FOM) = \sqrt{\left(\frac{1}{A_{20}N_b} \cdot \sigma(N_a)\right)^2 + \left(\frac{1}{A_{20}N_b} \cdot \sigma(N_b)\right)^2 + \left(\frac{N_a - N_b}{N_b A_{20}^2} \cdot \sigma(A_{20})\right)^2} \quad (3.10)$$

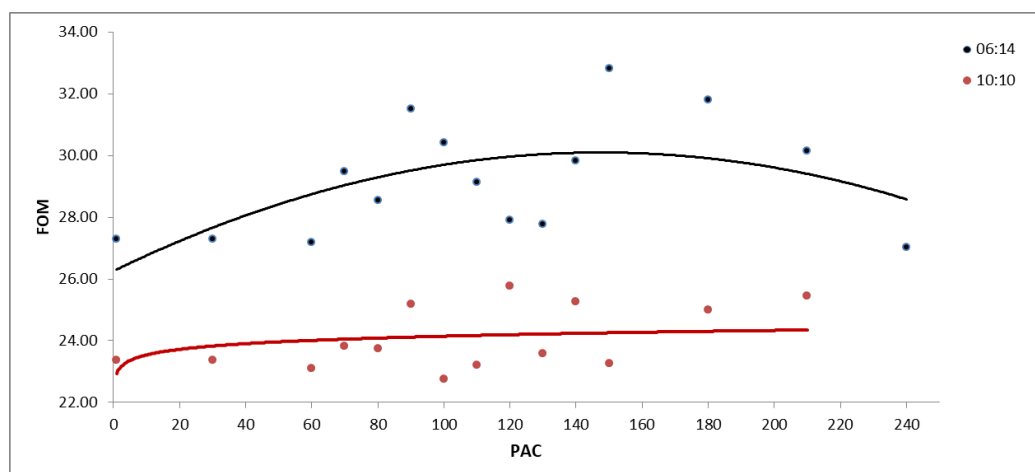
$A_{20} = 306(8) \text{ Bq}$  – spajkovana aktivnost

Podatke koje dobijamo računskim putem su prikazani u tabeli ispod:

Tab. 3.6: FOM za različite vrednosti PAC-a

PAC	6:14			10:10		
	$\varepsilon$ [%]	FOM	$\sigma(FOM)$	$\varepsilon$ [%]	FOM	$\sigma(FOM)$
1	94.92	27.30	0.72	85.14	23.38	0.69
30	94.89	27.29	0.72	85.11	23.37	0.69
60	94.70	27.18	0.72	84.62	23.10	0.68
70	94.02	29.47	0.78	84.56	23.84	0.71
80	94.06	28.54	0.76	84.41	23.75	0.70
90	93.92	31.51	0.84	83.98	25.19	0.75
100	93.91	30.41	0.81	84.00	22.76	0.68
110	93.50	29.14	0.78	83.44	23.21	0.70
120	93.00	27.90	0.75	83.44	25.78	0.77
130	92.79	27.77	0.75	82.71	23.59	0.71
140	93.02	29.84	0.80	82.61	25.28	0.77
150	92.39	32.83	0.89	82.14	23.26	0.71
180	90.94	31.81	0.88	80.64	25.01	0.78
210	86.83	30.16	0.87	76.53	25.47	0.83
240	73.52	27.02	0.92			

Optimalnu vrednost PAC-a za odnos 6:14 i 10:10 određujemo sa sledećeg grafika:

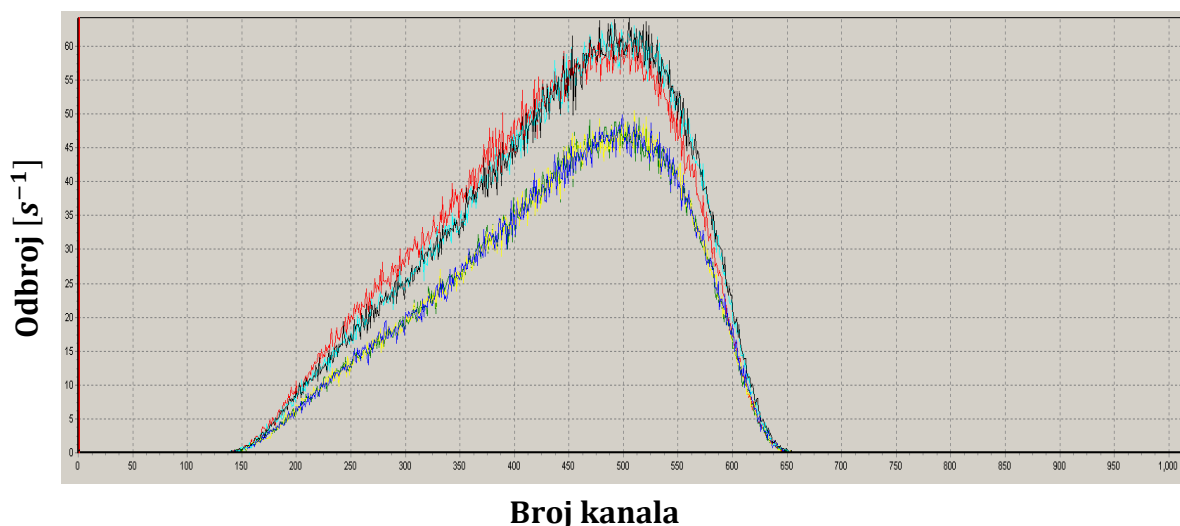


Grafik 3.2: Zavisnost FOM faktora od vrednosti PAC-a

Optimalna vrednost PAC parametra je ona za koju dobijamo maksimum FOM faktora. Sa grafika možemo da vidimo da je za odnos *voda: permafluor* = 6: 14 najveća vrednost FOM-a za vrednost  $PAC = 150$ , dok za odnos 10:10 maksimum funkcije odgovara vrednosti  $PAC = 120$ .

### 3.3 Optimizacija mernog prozora

Prilikom očitavanja rezultata merenja u programu *EasyView* možemo da vidimo i oblik spektra koji dobijamo tom prilikom.



Slika 3.2: Izgled kalibracionog spektra za standard  $^{14}C$

Ovde nam je spektar prikazan na kanalima od u opsegu [1, 1024]. S obzirom da ovo obuhvata sve kanale trebalo je zatim da izvršimo optimizaciju mernog prozora - ROI (*Region of Interest*). To znači da pomikemo granice prozora prema unutrašnjosti spektra što ima za posledicu smanjenje odbroja osnovnog zračenja, ali se istovremeno smanjuje i odbroj koji potiče od uzorka. Pomeranjem donje i gornje granice trebalo je da

pronađemo takav prozor u kojem će se, što je više moguće, sniziti uticaj osnovnog zračenja, a da istovremeno ne gubimo značajan deo  $^{14}\text{C}$  spektra.

Prilikom posmatranja dobijenog spektra u programu *EasyView* videli smo da su nam početak i kraj spektra otprilike u opsegu [150, 650]. Kako bismo mogli izvršiti optimizaciju prozora bilo je neophodno odrediti FOM faktor i efikasnost detekcije za opsege koji uključuju različite kanale. Mi smo ovde odredili da ćemo da merimo za opseg [1, 1024] i opseg [150, 650].

FOM faktori i efikasnost detekcije koje smo odredili u prethodnom poglavlju ne možemo da primenimo ovde, jer smo njih određivali u svrhu optimizacije vrednosti PAC-a, pa smo imali i različite početne merne parametre.

### 3.3.1 Kalibracija sistema za optimalni ROI

U svrhu kalibracije sistema pripremali smo aktivne uzorke za odnose 6:14 i 10:10. Ove uzorke smo pripremali tako da imaju različite poznate aktivnosti za široki raspon vrednosti. Da bismo mogli da dobijemo vrednosti aktivnosti koje su nam potrebne prethodno smo pripremili smešu u dva viala. U prvi vial koji smo pripremali smo stavljali 0.1 ml razblaženog standarda  $^{14}\text{C}$  u 20 ml vode.

Aktivnost po zapremini smo računali po formuli:

$$A_{V1} = \frac{A \cdot V_{14C}}{V} \quad (3.11)$$

$A = 153166667(5) \cdot 10^{-4} \frac{\text{dps}}{\text{ml}}$  – aktivnost razblaženog standarda  
 $V_{14C}$  – zapremina razblaženog standarda  
 $V$  – ukupna zapremina smeše

Za vial 1 dobijamo vrednost:  $A_{V1} = 76.20 \frac{\text{Bq}}{\text{ml}}$

Pripadajuću grešku računamo po formuli:

$$\sigma(A_{V1}) = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{V1}}{\partial A} \cdot \sigma(A)\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{V1}}{\partial V_{14C}} \cdot \sigma(V)\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{V1}}{\partial V} \cdot \sigma(V)\right)^2} \quad (3.12)$$

$$\sigma(A_{V1}) = \sqrt{\left(\frac{V_{14C}}{V} \cdot \sigma(A)\right)^2 + \left(\frac{A}{V} \cdot \sigma(V)\right)^2 + \left(\frac{AV_{14C}}{V^2} \cdot \sigma(V)\right)^2} \quad (3.13)$$

$\sigma(V) = 0.5 \mu\text{l}$  – instrumentalna greška za zapreminu

Verovatna greška za vial 1:  $\sigma(A_{V1}) = 0.38 \cdot 10^{-2} \frac{\text{Bq}}{\text{ml}}$

$$A_{V1} = 76202(4) \frac{\text{Bq}}{\text{l}}$$

Nakon ovoga smo napravili smešu za vial 2. Ovde smo kao razblaženi standard koristili smešu pripremljenu u vialu 1. Zapremina razblaženog standarda je i u ovom slučaju bila 0.1 ml i nju smo dodali u zapreminu vode od 20 ml.

Aktivnost po zapremini za vial 2 smo računali kao:

$$A_{V2} = \frac{A_{V1} \cdot V_{14c}}{V} \quad (3.14)$$

Dobili smo vrednost:  $A_{V2} = 0.38 \frac{Bq}{ml}$

Verovatnu grešku smo dobili iz formule:

$$\sigma(A_{V2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial A_{V2}}{\partial A_{V1}} \cdot \sigma(A_{V1})\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{V2}}{\partial V_{14c}} \cdot \sigma(V)\right)^2 + \left(\frac{\partial A_{V2}}{\partial V} \cdot \sigma(V)\right)^2} \quad (3.13)$$

Verovatna greška za vial 2:  $\sigma(A_{V2}) = 19.1 \cdot 10^{-6} \frac{Bq}{ml}$

$$A_{V2} = 379.116(19) \frac{Bq}{l}$$

Cilj korišćenja dva viala, prilikom čega smo prvi razblaživali da bismo dobili manju aktivnost drugog, je bio da možemo za dalje pravljenje uzoraka da dobijemo aktivnosti koje rastu na nama odgovarajući način, a da nam ujedno pripremanje samih uzoraka takvih aktivnosti bude praktično, u smislu merenja odgovarajućih zapremina datih tečnosti.

U ovom slučaju za odnos 6:14 smo uzeli prethodno optimizovanu vrednost PAC-a da je 150, dok je za odnos 10:10 optimalna vrednost PAC-a 120. Za oba odnosa voda:permafluor smo pravili po 7 uzoraka različitih aktivnosti, za oba smo posmatrali opseg kanala [1, 1024] i [150, 650] i merili smo 7 ciklusa od sat vremena.

Prilikom pripremanja uzoraka za odnos voda:permafluor = 6:14 zapremina spajkovane vode je morala biti 6 ml. To je značilo da je deo zapremine vode trebala biti npr. 5.92 ml, dok bi preostali deo zapremine vode dopunio razvodnjeni standard i to bi bila zapremina 0.08 ml. Prilikom ovoga zapremina permafluora ostaje 14 ml. Oдавde smo zatim odredili aktivnost po ukupnoj zapremini ove mešavine. Na isti način, povećavajući ukupnu aktivnost<sup>14</sup> razvodnjenog standarda, a smanjujući zapreminu vode smo pripremali i ostale uzorke za odnos 6:14. Na isti način smo pripremili uzorke i za odnos 10:10.

---

<sup>14</sup> Krenuli smo od najnižih vrednosti, pa smo povećavali zapreminu razvodnjenog standarda, prvo za vial 2, pa zatim i za vial 1.

Za pripremanje aktivnih uzoraka za ovu kalibraciju koristili smo vrednosti iz sledeće tabele:

Tab. 3.7: Priprema uzoraka za kalibraciju

6:14			10:10		
$V_{14C}$ [ml]	$V_{H_2O}$ [ml]	$A_S$ [Bq/l]	$V_{14C}$ [ml]	$V_{H_2O}$ [ml]	$A_S$ [Bq/l]
vial 2					
0.08	5.92	5.06	0.1	9.9	3.79
0.35	5.65	22.12	0.5	9.5	18.96
1.3	4.7	82.14	1.5	8.5	56.87
4	2	252.74	5	5	189.56
vial 1					
0.07	5.93	889.03	0.1	9.9	762.02
0.3	5.7	3810.12	0.5	9.5	3810.11
0.7	5.3	8890.27	1	9	7620.2

Nakon snimanja ovako pripremljenih uzoraka i računanja srednjih vrednosti dobijenih velična dobijamo sledeće rezultate:

Tab. 3.8: Kalibracija za 6:14

$A_S$ [Bq/l]	Kanali [1, 1024]		Kanali [150, 650]		$A$ [mBq]	$\sigma(A)$ [mBq]
	$N_{sr}$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_{sr}) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]	$N_{sr}$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_{sr}) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]		
5.06	0.05	0.32	0.04	0.32	30.33	0.19
22.12	0.08	0.46	0.06	0.42	132.69	0.19
82.14	0.15	0.66	0.14	0.63	492.85	0.19
252.74	0.40	1.07	0.39	1.05	1516.46	0.20
889.03	1.30	1.92	1.28	1.91	5334.18	38.10
3810.12	6.23	4.21	6.21	4.20	22860.72	38.12
8890.27	14.01	6.31	13.98	6.31	53341.62	38.19

Tab. 3.9: Kalibracija za 10:10

$A_S$ [Bq/l]	Kanali [1, 1024]		Kanali [150, 650]		$A$ [mBq]	$\sigma(A)$ [mBq]
	$N_{sr}$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_{sr}) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]	$N_{sr}$ [ $s^{-1}$ ]	$\sigma(N_{sr}) \cdot 10^{-2}$ [ $s^{-1}$ ]		
3.79	0.05	0.37	0.04	0.32	37.91	0.19
18.96	0.11	0.56	0.10	0.53	189.60	0.19
56.87	0.16	0.68	0.15	0.65	568.70	0.19
189.56	0.44	1.12	0.43	1.11	1895.60	0.21
762.02	1.68	2.18	1.67	2.18	7620.20	38.10
3810.11	8.20	4.83	8.18	4.83	38101.10	38.15
7620.20	16.62	6.88	16.61	6.87	76202.00	38.29

$A_S$  – aktivnost po zapremini za svaki uzorak

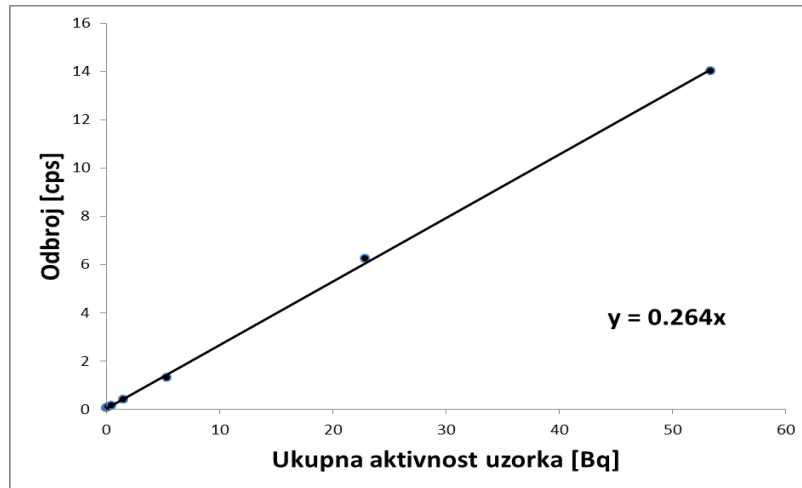
$N_{sr}$  – srednja vrednost odbroja za uzorke

$\sigma(N_{sr})$  – greška srednje vrednosti odbroja za uzorke

$A$  – ukupna aktivnost uzorka  
 $\sigma(A)$  –greška aktivnosti uzorka

Na osnovu ovih podataka smo crtali grafike zavisnosti odbroja od ukupne aktivnosti u cilju određivanja efikasnosti detekcije.

Odnos 6:14 za prozor [1, 1024]:



Grafik 3.3: Određivanje efikasnosti za odnos 6:14 u opsegu [1, 1024]

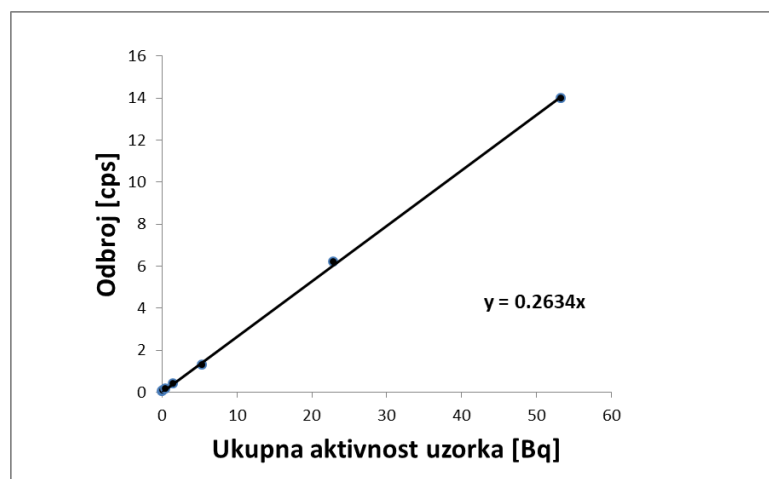
$$\epsilon_{6:14} = 26.40\%$$

$$FOM = \frac{\epsilon^2}{N_{b[1,1024]}} \quad (3.14)$$

$N_b = 0.044 \text{ s}^{-1}$  – odbroj blank-a za odnos 6:14 u opsegu [1,1024] za PAC=100

$$FOM_{6:14} = 1.58$$

Odnos 6:14 za prozor [150, 650]:



Grafik 3.4: Određivanje efikasnosti za odnos 6:14 u opsegu [150, 650]

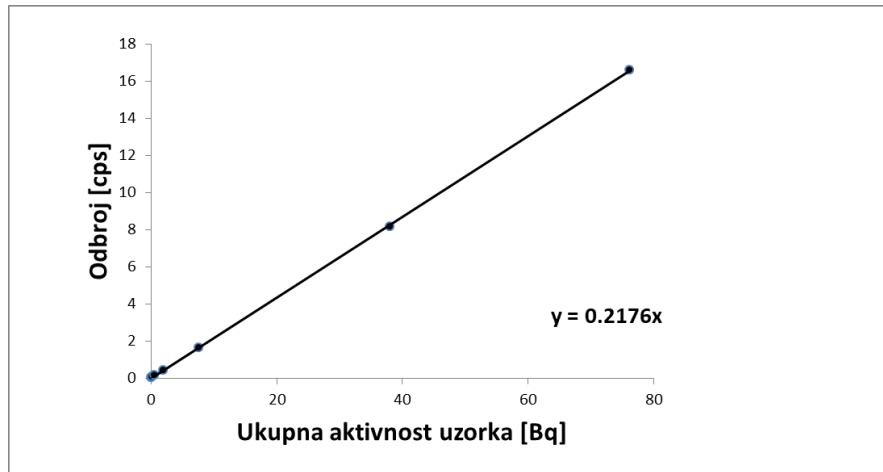


$$\varepsilon_{6:14} = 26.34\%$$

$N_b = 0.026 \text{ s}^{-1}$  - odbroj blank-a za odnos 6:14 u opsegu [150, 650] za PAC=150

$$FOM_{6:14} = 2.67$$

Odnos 10:10 za prozor [1, 1024]:



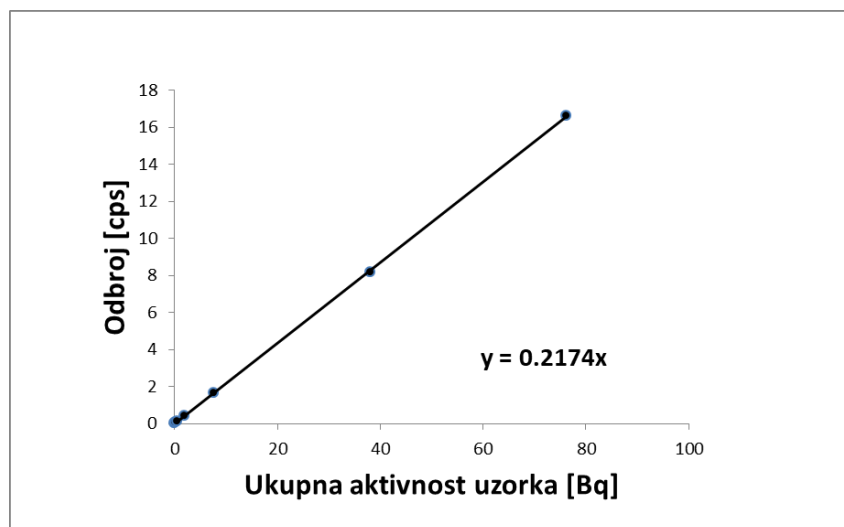
Grafik 3.5: Određivanje efikasnosti za odnos 10:10 u opsegu [1, 1024]

$$\varepsilon_{10:10} = 21.76\%$$

$N_b = 0.034 \text{ s}^{-1}$  - odbroj blank-a za odnos 10:10 u opsegu [1, 1024] za PAC=100

$$FOM_{10:10} = 1.39$$

Odnos 10:10 za prozor [150, 650]:



Grafik 3.6: Određivanje efikasnosti za odnos 10:10 u opsegu [150, 650]

$$\varepsilon_{10:10} = 21.74\%$$

$N_b = 0.027 \text{ s}^{-1}$  - odbroj blank-a za odnos 10:10 u opsegu [150, 650] za PAC=120

$$FOM_{10:10} = 1.75$$

Tabelarni prikaz dobijenih podataka:

Tab. 3.10: Selekcija optimalnog prozora za date odnose

	opseg	$\varepsilon$ [%]	$N_b$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	FOM
6:14	1-1024	26.40(12)	0.044	1.58
	150-650	26.34(12)	0.026	2.67
10:10	1-1024	21.76(10)	0.034	1.39
	150-650	21.74(10)	0.027	1.75

Odavde smo videli da maksimalnu vrednosti FOM faktora dobijamo za odnos 6:14 u opsegu [150, 650], što ukazuje na to da bi u tom opsegu trebalo da nam je optimalan merni prozor. S druge strane kada pogledamo vrednosti efikasnosti za odnos 6:14 vidimo da se vrednosti ne razlikuju mnogo i da su  $\varepsilon \approx 26\%$ .

Još na početku kada smo merili smo procenili da će nam efikasnost merenja biti najveća za odnos 6:14, ali smo uzeli da merimo i odnos 10:10 da bismo videli kakve ćemo rezultate tu dobiti. Kao što smo pretpostavili, ispostavlja se da efikasnost zaista jeste manja i da iznosi  $\varepsilon \approx 22\%$ . Posmatrajući FOM faktor, i u ovom slučaju dobijamo da nam je veća vrednost u opsegu [150, 650], pa zaključujemo da nam tu i leži optimalni merni prozor.

### 3.4 Određivanje MDA

MDA (minimalna detektabilna aktivnost) se računa po sledećoj formuli:

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{N_b \cdot t[\text{min}]}}{60 \cdot V \cdot \varepsilon \cdot t[\text{min}]} \left[ \frac{\text{Bq}}{\text{l}} \right] \quad (3.15)$$

$t$  – vreme merenja blank-a

Uvrštavanjem podataka za odbroj *blank*-a, kao i vreme njegovog merenja i efikasnosti koje smo dobili optimizacijom metode možemo da vidimo koja je granica naše detekcije i u kojim slučajevima ovaj metod može da nam bude najviše od koristi.

U tabeli 3.11 imamo prikazane vrednosti za MDA za merenja uzoraka po 300 minuta, zapremine 20 ml:

Tab. 3.11: Vrednosti MDA za različite uzorke

uzorak	$N_b$ [cpm]	$\varepsilon$ [%]	MDA [Bq/l]
6:14 za 1-1024	1.56	26.40(12)	1.09
10:10 za 1-1024	1.62	21.76(10)	1.34

Posmatrali smo analizu sadržaja  $^{14}\text{C}$ , gde smo merili neaktivni uzorak, za odnos 6:14, za vreme od 300 min. U tom slučaju smo dobili da nam je ukupni odbroj  $N = 468$ , što znači

da nam je nivo pozadinskog zračenja, odnosno *blank*  $N_b = 1.56 \text{ cpm}$ . Efikasnost detekcije u ovom slučaju nam je  $\varepsilon = 26.34\%$ , a zapremina uzorka  $V = 20 \text{ ml}$ . Uvrštavanjem ovih vrednosti u formulu dobija se da je  $MDA = 1.09 \text{ Bq/l}$ .

Što nam je duže vreme merenja to će nam MDA faktor biti sve manji. Prilikom merenja cilj nam je da dobijemo zadovoljavajuću vrednost za MDA, a istovremeno i da skratimo vreme merenja koliko je moguće.

U tabeli 3.12 imamo prikazane vrednosti za MDA za merenja uzoraka po 30 minuta, zapremine 20 ml:

Tab. 3.12: Vrednosti MDA za različite uzorke

uzorak	$N_b$ [cpm]	$\varepsilon$ [%]	MDA [Bq/l]
6:14 za 150-650	2.64	26.34(12)	4.64
10:10 za 150-650	2.04	21.74(10)	4.99

Iz podataka u tabeli 3.12 vidimo da smo pri merenjima od 30 min dobili veće vrednosti za MDA. Za *odnos voda:permafluor* = 6:14, na kanalima u opsegu [150-650], dobili smo da nam je  $MDA = 4.64 \text{ Bq/l}$ . Kao što smo spomenuli, pri merenjima se gleda da se dobiju što su niže vrednosti moguće, ali to nam oduzima i dodatno vreme. Ipak, s obzirom da zakonska regulativa Republike Srbije kaže da su dopuštene količine aktivnosti u pijaćoj vodi za izotop  $^{14}\text{C}$  do  $A = 240 \text{ Bq/l}$  [19], vidimo da nam je vreme merenja od 30 minuta i više nego dovoljno za monitoring voda.

### 3.5 Zaključak

Ovaj rad je imao za cilj optimizaciju direktne metode za merenje koncentracije aktivnosti izotopa  $^{14}\text{C}$  u vodi putem tačne scintilacione spektroskopije. Za merenja izvršena prilikom izrade ovog rada korišćen je LSC detektor Quantulus 1220™. U pitanju je niskofonski detektor, te je stoga bio pogodan za merenje ovog radioizotopa.

Izotop  $^{14}\text{C}$  je beta emiter, koji se ispušta u životnu sredinu uglavnom u okolini nuklearnih postrojenja i tu su, u redovnom režimu rada, uglavnom prisutne niže koncentracije aktivnosti izotopa  $^{14}\text{C}$  [1]. Ova metoda može da nam bude od velike koristi u slučaju nuklearnih akcidenata, jer zahvaljujući kratkom vremenu merenja i jednostavnoj pripremi uzoraka vrlo brzo možemo doći do podataka o aktivnostima u vodi i preduzeti neophodne mere zaštite od radijacije.

Optimizacijom metode pokazali smo za koji odnos voda:koktel ćemo dobiti najveću efikasnost, koje vrednosti PAC parametra nam najbolje odgovaraju, kao i koji nam je optimalni ROI. Da bismo ovom metodom mogli da vršimo monitoring okolnih voda bitna nam je veličina MDA faktora, koji nam pokazuje koje koncentracije aktivnosti možemo da merimo. Iz dobijenih podataka smo videli da čak i za kratko vreme merenja od samo 30 minuta, za odgovarajuće odnose voda:koktel, dobijamo i dalje odlične rezultate i da imamo niske vrednosti MDA faktora. Kako su dopuštene količine aktivnosti radioizotopa  $^{14}\text{C}$  u pijaćoj vodi do  $240 \text{ Bq/l}$  [19], zaključujemo da ovu metodu možemo da koristimo i za merenje aktivnosti pijaćih voda.

Rezultati prezentovani u ovom radu mogu da služe kao vodič za razvoj, optimizaciju i primenu metoda brze detekcije izotopa  $^{14}\text{C}$  i u drugim laboratorijama.

# Bibliografija

[1] N. Todorović, J. Nikolov, I. Stojković *Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije*. Elektronsko izdanje, 2018.

[2] I. Stojković. *Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama, doktorska disertacija*. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2015.

[3] Isotopes of Carbon.

<https://gml.noaa.gov/ccgg/isotopes/chemistry.html>

[4] Natural abundance of radioactive isotopes of C and H.

[http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global\\_cycle/vol%20I/cht\\_i\\_08.pdf](http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/documents/global_cycle/vol%20I/cht_i_08.pdf)

[5] Modes of Radioactive Decay.

<https://radiologykey.com/modes-of-radioactive-decay/>

[6] M. Krmar. *Uvod u nuklearnu fiziku*. Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, 2013.

[7] Beta particles.

<https://www.arpansa.gov.au/understanding-radiation/what-is-radiation/ionising-radiation/beta-particles>

[8] Band of stability.

<https://ch302.cm.utexas.edu/nuclear/radioactivity/selector.php?name=band-stability>

[9] D. Jenkins. *Radiation Detection for Nuclear Physics*. IOP Publishing, Ltd 2020. ISBN 9780750314282

[10] M. F. L'annunziata. *Handbook of Radioactivity Analysis (Second Edition)*. 2003 Elsevier Inc, 2004. ISBN 9780124366039

[11] What is Spectrum of Beta Particles – Definition.

<https://www.radiation-dosimetry.org/what-is-spectrum-of-beta-particles-definition/>

[12] How Does Carbon Dating Work.

<https://www.radiocarbon.com/about-carbon-dating.htm>

[13]Y. M. Tsipenyuk. *Nuclear Methods in Science and Technology*. Bristol, UK: Institute of Physics Publishing, 1997. ISBN 0750304227

[14]M. J. Aitken. *Science-Based Dating in Archaeology*. Routledge, 1990. ISBN 9780582493094

[15]S. Bowman. *Radiocarbon dating*. London: British Museum Press, 1995. ISBN 0714120472

[16]Sources of radiocarbon.

<https://c14.arch.ox.ac.uk/sources.html>

[17]X. Hou. *Tritium and 14C in the Environment and Nuclear Facilities: Sources and Analytical Methods*. Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology, 2018.

<https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2018.16.1.11>

[18]Liquid scintillation counting theory.

<https://www.perkinelmer.com/lab-products-and-services/application-support-knowledgebase/radiometric/liquid-scintillation-counting.html>

[19]Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, premetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet ("Službeni glasnik RS, br. 36 od 10.05.2018.)

<https://www.srbatom.gov.rs/srbatommm/zakonska-regulativa/>

[20]Water quality — Determination of carbon 14 activity — Liquid scintillation counting method.

<https://www.iso.org/standard/53403.html>

## Biografija



Sonja Vidović rođena je 13. avgusta 1995. godine u Pančevu. Završila je osnovnu školu „Danilo Borković“ u Gradišci i srednju školu „Gimnazija Gradiška“. Osnovne akademske studije fizike, smer fizičar istraživač, je upisala 2014. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu.

Tokom studija učestvovala je na manifestacijama za promociju nauke, kao što su „Noć istraživača“ i „Festival nauke“, a bila je i učesnik letnje škole fizike „Fizika visokih energija“ u Istraživačkoj stanici „Petnica“.

U toku studija je radila kao predavač fizike u Novosadskom kulturno-obrazovnom krugu, gde je držala individualne časove za sve uzraste, kao i pripremala učenike za takmičenja u oblasti fizike, a držala je i grupne časove za polaganje male mature učenicima osnovnih škola. U saradnji sa ostalim kolegama, autor je i priručnika za polaganje male mature u izdanju Novosadskog kulturno-obrazovnog kruga.

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:* Diplomski rad

**VR**

*Autor:* Sonja Vidović

**AU**

*Mentor:* prof. dr Nataša Todorović

**MN**

*Naslov rada:* Optimizacija direktne LSC metode za merenje  $^{14}\text{C}$  u vodi

**NR**

*Jezik publikacije:* srpski (latinica)

**JP**

*Jezik izvoda:* srpski/engleski

**JI**

*Zemlja publikovanja:* Republika Srbija

**ZP**

*Uže geografsko područje:* Vojvodina

**UGP**

*Godina:* 2022.

**GO**

*Izdavač:* Autorski reprint

**IZ**

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

## **MA**

*Fizički opis rada:* 3 poglavlja/37 strana/20 referenci/9 slika

## **FO**

*Naučna oblast:* Fizika

## **NO**

*Naučna disciplina:* Nuklearna fizika

## **ND**

*Predmetna odrednica/ključne reči:*  $^{14}\text{C}$ , monitoring, metoda, optimizacija, merenje, LSC

## **PO**

## **UDK**

*Čuva se:* Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

## **ČU**

*Važna napomena:* nema

## **VN**

*Izvod:* Ovaj rad istražuje mogućnosti direktnog merenja koncentracije aktivnosti  $^{14}\text{C}$  u vodi, bez hemijske pripreme uzoraka, što bi obezbedilo prednosti kao što su brzina, niska cena i jednostavnost analize radioaktivnih uzoraka, što je poželjno u slučaju nuklearnih nesreća. Metod tačne scintilacione spektroskopije je primenjen i optimizovan. Metod podrazumeva mešanje uzorka vode sa scintilacionim koktelom (Permafluor E+). Merenja su vršena na niskofonskom tačnom scintilacionom detektoru Wallac 1220 Quantulus. Optimizacija metoda je uključivala optimalan odnos zapremina voda:koktel, optimalni merni prozor, podešavanje PAC (komparator visine signala) parametra, na osnovu najviše postignute vrednosti za FOM (faktor dobrote), kao i za efikasnost detekcije i određivanje MDA (minimalne detektibilne aktivnosti).

## **IZ**

*Datum prihvatanja teme od NN veća:* Mart, 2022.

## **DP**

*Datum odbrane:* 05.04.2022.

## **DO**

*Članovi komisije:*

## **KO**

*Predsednik:* dr Jovana Nikolov, vanredni profesor

*član:* dr Ivana Stojković, vanredni profesor

*član:* dr Nataša Todorović, redovni profesor, mentor



**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCE  
KEY WORDS DOCUMENTATION**

*Accession number:*

**ANO**

*Identification number:*

**INO**

*Document type:* Monograph publication

**DT**

*Type of record:* Textual printed material

**TR**

*Content code:* Final paper

**CC**

*Author:* Sonja Vidović

**AU**

*Mentor:* dr Nataša Todorović

**MN**

*Title:* Optimisation of direct LSC method for <sup>14</sup>C measurement in water samples

**TI**

*Language of text:* Serbian (latin)

**LT**

*Language of abstract:* English

**LA**

*Country of publication:* Republic of Serbia

**CP**

*Locality of publication:* Autonomous Province of Vojvodina

**LP**

*Publication year:* 2022.

**PY**

*Publisher:* Author's reprint

**PU**

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

**PP**

*Physical description:* 3 chapters/37 pages/20 references/9 pictures

**PD**

*Scientific field:* Physics

**SF**

*Scientific discipline:* Nuclear Physics

**SD**

*Subject/Key words:*  $^{14}\text{C}$ , monitoring, measurement, optimisation, method, LSC

**SKW****UDK**

*Holding data:* Library of Department of Physics, Faculty of Science, Novi Sad

**HD**

*Note:* none

**N**

*Abstract:* This publication explores the possibility of a direct measurement of  $^{14}\text{C}$  activity concentration in water without chemical pretreatment of samples, which would provide the advantages such as rapidity, low-cost, and simplicity of radioanalysis that is desirable in the case of nuclear emergencies. A method via Liquid Scintillation Counting (LSC) technique has been implemented and optimized. The method assumes mixing of the water sample with a scintillation cocktail (Permafluor E+). Measurements were performed on Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Wallac 1220 Quantulus. Optimization of the method included optimal water:cocktail volume ratio, optimal counting window selection, PAC (Pulse Amplitude Comparator) parameter adjustment, based on the highest FOM (Figure of Merit) value achieved, as well as detection efficiency and MDA (Minimal Detectable Activity) evaluation.

**AB**

*Accepted by the Scientific Board:* March, 2022.

**ASB**

*Defended on:* 05.04.2022.

**DO**

*Thesis defend board:*

**DB**

*President:* dr Jovana Nikolov, Associate Professor  
*Member:* dr Ivana Stojković, Associate Professor  
*Member:* dr Nataša Todorović, Full Professor, mentor