



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



LSC metoda za određivanje udela biogene komponente u tečnim gorivima

Master rad

Mentor

Doc. dr Jovana Nikolov

Student

Dragana Marić 4m/16

Ovim putem se zahvaljujem mentoru doc. dr Jovani Nikolov na predloženoj temi, odvojenom vremenu za izradu ovog rada i prenesenom znanju tokom studija. Takođe, zahvaljujem se i članovima komisije, prof. dr Nataši Todorović na motivaciji i podršci tokom osnovnih i master studija i doc. dr Ivani Stojković čiji rad je značajno doprineo ovom Master radu. Zahvalnost dugujem i prof. dr Milanu Tomiću na pripremljenim uzorcima biogoriva.

Sadržaj

1.	Uvod	5
2.	Scintilacioni detektori.....	6
2.1.	Čvrsti scintilatori	7
	Organski kristali	7
	Plastični scintilatori	7
	Neorganski scintilatori.....	8
	Stakleni scintilatori.....	8
2.2.	Tečni scintilatori.....	9
	Princip detekcije LSC	9
2.3.	Fotomultiplikator.....	11
	Stabilizacija napona PM	12
	Elektron-optički sistem.....	13
	Sistem umnožavanja elektrona	14
	Statistički šum.....	17
2.4.	MCA	17
2.5.	Efekti prigušenja	19
	Redukcija prigušenja	21
2.6.	Interferencije u LSC tehniци.....	22
3.	Ugljenik – 14	23
4.	Biogoriva.....	26
	Vrste biogoriva	27
	Razlika između fosilnih i biogoriva	28
	Biogoriva i globalno zagrevanje	28
5.	Eksperimentalni deo.....	29
5.1.	Quantulus 1220	29
	Aktivna i pasivna zaštita Quantulusa.....	31
	Detektorski sistem Quantulusa	34
	MCA Quantulusa	34
	PSA.....	36

PAC	39
Princip rada Quantulusa	41
WinQ.....	42
Easy View.....	44
5.2. Standard C-14	46
5.3. Kalibracioni uzorci.....	46
5.4. Direktni LSC metod	47
5.5. Priprema uzorka	47
5.6. Metodologija	48
„One-step“ metod	50
„Two-step“ kalibracija	54
Određivanje minimalne granice detekcije – MDA	55
Optimalni odnos zapremine goriva i koktela	58
Optimalna širina prozora.....	59
5.7. Rezultati merenja.....	61
Kalibracija sistema.....	61
Uzorci.....	62
Objedinjene krive	77
Poređenje rezultata kalibracije	79
Kontrola metode	80
Komercijalna biogena ulja	82
6. Zaključak	85
Reference	87
Biografija.....	89

1. Uvod

Tokom 20.veka primećena je povišena koncentracija ugljen-dioksida (CO_2) što dovodi do globalnog zagrevanja Zemlje. CO_2 se ponaša kao „omotač“ Zemlje koji joj ne dozvoljava da diše. Sunčevi zraci prolaze kroz taj sloj i dospevaju na Zemlju. Sa Zemlje se emituje infracrveno zračenje koje ne može da prođe kroz CO_2 omotač i koje je odgovorno za povećavanje temperature. Efekat staklene baštne je nastao upravo zbog prekomernog sagorevanja fosilnih goriva. Da bi se usporili ovi efekti, uvode se zakoni koji obavezuju na smanjeno korišćenje fosilnih goriva, tj. u upotrebu ulaze goriva sa biogenom komponentom.

Prema EU direktivi 2009/28/EC, postavljen je zahtev da do 2020. sva tečna goriva moraju da sadrže bar 10% biogene komponente (Directive 2009/28/EC, 2009). Zbog toga je neophodno razviti pouzdanu metodu pomoću koje će se ispitivati udio biogene komponente u komercijalnim gorivima.

U ovom radu, predstavljeni su rezultati dobijeni pomoću direktnе metode na tečnom scintilacionom detektoru (Liquid Scintillation Counter – LSC) koja je brza, jednostavna i precizna. Metoda je, takođe, razvijena i u Španiji (Idoeta, 2014), Sloveniji (Krištof, 2013) i Hrvatskoj (Krajcar et al., 2016).

Direktna LSC metoda se bazira na merenju koncentracije aktivnosti C-14 tečnim scintilacionim detektorom. Tehnika je vrlo osetljiva u skladu sa drugim sadržajem radiokarbona u uzorku i razlikuje biogena i fosilna goriva. U biogorivima se nalazi C-14, dok ga u fosilnim nema. Merenjem C-14 u uzorku možemo dobiti informaciju o udelu biogene komponente u gorivima (Krajcar et al., 2016). U radu je izvršena kalibracija LSC metode sa gorivima čiji je biogeni udio poznat, dok je sama metoda proverena pomoću kontrolnih uzoraka goriva (sintetisanih biogoriva u različitom procentu) i komercijalno dostupnih ulja koja bi trebala da budu potpuno biogena. Uzorci biogoriva su sintetisani na Poljoprivrednom fakultetu, Univerzitetu u Novom Sadu.

2. Scintilacioni detektori

Detektor zračenja predstavlja sistem u kome dolazi do interakcije zračenja sa materijom i može biti integralnog i diferencijalnog tipa. Razlika između njih je što integralni mere ukupnu energiju zračenja, dok diferencijalni registruju pojedinačne čestice, ponekad ih čak i prebrojavaju (Gajger-Milerov brojač). Iсторијски су прво nastali gasni detektori, међутим као veoma efikasnim su se pokazali i scintilacioni detektori koji se karakterишу као diferencijalni detektori električnog tipa. Prvi scintilator je konstruisao Rendgen koji je pokazao da premaz zink-sulfida (ZnS) na običnom kartonu može da detektuje alfa čestice. Za detektovanje beta i gama čestica bili su potrebni scintilatori prozirni za sopstvenu svetlost, što premaz ZnS nije bio. Prednost detektora prozirnih za svoju svetlost je što mogu da koriste celu zapreminu kao radnu, a ne samo površinu, tako da mogu da registruju beta i gama čestice. Ovaj tip materijala postaje proziran za svoju svetlost zbog osobine da pobuđeni elektroni idu u više vibracione nivoe singletnih traka, a deekscitovani silaze sa osnovnog singletnog nivoa, tako da je emisioni spektar pomeren ka nižim energijama, odnosno višim talasnim dužinama (Krmar, 2013).

Scintilatori su materijali u kojima zračenje izaziva emisiju svetlosti, tj. scintilacije. Zračenje pobuđuje atome scintilatora, koji se posle nekog vremena vraćaju u osnovno stanje i emituju fotone. Fotoni izbijaju elektrone sa katode fotomultiplikatora, koji se zatim ubrzavaju i umnožavaju, pri čemu se dobija signal na izlazu. Scintilatori mogu biti organski i neorganski. Za razliku od neorganskih scintilatora koji imaju veliki svetlostni odziv, ali su dosta spori, organski imaju mali odziv, ali veću brzinu. Takođe, u organskim scintilatorima veliki ionizacioni gubitak energije uzrokuje veliku gustinu pobuđenih molekula, što povećava interakcije unutar molekula. U merenju velikog broja događaja nenadmašni su organski scintilatori. Oni se često koriste u sistemima koji detekuju brze sukcesivne događaje.

2.1. Čvrsti scintilatori

Pored podele scintilatora na organske i neorganske, oni se mogu podeliti i na čvrste, tečne, pa čak i gasne. Organski scintilatori su aromatična ugljovodonična jedinjenja. Jedna od njihovih najistaknutijih karakteristika je veoma brz raspad, reda nekoliko nanosekundi ili čak i manje. Scintilacije u ovim jedinjenjima potiču od prelaza valentnih elektrona. Na osnovu molekularne prirode luminiscencije u organskim scintilatorima, oni mogu da se koriste kao detektori u formi organskih kristala, organskih tečnosti i plastike.

Organski kristali

Najčešći organski kristali su antracen ($C_{14}H_{10}$), trans-stilben ($C_{14}H_{12}$) i naftalin ($C_{10}H_8$). Sa izuzetkom antracena čije je vreme raspada 30ns, ovi kristali imaju brz vremenski odgovor, reda nekoliko ns. Za konstantan izvor zračenja, amplitude zavise od orientacije kristala. Organski kristali su teški i dosta izdržljivi, iako je stilben pomalo krt i osetljiviji na termalne promene. Kod ovakvih kristala je teže obezbediti željenu formu. Zbog ovih razloga stilben i antracit se skoro više i ne koriste. Međutim, antracen omogućava najviši izlazni signal od svih organskih kristala, pa se zato koristi kao referentni kristal za poređenje izlaznih signala drugih scintilatora (Leo, 1994).

Plastični scintilatori

U nuklearnoj fizici i fizici čestica, najčešće se koriste plastični scintilatori od svih organskih. To su, takođe, rastvori organskih scintilatora, ali u čvrstom plastičnom rastvaraču. Najšire rasprostranjene plastike su polivinil toluen, polifenilbenzen i polistiren. Neki od primarnih rastvora su PBD, p-terfenil i PBO, najčešće koncentracije g/l. Često se dodaju i sekundarni rastvori, kao što je POPOP, zbog svojstva da pomera talasne dužine u malim iznosima.

Jedna od brojnih prednosti plastika je fleksibilnost. One su lako oblikovane do željenih oblika i proizvode se za komercijalnu upotrebu, u različitim oblicima, veličinama i to po relativno povoljnoj ceni. Mogu biti u formi tankih filmova, pa sve do velikih blokova i cilindara. Različite vrste zadovoljavaju različite nivo transmisije svetlosti, brzine... Generalno su dosta čvrste, ali mogu biti nagrižene organskim rastvorima kao što su aceton i ostala aromatična jedinjenja. Međutim, plastike su otporne na čist metilal, silikonske masti i niže

alkohole. Prilikom rukovanja nezaštićenom plastikom, preporučljivo je da se nose pamučne ili sterilne rukavice, jer telesne kiseline mogu da prouzrokuju oštećenja plastike posle nekog vremena (Leo, 1994).

Neorganski scintilatori

Neorganski scintilatori su uglavnom kristali alkalnih halogenida koji sadrže male količine aktivatora. NaI(Tl) je čest neogranski scintilator natrijum-jodida koji je dopiran talijumom. Manje korišćeni su CsI(Tl), CsF₂, CsI(Na), KI(Tl) i LiI(Eu). Bi₄Ge₃O₁₂, BaF₂, ZnS(Ag), CaWO₄ i CdWO₄ su neorganski scintilatori koji nisu alkalnog porekla.

Glavna mana ovih kristala je higroskopnost. Osetljivi su na vlagu i zato se moraju dobro izolovati i zaštiti. Iako postoje određene poteškoće kod korišćenja ovakvih scintilatora, postoje i mnoge prednosti. Zbog velike gustine i visokog atomskog broja materijala, imaju i veću zaustavnu moć. Od svih scintilatora, imaju i najviše izlazne signale, što doprinosi boljoj energijskoj rezoluciji. To ih čini veoma pogodne za detekciju gama zračenja i visokoenergetskih elektrona i pozitrona.

Stakleni scintilatori

Stakleni scintilatori su litijum ili borosilikat sa primesama cerijuma. Prevashodno se koriste za neutronsku detekciju, iako su osetljivi i na beta i gama 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. Izlazni signal je nizak i ne prelazi 25-30% vrednosti koja se dobija sa antracenom. Za detekciju niskoenergetskih neutrona, moguće je povećati osetljivost obogaćenjem litijuma komponentom Li-6. Razdvajanje neutronskih događaja od gama zračenja postiže se diskriminatorom visine impulsa (Leo, 1994).

2.2. Tečni scintilatori

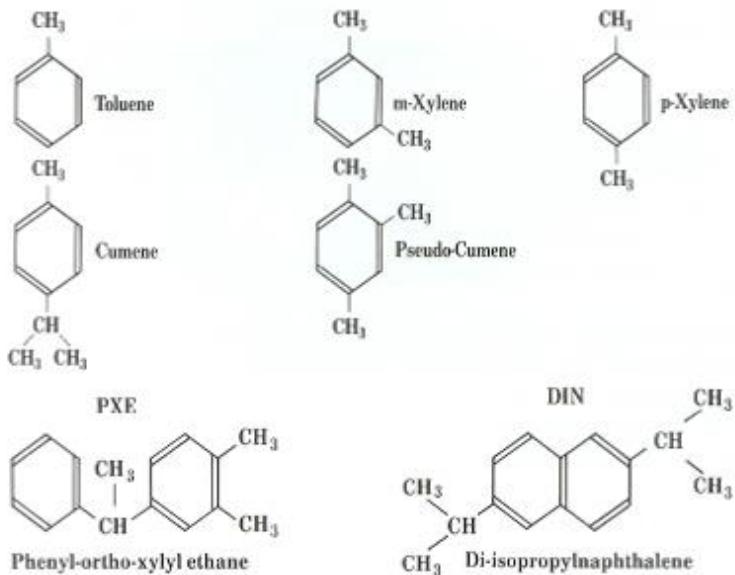
Organski scintilatori mogu biti i u tečnom stanju (ksilen i toluen). Organske tečnosti su tečni rastvori organskih scintilatora u organskom rastvaraču i iako je sam scintilacioni proces isti kao i kod kristalnih organskih scintilatora, mehanizam apsorpcije energije se razlikuje. U rastvorima, energiju najčešće upija rastvor, pa je zatim predaje rastvorenoj supstanci. Transfer se obavlja veoma brzo i efikasno, ali dolazi do gubitaka, tj. do efekta prigušenja. Ovakvi detektori se nazivaju tečni scitilacioni detektori – LSC (*Liquid Scintillation Counters*).

Za idealni scintilator i malu jonizacionu gustinu važi da je luminiscencija direktno proporcionalna energiji izgubljenoj u scintilatoru. Glavni cilj pri upotrebi scintilacionih detektora je da se dobije što veća scintilacija (svetlostni odziv) u vidljivom delu spektra i to dobijamo promenom gustine jonizacije.

Merenja su pokazala da se povećanjem koncentracije rastvorene supstance povećava i efikasnost tečnih scintilacionih detektora. Tipične koncentracije su 3g po litru rastvrača. Još jedna velika prednost organskih scintilatora je što se mogu dopirati drugim materijalima tako da im se efikasnost poveća. Mešanje materijala međutim smanjuje svetlosni odziv, a najbolji rezultati su dobijeni dodavanjem naftalina i bifenila u organski scintilator.

Princip detekcije LSC

Tečni scintilacioni detektor (LSC) se koristi za merenje ionizujućeg, alfa i beta, zračenja. Neophodno je da uzorak bude u tečnom obliku i da sadrži što manje nečistoća, da bude homogen i bezbojan - transparentan. Uzorak se meša sa scintilatorom u bočici, pa samim tim, rastvor uzorka predstavlja aktivnu zapreminu detektora. Rastvara se u scintilacionom koktelu koji je organski rastvarač i sadrži male količine aditiva (fluor). Fluor se koristi zbog efikasnije detekcije. LSC koristi aromatične rastvarače (Slika 1) koji mogu biti visokotoksični i lako zapaljivi – klasični (toluen, m-ksilen, p-ksilen, kumen i pseudo-kumen) i bezbedniji, manje toksični. Koriste se derivati benzena zbog velike gustine elektrona, što utiče na količinu fluorescencije.



Slika 1. Organski aromatični rastvarači.

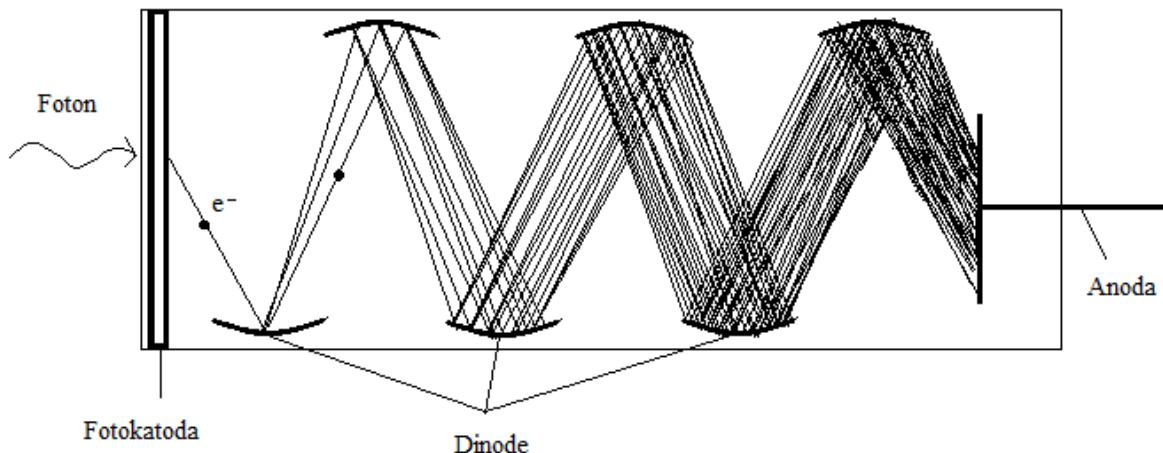
Energija zračenja se predaje rastvaraču, a zatim i fluoru. Apsorpcijom zračenja, molekuli fluora prelaze u pobuđeno stanje, viška energije se rešavaju tako što emituju vidljive fotone svetlosti i prelaze u niže energijsko stanje. Upravo ova emitovana svetlost predstavlja scintilacije. Fluor emituje zračenje talasnih dužina koje se mnogo lakše detektuju u odnosu na talasne dužine koje emituju molekuli rastvarača.

Pomoćnim sistemom ogledala sakupljaju se svi emitovani fotoni i usmeravaju na fotomultiplikatorske cevi (PMT) o kojima će biti više reči u narednom poglavljiju. Potrebno je obezbediti što efikasniji prenos energije, da bi se povećala sama efikasnost detekcije.

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.

2.3. Fotomultiplikator

Fotomultiplikatorske cevi su cilindrične elektronske cevi koje služe za detektovanje scintilacija, pojačavanje ulaznog signala i pretvaranje svetlosti u električni signal čiji je intenzitet proporcionalan energiji detektovanog fotona. PMT su vakumirane i sadrže fotokatodu, fokusnu rešetku, 10-20 dinoda i anodu. Svetlost koju scintilator emituje pada na fotokatodu i sa nje se emituju fotoelektroni. Efikasnost u konverziji svetlosti u elektrone je 1-3 fotoelektrona na 10 fotona svetlosti.



Slika 2. Princip umnožavanja elektrona u fotomultiplikatoru.

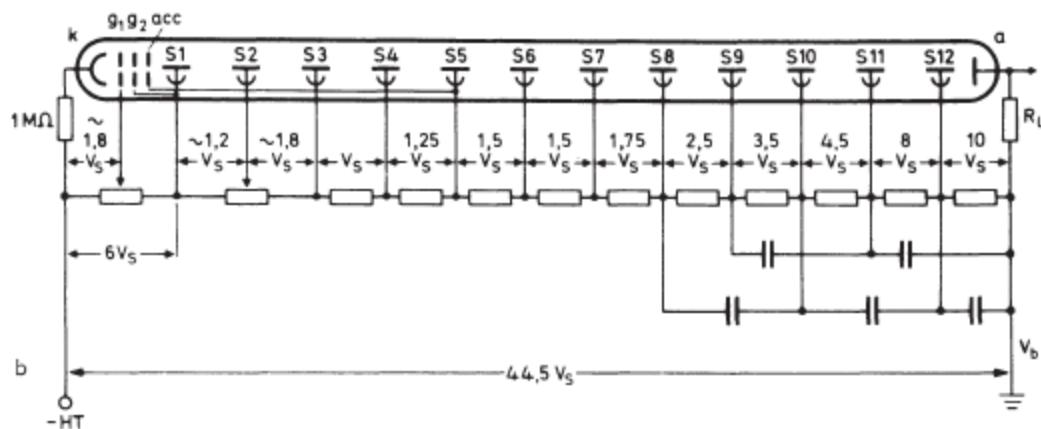
Elektroni su ubrzani i usmereni ka prvoj dinodi. Sistem za ubrzavanje elektrona pojačava slabu struju korišćenjem niza sekundarno emisionih elektroda. Dinode su elektrode koje se održavaju na većem naponu nego katoda i emituju sekundarne elektrone. Umnožavanjem se dobija pojačan, merljiv izlazni signal. Sekundarna emisija je proces sličan fotoemisiji, jedina razlika je to da umesto fotona emisiju izaziva elektron. Energija se direktno prenosi elektronima u materijalu dinoda koji uspevaju da se oslobole. Sa prve dinode se obično izbijaju 3-10 novih elektrona. Faktor multiplikacije elektrona zavisi od energije fotoelektrona, tj. napona između katode i dinode. Svaka sledeća dinoda se nalazi na većem potencijalu, što se postiže nizom redno vezanih otpornika i proces umnožavanja se ponavlja. Ukupan broj elektrona se umnožava i do 10^8 puta, pa zato svetlosni signal kojim se osvetljava katoda može da bude veoma slab. Iza poslednje dinode je postavljena anoda, koja je na najvišem potencijalu i prikuplja sve elektrone (Krmar, 2013).

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. Detektor nastao kuplovanjem scintilatora i PMT obezbeđuje informaciju o vrsti čestice, kao i njenoj energiji koju je izgubila u scintilatoru. U scintilatoru se proizvode fotoni čija je energija proporcionalna ukupnoj deponovanoj energiji.

Stabilizacija napona PM

Da bi fotomultiplikatorska cev mogla pravilno da funkcioniše, potreban joj je izvor visokog napona, koji 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. U dizajniranju razdelnika, važno je sprečiti pojavu velikih potencijalnih varijacija između dinoda koje se javljaju zbog promenljive struje u PMT. Varijacije bi mogle da izazovu promene u pojačanju i linearnosti PMT. Zbog toga je bitno da struja u nizu otpornika (bleeder struja) bude uporediva sa strujom u PMT cevi (Leo, 1994).

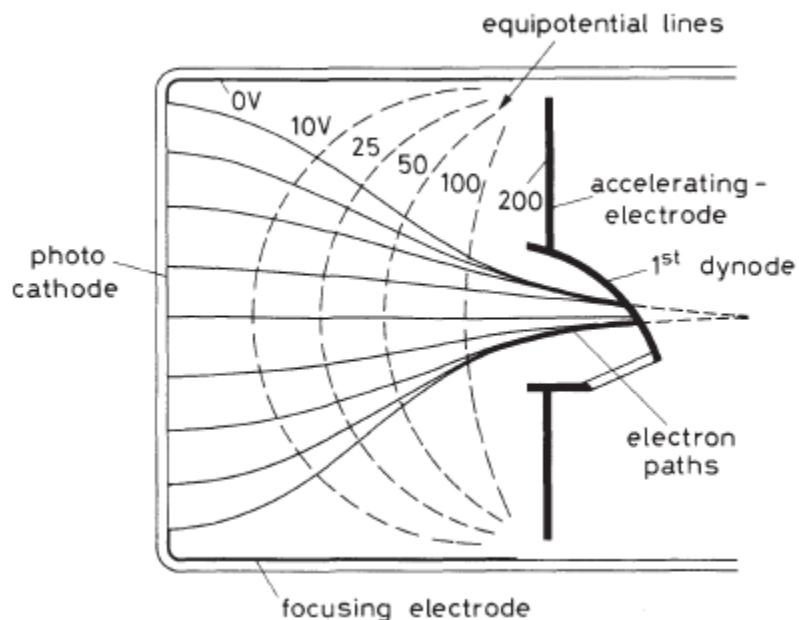
$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{I_{an}}{I_{bl}} \frac{n(1-\delta)+1}{(n+1)(1-\delta)}$$



Slika 3. Sistem naponskih razdelnika.

Elektron-optički sistem

Nakon što se elektroni izbiju sa fotokatode, moraju da se kolektuju i fokusiraju na prvu dinodu. Ovo se postiže elektron-optičkim sistemom. Najčešće je dovoljno primeniti električno polje odgovarajućih konfiguracija, mada je moguće i kombinovanje električnog i magnetnog polja, što je veoma retko u ovom slučaju.



Slika 4. Elektron-optički sistem u PMT.

Na Slici 4 prikazana je šema tipičnog optičkog sistema. Ubrzavajuća elektroda je na istom potencijalu kao prva dinoda i koristi se zajedno sa elektrodom za fokusiranje. Linije na slici predstavljaju moguće putanje elektrona. Nezavisno od dizajna optičkog sistema, dva uslova moraju biti zadovoljena:

- Sakupljanje elektrona mora da bude što je efikasnije moguće, tj. potrebno je da što više emitovanih elektrona stigne do mesta gde elektroni počinju da se ubrzavaju.
- Vreme potrebno da elektron stigne od katode do prve dinode, treba što manje da zavisi od mesta emisije. Ovaj zahtev je posebno važan za brze PMT koji se koriste u timing eksperimentima koji određuju vremensku rezoluciju detektora.

Sistem umnožavanja elektrona

Sistem za ubrzavanje elektrona pojačava slabu struju korišćenjem niza dinoda. S obzirom na to da provodni elektroni u metalima ometaju emisiju elektrona, izolatori i poluprovodnici su bolji izbor i u ovom slučaju. Međutim, konstantno električno polje mora da se održava između dinoda da ubrzava i usmerava elektrone. Što znači da se sekundarne emisije deponuju na provodničkim materijalima. Tokom procesa mešanja (za formiranje legura alkala ili alkalnih zemljanih metala sa nekim plemenitim metalima), alkalni metali oksidiraju, pa se nanosi tanak izolacioni sloj na provodničkoj osnovi. Materijali koji se često koriste su Ag-Mg, Cu-Be i Cs-Sb. Oni imaju različite prednosti, ali svi ispunjavaju uslove dobrog materijala dinoda. Imaju visok faktor sekundarne emisije (broj sekundarnih elektrona emitovanih na jedan primarni elektron), dobru stabilnost za visoke struje, niske termalne efekte i relativno nizak šum (Leo, 1994).

U idealnom slučaju, sistem umnožavanja elektrona bi trebao da obezbedi stalno pojačanje za sve fiksne energije elektrona. U praksi se ovo ne dešava zbog statističke prirode procesa sekundarne emisije. 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.

Varijacija u pojačanju zavise od varijacija napona.

$$\frac{dG}{G} = n \frac{dV_d}{V_d} = n \frac{dV_b}{V_b} \quad (1)$$

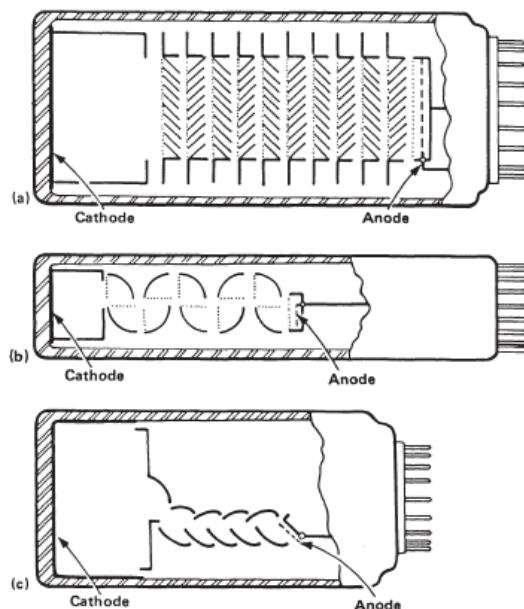
Većina konvencionalnih PMT sastoji se iz 14 etapa, koje doprinose ukupnom pojačanju i do 10^7 puta.

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

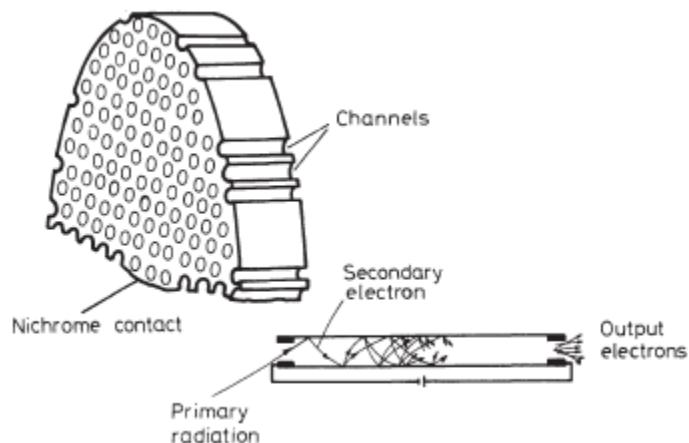
- mikrokanalna ploča.

Kod vertikalnog tipa, dinode su jednostavno poređane i dimenzije nisu problematične. S druge strane, nemoguće je sprečiti da deo primarnih elektrona prođe pravo između dinoda što dovodi do slabijeg pojačanja signala i većih varijacija u tranzicionom vremenu. Ovaj problem je rešen uvođenjem konfiguracija box and grid, linearnih i kružnih tipova, koji reflektuju elektrone od jedne do druge dinode. Neke od prednosti ovih tipova su efikasna iskorišćenost prostora (više dinoda se koristi u istom prostoru) i katoda i anoda su dosta dobro izolovane pa nema rizika od feedback-a (povratnih informacija).



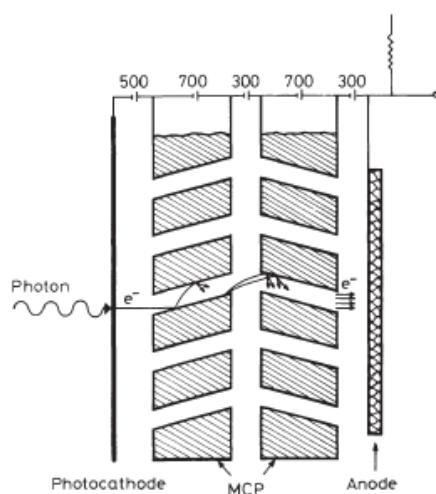
Slika 5. Venecijanski (a), box and grid (b) i linearni (c) tip konstrukcije dinoda.

Poslednjih godina, razvijen je mikrokanalni tip koji predstavlja ploču od olovnog stakla sa paralelnim kanalićima dijametra $10\text{-}100\mu\text{m}$. Unutrašnje površine kanala su tretirane poluprovodničkim materijalima tako da se ponašaju kao emiteri sekundarnih elektrona, dok je sama ploča obložena metalnim legurama, što dozvoljava da se primeni napon duž šupljina. Kada elektron uđe u kanal, ubrzava se i na kraju udari u zid i oslobođe novi elektron iz materijala koji se dalje ubrzava na isti način. Mikrokanali se u stvari ponašaju kao kontinualne dinode. Tipične mikrokanalne ploče sadrže $10^4\text{-}10^7$ kanala i obezbeđuju pojačanje od $10^3\text{-}10^4$. Za jače pojačanje, mogu se koristiti dve ili više ploča.



Slika 6. Mikrokanalni tip dinoda.

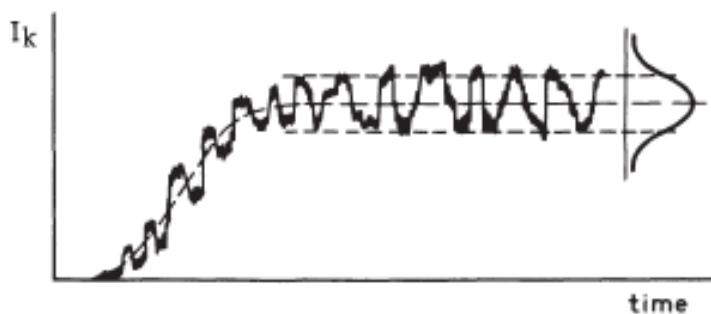
Uobičajena konfiguracija mikrokanalnih ploča - ševron (chevron) prikazana je na Slici 7. Kanali su orijentisani pod uglom u odnosu na površinu ploče i međusobno da bi se izbegao problematični feedback pozitivnih jona koji se povremeno formiraju u kanalima i vraćaju se nazad do šupljine. Pojačanje u ovoj konfiguraciji je u opsegu $10^5\text{-}10^7$, uporedivo sa konvencionalnim dinodnim strukturama. Njena prednost je u poboljšanim vremenskim karakteristikama zahvaljujući manjim dimenzijama. Tranziciono vreme je svega nekoliko nanosekundi, dok je kod konvencionalnih ono nekoliko desetina nanosekundi. Vremenska rezolucija je manja ili jednaka 100ps. Zbog manjih ploča, PMT su manje osetljive na magnetna polja. Nedostaci ove konfiguracije su visoki troškovi i to što tek treba da se pokaže koliko su pouzdani.



Slika 7. Ševron konfiguracija mikrokanalnih ploča.

Statistički šum

Statistički šum je direktna posledica statističke prirode fotoemisije i procesa sekundarnih emisija. Za konstanan intenzitet svetlosti, broj emitovanih fotoelektrona i sekundarnih elektrona će fluktuirati vremenom. Zbog toga će i struja na izlazu takođe fluktuirati, što je prikazano na Grafiku 1.

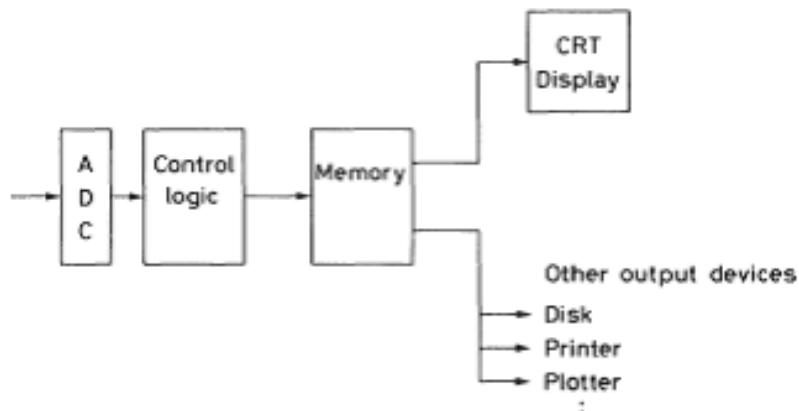


Grafik 1. Statističke fluktuacije šuma u PMT.

Statističke fluktuacije potiču od fotokatode i elektronskog sistema za umnožavanje. Na fotokatodi se dešava fotoelektrični efekat koji je statističke prirode. Fluktuacije sistema za umnožavanje potiču, takođe, od statističke prirode, ali i od razlike u tranzitnim vremenima elektrona, različitim faktora sekundarne emisije dinoda i drugih faktora.

2.4. MCA

Višekanalni analizator (MCA - MultiChannel Analyzer) je veoma važan uređaj pomoću koga se dobija distribucija signala sačinjena od impulsa. Vrši selekciju ulaznih signala po visini i čuva odbroj svake visine signala u višekanalnoj memoriji. Sadržaj svakog kanala može biti prikazan, pri čemu se dobija spektar visine signala. MCA vrši digitalizaciju ulaznog signala pomoću analogno-digitalnog pretvarača (ADC). 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 konverzionalni odnos i on određuje rezoluciju MCA. U komercijalnim uređajima konverzionalni faktor je najčešće 128 (Nikolov, 2016).

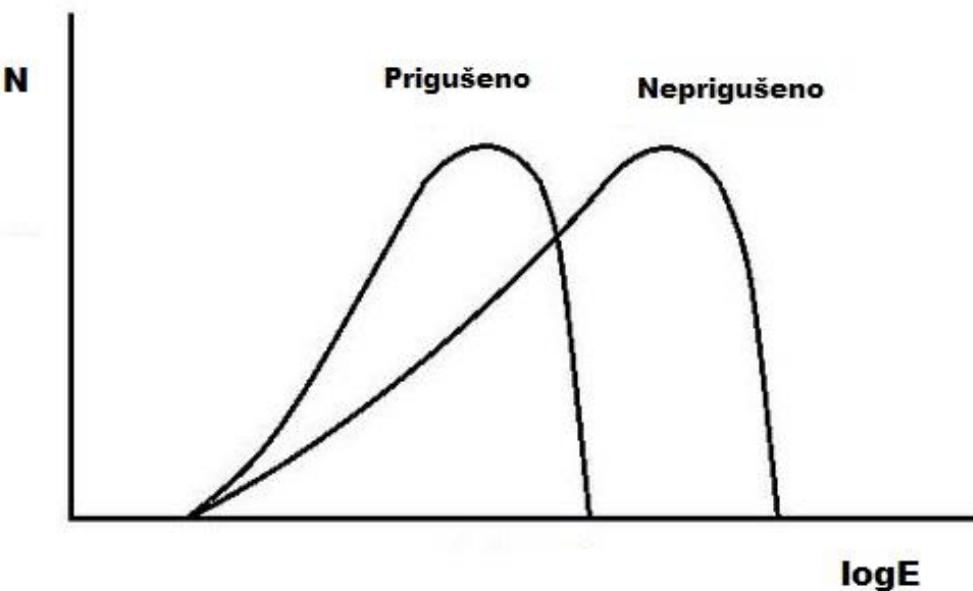


Slika 8. Blok dijagram MCA.

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. Kod nekih većih modela, MCA može da radi i u MCS modu, tj. scaling modu. Tada uređaj ne radi kao selektor visine impulsa, nego kao skaler, pri čemu se svaki kanal ponaša kao posebni skaler. 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).

2.5. Efekti prigušenja

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. Kod beta emitera viših energija manji su efekti prigušenja u odnosu na niskoenergetske emitere.



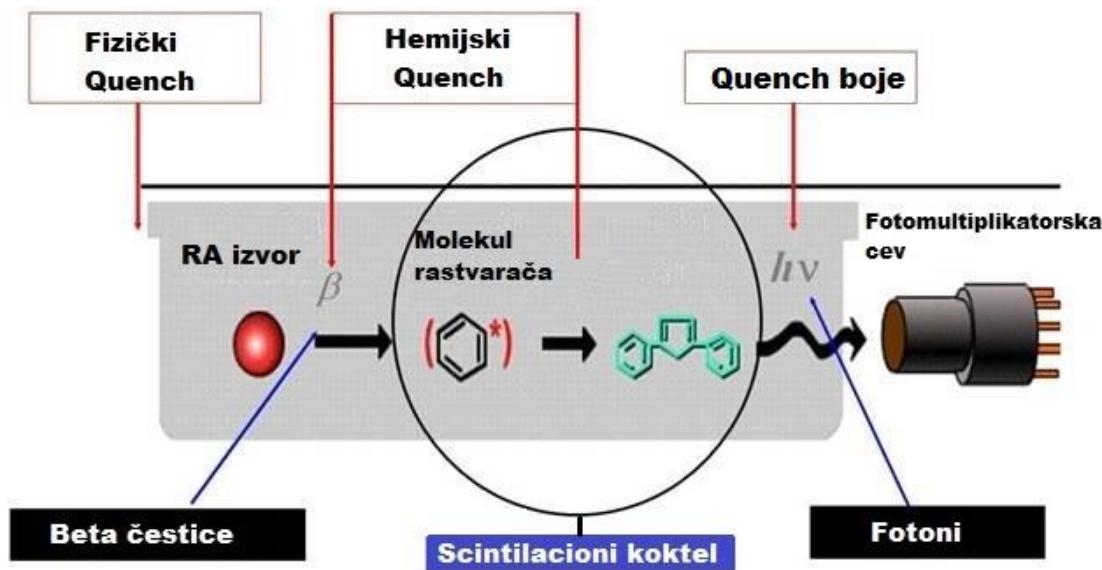
Slika 9. Prikaz efekata prigušenja na spektar zračenja.

Postoje tri vrste prigušenja: fizičko, hemijsko i quench boje.

Do fizičkog prigušenja dolazi 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 vodenii organski rastvori u kojima se stvaraju dve faze.

Hemijski gubitak energije se dešava 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. Zbog toga je veoma bitna upotreba scintilacionog koktela, koji je sam po sebi otporan na prigušenje.

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 quencha boje jecrvena → narandžasta → žuta → zelena → plava (Nikolov, 2016).



Slika 10. Prikaz prigušenja zračenja – Quench efekat.

Prilikom quencha boje broj emitovanih fotona ostaje nepromenjen, ali se smanjuje broj fotona koji stižu do PMT.

Redukcija prigušenja

Efekti prigušenja se redukuju SQP parametrom. Za određivanje SQP(E) koristi se eksterni standard europijum-152, perioda poluraspada 13.5 god i maksimalne aktivnosti 37 kBq. Proizvodi se prilikom fisije uranijuma-235 ili neutronskom aktivacijom. Proces proizvodnje standarda sastoji se iz dve faze. Priprema samog radioizotopa i enkapsuliranje u metalne kapsulese izvodi u radiohemiskoj laboratoriji. SQP se dobija snimanjem spektra europijuma i predstavlja kanal do koga je snimljeno 99% spektra tog izvora.

Merenje SQP(E) se vrši u dve faze. Prvo se eksterni standard dovodi do uzorka i snima se spektar, tj. suma odbroja iz uzorka i Komptonovih uzmaknutih elektrona iz gama interakcija. Nakon toga, europijum se sklanja i snima se samo spektar uzorka, i to u istom vremenskom intervalu kao i snimanje prvog spektra. Za uzorke izuzetno visoke aktivnosti dobija se SQP(E) sa većim odstupanjem (čak i do 3%). Da bi se redukovao uticaj statističkih fluktuacija, preporučuje se merenje u trajanju 10+10min (Nikolov, 2016).

2.6. Interferencije u LSC tehniči

Kod metode merenja pomoću tečnog scintilacionog detektora javljaju se i određene smetnje koje utiču na tačnost eksperimenta. Neke od njih su pozadinsko zračenje, statički elektricitet, efekat zidova, mešanje radionuklida i luminiscencije.

Pozadinsko zračenje (background) predstavlja zračenje koje dolazi iz okoline (prirodna radioaktivnost, kosmičko i spoljašnje zračenje) i od samog instrumenta. Smetnje koje potiču od backgrounda su PMT „crosstalk“ (neželjeni signali) i šum instrumenta. Dobijene rezultate je potrebno korigovati za vrednost backgrounda, da bi se dobio realan odbroj uzorka. Background se može odrediti dovoljno dugim merenjem bočice sa scintilacionim koktelom. Postoji nekoliko metoda za redukovanje pozadinskog zračenja, a to su koincidentna kola, pasivna zaštita (olovo i bakar), aktivna zaštita (guard detektori), podešavanje PAC-a i upotreba posebnih pločica sa niskim backgroundom.

Statički elektricitet može nastati na samim bočicama i u toku pripreme uzorka, trenjem između dva materijala. Pražnjenje elektriciteta se može desiti u toku merenja pri čemu se javlja varnica koja se može detektovati kao scintilacija.

Do dodatnih scintilacija može doći prilikom prodiranja koktela u same zidove bočice. Ova smetnja naziva se efekat zidova. Dobija se veći obroj nego što bi realno trebalo, pa je potrebno izvršiti korekciju na ovaj efekat, tj. sprečiti da do njega dođe i to upotrebom bezbednih koktela koji neće reagovati sa materijalom od koga su bočice napravljene.

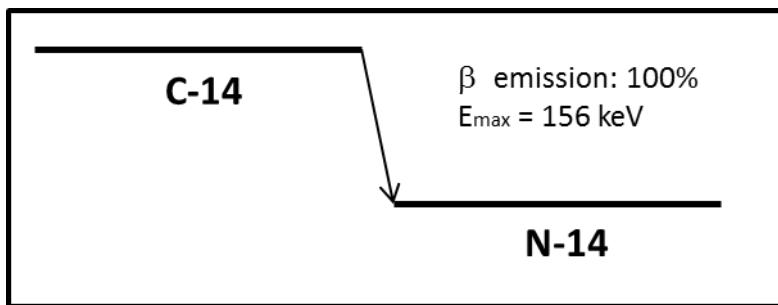
Kada se više radionuklida nalaze u uzorku, moće doći do preklapanja njihovih spektara i prikazivanja sumarnog efekta.

Luminiscencija predstavlja proces koji se dešava prilikom apsorpcije energije koja ne potiče od nuklearnog zračenja i emitovanja fotona koji prate ekscitaciju. Bioluminiscenciju uzrokuju fotoni koji nastaju u biohemiskim reakcijama. Fotoluminiscencija je jednofotonski proces i nastaje tokom eksponiranja smeše (uzorak-fluor-koktel) UV zračenju. Eliminiše se ostavljanjem uzorka na tamnom 10-15min. Hemiluminiscencija potiče od hemijskih reakcija u koktelu.

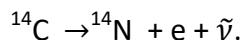
3. Ugljenik – 14

Ugljenik ima dva stabilna izotopa C-12 i C-13 i jedan nestabilni C-14 sa periodom poluraspada 5730 god. Njihova izotopska zastupljenost je 98.89% (C-12), 1.11% (C-13) i 10^{-12} (C-14).

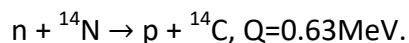
C-14 je otkriven 1940. od strane Martina Kamena i Sema Rubena na Univerzitetu u Kaliforniji. Jedini je radioaktivni izotop ugljenika, jer sadrži 6 protona i 8 neutrona. C-14 je beta emiter, kosmogenog porekla. Emisije beta čestice maksimalne energije 156keV.



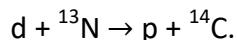
Slika 11. Šema raspada C-14.



Prirodni C-14 se proizvodi u gornjim slojevima atmosfere, najčešće egzotermnom reakcijom (n,p). Dolazi do zahvata neutrona na jezgru azota



Moguća je i sledeća reakcija (d,p)



Glavni izvori veštačkog C-14 su „C-14 bombe“. Proizvodi se tokom atmosferskog testiranja nuklearnog oružja. Jezgra azota u atmosferi reaguju sa visokim fluksom neutrona iz eksplozija nuklearnih uređaja, pa se zato u okolini nuklearnih postrojenja primećuje lokalno povećanje koncentracije C-14.

Zajedno sa stabilnim izotopima C-12 i C-13 se kombinuje sa atmosferskim kiseonikom formirajući ugljen-dioksid. CO_2 ulazi u životni ciklus biljaka, životinja i ljudi.

Producija C-14 je bila konstantna tokom godina,

$$\frac{^{14}C}{^{12}C + ^{13}C} = 1.2 \cdot 10^{-12} \quad (2)$$

pa se ni specifična aktivnost od 250 Bq/kg takođe nije menjala. Međutim, tokom nuklearnih proba 1955. i 1963. neutronski fluks je uticao na produkciju duplo većeg broja C-14. Nakon toga, količina C-14 se vratila na prethodnu vrednost pre nuklearnih testova, čak i nekoliko procenata niže zbog povećanog sagorevanja fosilnih goriva bez sadržaja ugljenika-14.

Ugljenik-14 je radioizotop koji ima veoma važnu primenu u određivanju starosti organskih materijala. Vreme poluraspada C-14 je 5730 god, pa je najveća starost koja se može odrediti oko 60000 god. Stariji materijali imaju manje C-14 u sebi, pa se on teže i registruje. Nakon smrti organizma prestaje da se nadoknađuje C-14, njegova količina i aktivnost se smanjuje prema zakonu radioaktivnog raspada. Ovom metodom dobijamo informaciju samo o vremenskom intervalu kada je nastupila smrt organizma (Basdevant, 2004).

Metoda C-14 je apsolutna metoda za datiranje organskih, biogenih materijala, kao što su drvo, kosti, papir... Postoje dve metode datiranja, radiometrija i AMS. Radiometrijska metoda broji raspade C-14 u vremenu. Potrebna masa uzorka je 10-50g, a masa ugljenika 1-5g. Raspadi se mogu detektovati gasnim ili tečnim scintilacionim brojačem. AMS predstavlja akceleratorsku masenu spektrometriju. U spektrometru se razdvajaju izotopi ugljenika i broje se atomi C-14. Za AMS metodu, potrebna je manja masa uzorka (1g) i ugljenika (2mg), a i dobijaju se precizniji rezultati (Krajcar et al., 2015).

U atmosferi dolazi do manjih fluktuacija koncentracije C-14, ali se ona može smatrati konstantnom. Ako se prepostavi da živi organizam u sebi sadrži konstantnu vrednost radioaktivnog ugljenika, onda će i njegova aktivnost biti konstantna i iznositi A_0 . Kada nastupi smrt organizma, C-14 prestaje da se nadoknađuje i kreće da opada i to po eksponencijalnom zakonu

$$A = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (3)$$

gde je A aktivnost materijala u trenutku t , A_0 (početna) koncentracija tokom života organizma, a λ konstanta radioaktivnog raspada ugljenika.

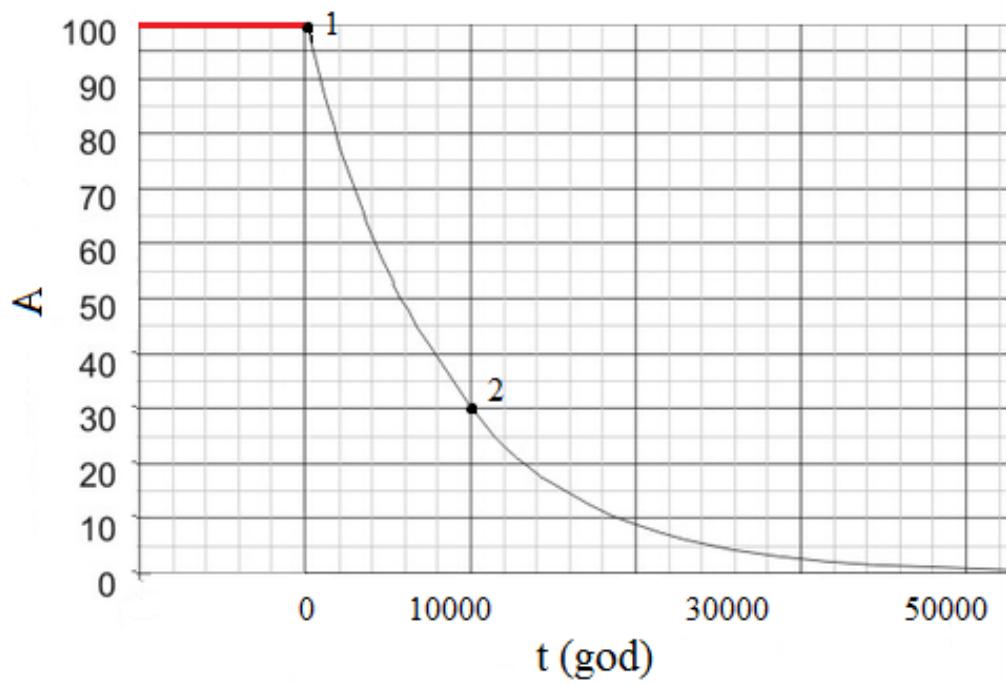
Znajući period poluraspada C-14 dobijamo konstantu raspada na sledeći način

$$\lambda = \frac{\ln 2}{5730}. \quad (4)$$

Starost uzorka materijala se određuje na osnovu sledeće relacije

$$t = \frac{\ln \frac{A_0}{A}}{\lambda} = 8033 \ln \frac{A_0}{A}. \quad (5)$$

Na sledećem grafiku, prikazan je primer radioaktivnog raspada ugljenika-14. Tačka 1 predstavlja trenutak smrti organizma, tj. početak brojanja starosti organskog materijala. U tom trenutku je aktivnost ugljenika i dalje A_0 . Ako nas zanima starost materijala (npr. u tački 2), na osnovu izmerene aktivnosti A se može vrlo jednostavno izračunati vreme t koje je prošlo od smrti.



Grafik 2. Grafički prikaz radioaktivnog raspada C-14.

Datiranje pomoću C-14 je našlo primenu u umetnosti, arheologiji, paleontologiji, geologiji i forenzici. Ovom metodom je moguće primetiti razliku između originalnog dela i imitacija, kao i prepoznavanje restauriranih i prepravljenih predmeta. Metoda datiranja C-14 je, takođe, našla primenu u hidrologiji, u određivanju starosti podzemnih voda (Krajcar et al., 2015).

4. Biogoriva

Biogorivo je gorivo čija se energija dobija procesima fiksacije biološkog ugljenika. Fiksacija koristi neorganski ugljenik (u formi CO₂) i pretvara ga u organska jedinjenja (proteine, masti, alkohole...). S obzirom na to, svaki proces koji pretvara ugljendioksid u molekul koji može da se nađe u živom organizmu je fiksacija, a ako se dešava u organizmu, onda je u pitanju biološka fiksacija. Biogoriva predstavljaju ugljovodonike proizvedene u ili od strane živih organizama. Dobijanje ugljovodonika iz organske materije kraje relativno kratko (nekoliko dana, nedelja ili meseci), dok se fosilna goriva formiraju milionima godina. Moguća je proizvodnja biogoriva i hemijskim reakcijama u laboratorijama ili industrijskim okruženjima (biomasa). Biomasa je organska materija, tj. mrtav materijal koji je nekad bio živ, npr. zrna kukuruza, tepisi algi, stabljike šećerne trske.

Jedini uslov koji biogorivo treba da ispuni je da je početni materijal CO₂ iz žive materije i da se finalni produkt brzo proizvodi. Jedna od najbitnijih karakteristika biogoriva je njihova obnovljivost. Potrebno je istaći da obnovljiva energija nije isto što i zelena energija. Svi vidovi zelene energije su obnovljivi, ali nisu svi obnovljivi vidovi i zeleni. Biogoriva su primer obnovljivih izvora energije koji nisu uvek zeleni, jer proizvode efekat staklene baštne. To što su biogoriva obnovljiv izvor energije ne znači da mogu da se proizvode u neograničenim količinama. Na svetu ne postoji dovoljno površine za uzgajanje i hrane i biomase. Kako populacija raste, zahtevi za hranom se povećavaju i ostavljaju manje prostora za obnovu biogoriva (<http://biofuel.org.uk/>).

Vrste biogoriva

Biogoriva se dele na čvrsta, tečna i gasovita. U čvrsta spadaju drvo (cepanice, briketi, pelet, iverje...), seno, slama i drugi biljni ostaci. Postoji nekoliko podgrupa tečnih biogoriva: alkoholna, bio-ulja, gasovita biogoriva u tečnom stanju... U gasovitom stanju su biogas, neki generatorski i destilacioni gasovi nastali preradom biomase i vodonik nastao cepanjem ugljovodonika.

Biogoriva mogu imati različite hemijske strukture, kao i fosilna. Najbitnije je da tečna biogoriva budu jednostavna za prenošenje. U sledećoj tabeli prikazane su vrste biogoriva sa njihovim pandanima iz fosilnih. Najviše korišćena i najpoznatija tečna biogoriva su etanol, biodizel, metanol i biobutanol.

Tabela 1. Najpoznatije vrste biogoriva i njihovih pandana fosilnih goriva.

Biogorivo	Fosilno gorivo
etanol	benzin/etan
biodizel	dizel
metanol	metan
biobutanol	benzin/butan

Etanol ima duplo manju energiju po jedinici mase u odnosu na benzil, što znači da je potrebno duplo više etanola da bi se dobila ista količina energije kao u slučaju etana. Etanol sagoreva čistije od benzina i proizvodi manje ugljen-monoksida, ali više ozona pa i znatno više doprinosi stvaranju smoga. Biodizel proizvodi malo manje energije od običnog dizela i više nagriza delove motora, pa se posebno dizajniraju motori predviđeni da idu na biodizel. Kao i kod etanola, sagorevanje je čistije i proizvodi se manje čestica i sumpornih jedinjenja. Metanol ima jednu trećinu do jednu polovicu manje energije od metana. Metanol je tečnost i lako se transportuje, dok je metan gas i mora da se kompresuje zbog prenošenja. Biobutanol stvara za nijansu manje energije od benzina i može da se koristi u svim kolima, bez prilagođavanja motora.

Biogoriva se mogu klasifikovati u tri generacije. Prva generacija (konvencionalna biogoriva) se sastoji od šećera, skroba i biljnog ulja. Tu spadaju sirovine koje se mogu koristiti

kao ljudska hrana. Druga generacija (napredna goriva) je proizvedena od održivih sirovina. Održivost je definisana njihovom dostupnošću, uticajem na emisiju gasova staklene bašte, na korišćenje zemljišta. Biogoriva izvedena iz algi, odnose se na goriva treće generacije.

Razlika između fosilnih i biogoriva

Fosilna goriva sadrže ugljovodonike i nastaju od fosilnih ostataka biljaka i životinja. To su nafta, ugalj, treset i zemni gas. Energija se obično oslobađa sagorevanjem, prilikom čega se oslobađaju otrovni gasovi, štetni za prirodu (CO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , NO_3 ...). Za formiranje fosilnih goriva potrebno je da prođe i do nekoliko miliona godina. Pored toga što je neobnovljiv izvor energije, utiče na globalno zagrevanje stvaranjem efekta staklene bašte i kiselih kiša. Za razliku od fosilnih goriva koja se smatraju ograničenim izvorima energije, moguće je koristiti ugljovodonike stvorene brže na drugi način u vidu biogoriva.

Biogoriva i globalno zagrevanje

Sagorevanjem biogoriva, oslobađa se CO_2 koji utiče na globalno zagrevanje. Pogodnost je što se njegov doprinos može smanjiti, uzgajanjem biljaka koje ga koriste. U slučaju kada bi biljke trošile istu količinu ugljen-dioksida koji se i proizvede, onda ne bi dolazilo do globalnog zagrevanja. Međutim, nemoguće je proizvesti perpetuum mobile. Energija se koristi i za proizvodnju useva i pretvaranje u biogorivo. U istraživanjima Kornel Univerziteta 2005, pokazano je da se za proizvodnju kukuruza potroši 30% više energije nego što ono može da proizvede (Pimenten et al, 2014).

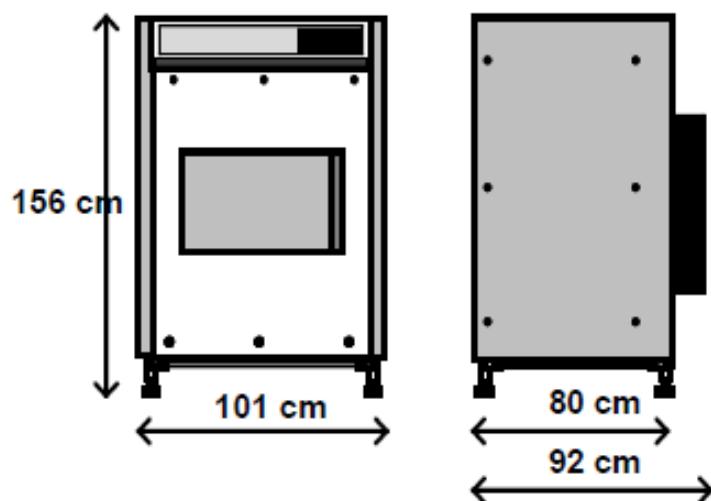
Drugi problem je proizvodnja drugih štetnih hemikalija, gasova staklene bašte (npr. oksidi azota). Biljke koje se đubre proizvode dosta oksida azota. Da bi biljke rasle, đubriva sadrže azot. Međutim, mnoge biljke ne mogu da pretvore molekularni azot u elementarni azot koji im je potreban. U tome im pomažu bakterije koje proizvode okside azota i azot koji biljke mogu da koriste. Krajnji rezultat je balans CO_2 jednačine korišćenjem biogoriva, ali disbalans N_2O dela jednačine koji i dalje uzrokuje globalno zagrevanje.

5. Eksperimentalni deo

5.1. Quantulus 1220

Quantulus 1220 je niskofonski detektor proizvođača Perkin Elmer, Finska. Poseduje konfiguraciju za tricijum ${}^3\text{H}$, i ugljenik ${}^{14}\text{C}$, 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.

Detektor je dimenzija $1.01 \times 1.56 \times 0.92\text{m}^3$ i mase oko 1000kg. Pri samoj konstrukciji uređaja i poziciji laboratorije, potrebno je eliminisati uticaj buke koja potiče od samog uređaja. Dozvoljena jačina buke je 50-60Hz (Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002).



Slika 12. Skica detektora.

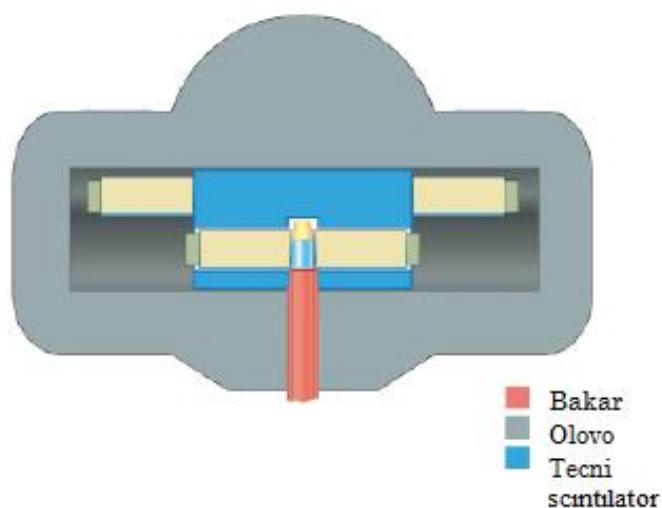
Da bi se dobili što tačniji rezultati za merenje uzoraka niskih aktivnosti, potrebno je obezbiti totalnu optimizaciju. Treba uzeti u obzir sve faktore koji utiču na brojanje scintilacija. Dizajn i konstrukcija detektora obezbeđuju optimizaciju i proveru dobijenih podataka na sledeći način. Postignut je optimalni dizajn za redukciju pozadinskog zračenja, merenja se baziraju na višekanalskoj tehnologiji i eliminaciji buke elektronskih uređaja. Za optimizaciju i validaciju rezultata koristi se i računar visokog kapaciteta u kome se čuvaju podaci.



Slika 13. Tečni scintilacioni detektor Quantulus 1220.

Aktivna i pasivna zaštita Quantulusa

Zbog dugog vremena merenja niskoaktivnih uzoraka treba obezbediti stabilnost detektora. Potrebno je što tačnije odrediti background jer merna nesigurnost utiče na detekcionu granicu. Quantulus poseduje sopstveni sistem redukcije fona oko komore u kojoj se nalaze uzorci. Sastoji se iz aktivne i pasivne zaštite. One štite uzorak od spoljašnjeg zračenja, eliminišu njegov uticaj i sigurni smo da ćemo prilikom merenja dobiti vrednosti koje potiču, isključivo, od uzorka. Dodatna mera zaštite je postavljanje laboratorije na pažljivo odabranom mestu, u podrumu ili izdvojenom delu zgrade (Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002).



Slika 14. Aktivna (plavo) i pasivna (crveno i sivo) zaštita detektora.

Pasivna zaštita je od olova i bakra. 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 je asimetrična i teška, 630 kg. Najdeblji sloj od 20 cm se nalazi iznad mesta gde se vrši merenje, a u ostalim pravcima debljina je oko 10-15 cm. Debljina zaštite sa strane je 10 cm, a sa donje strane 15 cm. Najveći intenzitet zračenja dolazi od gore (kosmičko zračenje), dok se sa donje strane zračenje delom apsorbuje u Zemljinoj kori. Zračenje koje dolazi sa strane potiče od interakcija kosmičkog zračenja i samog materijala zaštite. PMT su pre bile obložene slojem kadmijuma, zbog redukcije fluksa termalnih

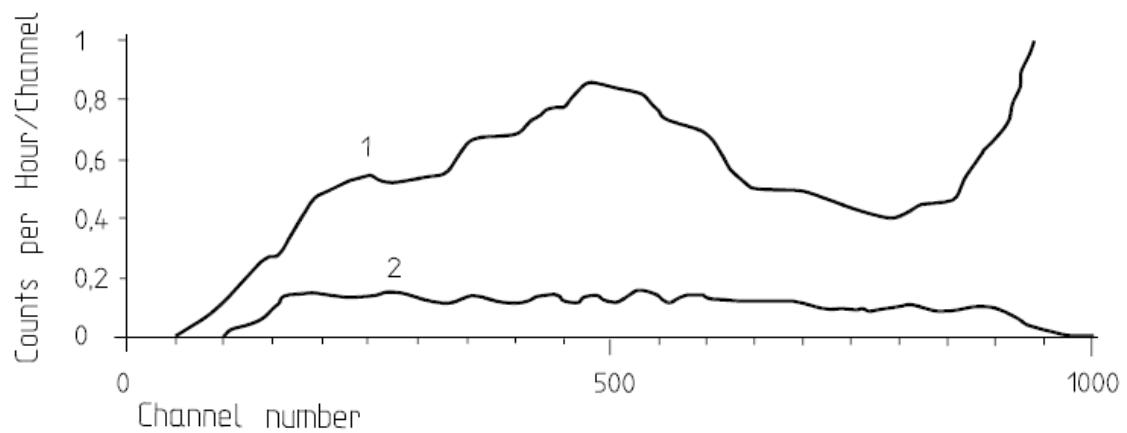
neutrona. Međutim, zbog zdravstvene opasnosti, kadmijum je prestao da se koristi i umesto njega postavljene su bakarne obloge koje zajedno sa bakarnim štitom atenuira X zračenje. X zračenje potiče od male količine ^{210}Pb u olovnoj zaštiti(Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002).

Guard je takođe asimetričan i sadrži aktivnu zaštitu. Cilindričnog je oblika i u njemu je smešten detektor beta zračenja u obliku off axis cevi. Najdeblji sloj je postavljen upravo iznad uzorka. 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 i osnovno stanje. Te scintilacije se detektuju i predstavljaju signal. Za detektovanje scintilacija koje potiču samo od uzorka, koriste se dve zaštitne fotomultiplikatorne cevi, a dodatni fotomultiplikator će detektovati scintilaciju u samom elementu zaštite. Prikupljeni signali se šalju na obradu i prebrojavaju. Potrebno je izvršiti korekciju, tj. oduzeti fon, koji utiče na rezultate. Ako je signal u koincidenciji sa impulsom u beta detektoru, onda može da spreči AD konverziju ili da konvertovani signal smesti u MCA 2 Half 2 (Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002).

MCA 2 se koristi za merenje spektra guarda. S obzirom na to da je elektronika guarda i beta detektora slična, moguće je merenje energijskog spektra pozadinskog zračenja u zaštiti. Half 2 meri koincidentne, dok Half 1 meri sve ostale antikoincidentne.

MCA 1 se razdvaja na Half 1 i Half 2. Half 1 meri signale koji potiču iz uzroka i u antikoincidentiji su sa signalom iz guarda. S druge strane, Half 2 meri signale iz guarda koji su u koincidentiji sa signalima iz beta detektora.

Na sledećem grafiku, prikazana je efikasnost aktivnog antikoincidentnog štita. Kriva 1 predstavlja odbroj kada štit nije aktivovan, a kriva 2 kada se štit aktivira. Evidentno je u kolikoj meri aktivna zaštita doprinosi redukciji pozadinskog zračenja.



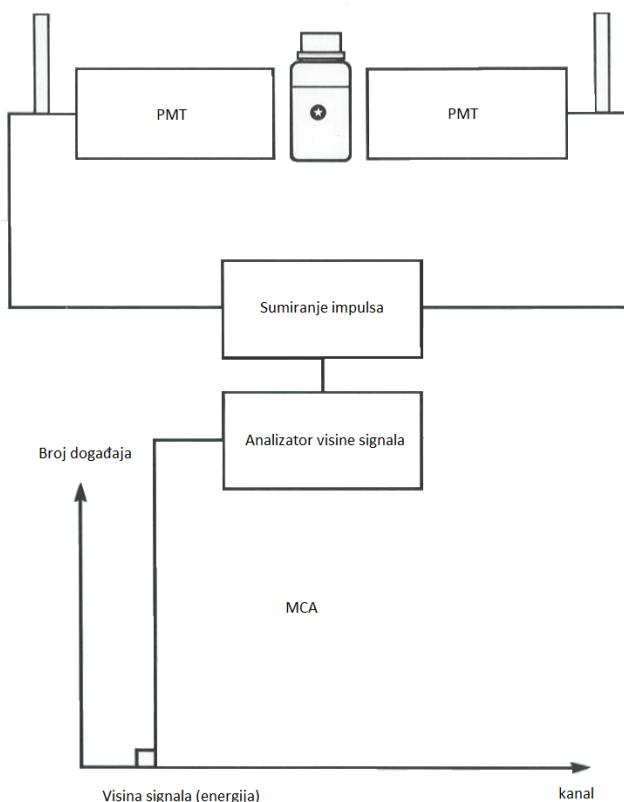
Grafik 3. Grafik zavisnosti odbroja detektora po kanalu bez (1) i sa (2) aktivnom zaštitom.

Detektorski sistem Quantulusa

Detektorski sistem se sastoji od analizatora oblika impulsa (PSA - Pulse Shape Analysis), komparatora amplituda impulsa (PAC - Pulse Amplitude Comparator) i kola za zakasnele koincidencije (DCOS - Delayed Coincidence Circuit) za korekciju hemiluminiscencije. Zakasnele koincidencije se usmeravaju na višekanalni analizator i snimaju kao hemiluminescentni spektar. Postoji i drugi višekanalni analizator, pa se preostali signali usmeravaju na njega. Programski mod, DPM, prikazuje rezultate efikasnosti koji su korigovani za vrednosti efekta prigušenja i vrednost faktora prelivanja. Efekat prigušenja (quenching) je kvantifikovan eksternim standardom, SQP(E) parametrom, koji se nalazi u samom sistemu i korišćen je prilikom određivanja efikasnosti sa kalibracionim krivama.

MCA Quantulusa

Tečni scintilacioni detektor se zasniva na tehnologiji višestrukih višekanalnih analizatora. Quantulus 1220 spaja dve duple analize, čime se dobija umnožena višekanalna analiza. MCA sistem se sastoji od dva dualno programirana višekanalna analizatora koji omogućavaju simultano merenje četiri spektra. Svaki spektar ima rezoluciju od 1024 kanala.



Slika 15. Princip rada MCA.

Višekanalna analiza daje informaciju o broju događaja i energetskoj distribuciji izotopa koji se meri. Broj događaja je ukupan broj odbroja po kanalima, a energetska distribucija sadržaj svakog kanala. Moguće je selektovati signale iz koincidentnog kola, aktivne zaštite ili fotomultiplikatora tako da se pokrene ili zaustavi logaritamska AD konverzija. Logaritamski prikaz proširuje spekar i poboljšava mogućnost optimizacije odnosa signala prema fonu.

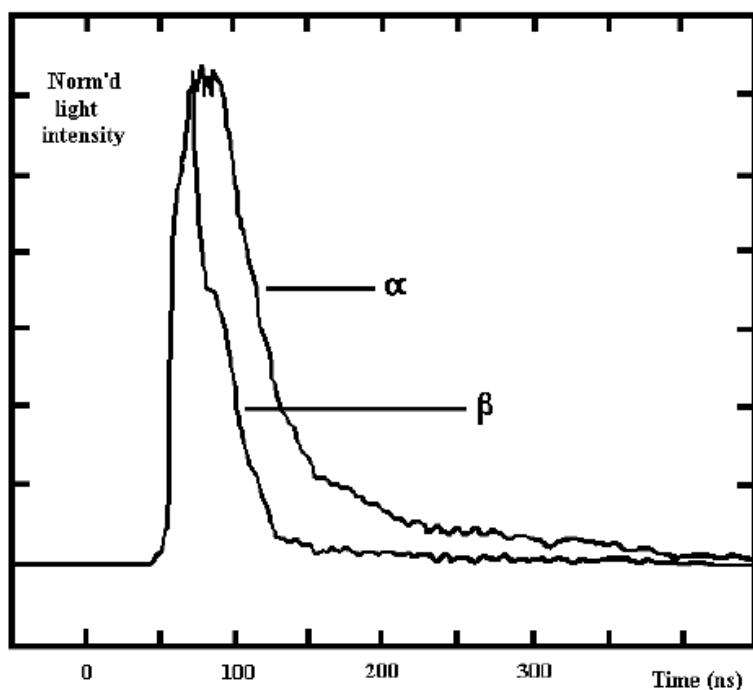
Višekanalna analiza daje informaciju o broju događaja i energetskoj distribuciji izotopa koji se meri. Broj događaja je ukupan broj odbroja po kanalima, a energetska distribucija sadržaj svakog kanala. Višekanalni sistem analize podrazumeva postojanje većeg broja kanala i memorije koja će da sačuva što 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).

Za uzorke niskih aktivnosti, potrebno je duže vreme merenja, tokom koga je obavezno praćenje stabilnosti uzorka i promene efikasnosti detektora. Moguće je selektovati analogne signale koji dolaze iz koincidentnog kola, elektronike analizatora impulsa, aktivne ili pasivne zaštite i konvertovati ih u digitalni signal pomoću AD konvertora.

PSA

Analizator oblika impulsa (PSA – Pulse Shape Analysis) se koristi za napredno razdvajanje alfa i beta spektra prema klasifikaciji amplituda impulsa. Takođe, doprinosi i dodatnoj redukciji backgrounda prilikom brojanja alfa i beta impulsa. 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.

Alfa čestice imaju energiju oko 5MeV, što je dovoljno za kreiranje tripletnih stanja u rastvaraču. Molekuli rastvarača se sporije vraćaju u osnovno stanje sa tripletnih, u odnosu na singletna stanja koja potiču od beta čestica. Merenjem vremena raspada i dužine impulsa, dobijaju se informacije o kojoj čestici se radi i simultano se mere alfa i beta spektri. Identifikacija čestica se zasniva na poređenju sa poznatim uzorcima. Koristi se kalibraciona kriva za različite emitere merenjem SQP(E) i pozicija pikova.



Grafik 4. Razlikovanje alfa i beta spektra.

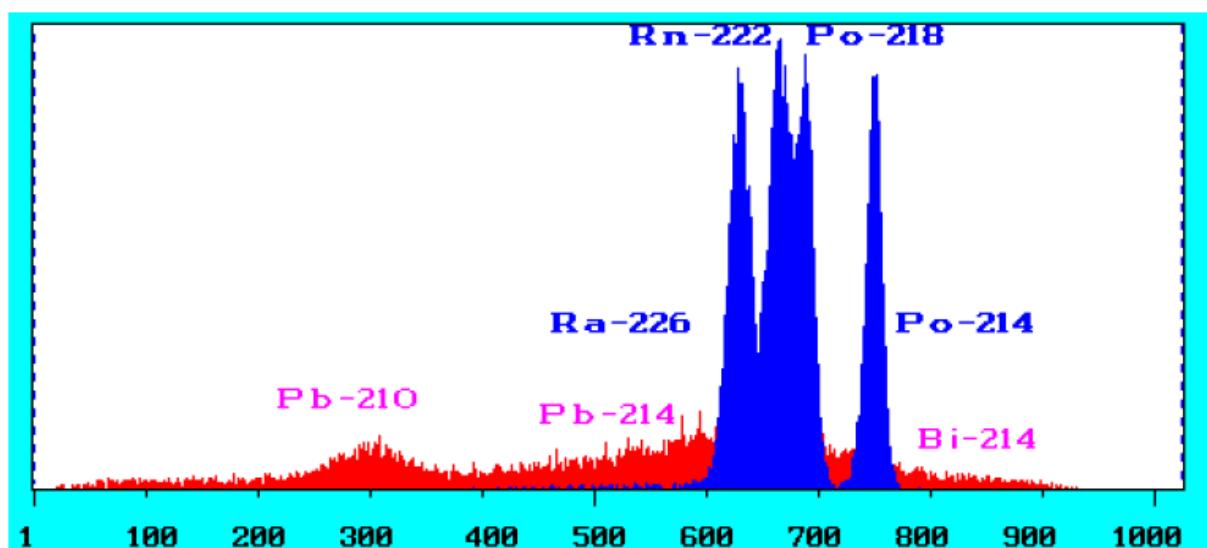
Dužina impulsa zavisi od vrste rastvarača i fluora, tj. od prigušenja u uzorku. Postoje brzi kokteli koji sadrže ksilen, preudokumen, toluen i dioksan i spori koji su bezbedniji, biorazgradivi koji se baziraju na diizopropilnaftalenu (DIN). Što je veće prigušenje impuls je kraći. Na samo prigušenje utiče i PSA nivo za optimalnu separaciju spektara. Što je ovaj nivo niži, stepen prigušenja će biti viši i samim tim dužina impulsa se skraćuje. Dužina impulsa je

čist fizički fenomen i ne zavisi od korišćenog instrumenta. Prigušenje može da se kompenzuje linearnim fitom između efikasnosti i SQP(E) (Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002).

Alfa i beta zasebni spektri se odvijaju 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, fluora i nivoa prigušenja. Što je quench viši, alfa spekat će se više pomerati ka nižim kanalima.

Veći deo backgrounda se sastoji iz kraćih pulseva koji po pravilu spadaju u beta spektar. Ako se background zaista pripoji spektru beta čestica, stvara se veća nesigurnost merenja. S druge strane, alfa background ima veoma mali odbroj (manje od 0.1 cpm). Jedna od mogućnosti je da se ova dva spektra prikažu kao alfa zračenje niskih aktivnosti u prisustvu visoke beta aktivnosti. Moguće je detektovati i raspade prirodnih radioaktivnih nizova sa većom osetljivosti merenjem ukupnog alfa i beta odbroja i iz toga zaključiti koji deo pripada alfa emisiji.

Energijska rezolucija zavisi od količine 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).



Slika 16. Alfa i beta spektar ^{226}Ra meren tečnim scintilacionim detektorom.

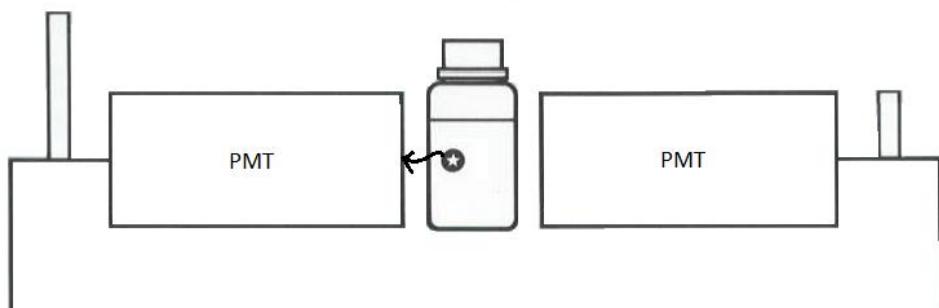
Rezolucija zavisi i od vrste bočice koja se koristi. Providne teflonske bočice bolje rasejavaju svetlost i imaju bolju rezoluciju u odnosu na staklene. Ako uzorak previše dugo stoji u bočici, može doći do smanjenja rezolucije zbog akumulacije alfa emitera na površini bočice. Alfa čestice mogu i da se 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.

Brzi kokteli izazivaju efekat zidova na plastičnim bočicama. Dolazi do distorzije spektra i nestabilnosti u detekciji alfa impulsa. Zbog toga se ne preporučuje korišćenje plastičnih bočica u kombinaciji sa brzim koktelima za detekciju alfa čestica, već teflonske, plastične prekrivene teflonom ili staklene bočice.

PAC

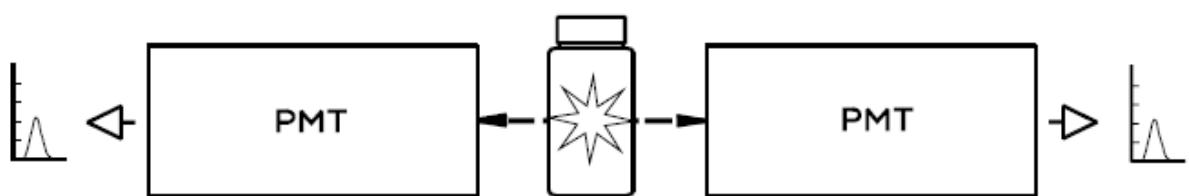
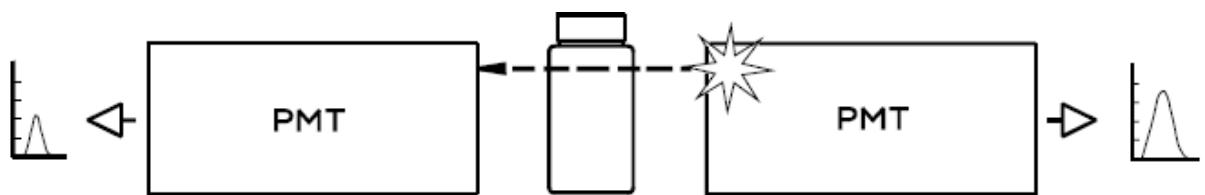
Komparator amplitude impulsa (PAC – Pulse Amplitude Comparator) ima ulogu u redukovanim komponentama backgrounda nastale neželjenim optičkim smetnjama (LSC crosstalk).

Značajna količina backgruonda 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 koïncidencije sa manjom relativnom razlikom između amplituda ovih komponenti u odnosu na PMT cevi.



Slika 17. Stvaranje optičkog crosstalk-a.

PAC se zasniva na principu poređenja amplituda impulsa. Koncidentni impulsi se sastoje od izlazne komponente obe PMT cevi. 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).

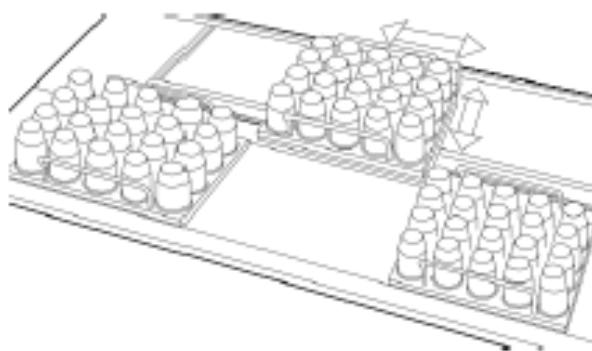


Slika 18. Razlika u amplitudama impulsa koji dolaze sa različitih PMT cevi.

Princip rada Quantulusa

Ispod zaštite Quantulusa, nalaze se tri tacne, sa po 20 mesta za bočice sa uzorcima.

Levo je postavljena tacna 1, u sredini 2, a desno tacno broj 3.



Slika 19. 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. Bočice su jednakih dimenzija, zapremine 20 ml 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 20. 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 predviđeno 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 sjati zelena.

WinQ

Quantulus 1220 je povezan s kompjuterom koji, preko programa WinQ, izdaje naredbe o dužini trajanja merenja, broju tacne i uzorka. Programom zadajemo naredbu koja tacna će se pomeriti u centralni deo uređaja, ispod usisnog kanala. Kompjuterska naredba sadrži i informaciju o poziciji bočice koju želimo da ispitamo, pa u skladu sa tim, kanal je povlači i vrši se analiza. U programu se zadaje broj ciklusa, tj. broj pojedinačnih ponavljanja merenja uzorka.

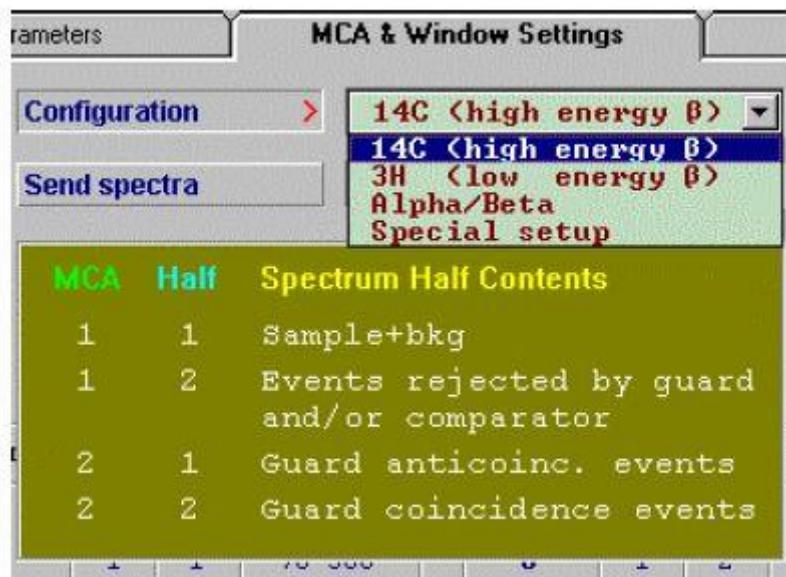
Posle zadatog vremenskog intervala, bočica se vraća na svoje mesto na tacni. Uključivanje detektora sastoji se od napajanja uređaja (200 V), jedinice za hlađenje (350 V) i uključivanja kompjutera i Quantulusa. Jedinice za hlađenje sastoje se od bakarne cevi, kroz koju cirkuliše voda. Četiri Peltier elementa održavaju temperaturu instrumenta 12° nižu u odnosu na temperaturu okoline (WinQ, 2000).

U okviru User Windowsa postoje tri prozora: korisnički, prozor za protokol i redosled. Moguće je podešavati razne funkcije, npr. odabir korisnika, protokola, što je prikazano u delu za redosled merenja.



Slika 21. Prozor programa WinQ.

U konfiguraciji za C-14 prikazani su MCA 1 Half 1 i Half 2, kao i MCA 2 Half 1 i Half 2. MCA 1 se koristi za analizu kombinovanjem impulsa koji dolaze sa leve i desne PM. Korišćenjem koincidentnih uslova, okidanjem se redukuju slučajne koincidencije koje potiču od termalnog šuma. MCA 2 Half 1 analizira antikoincidentne događaje iz guarda, dok se u MCA 2 Half 2 analiziraju koincidentni (WinQ, 2000).

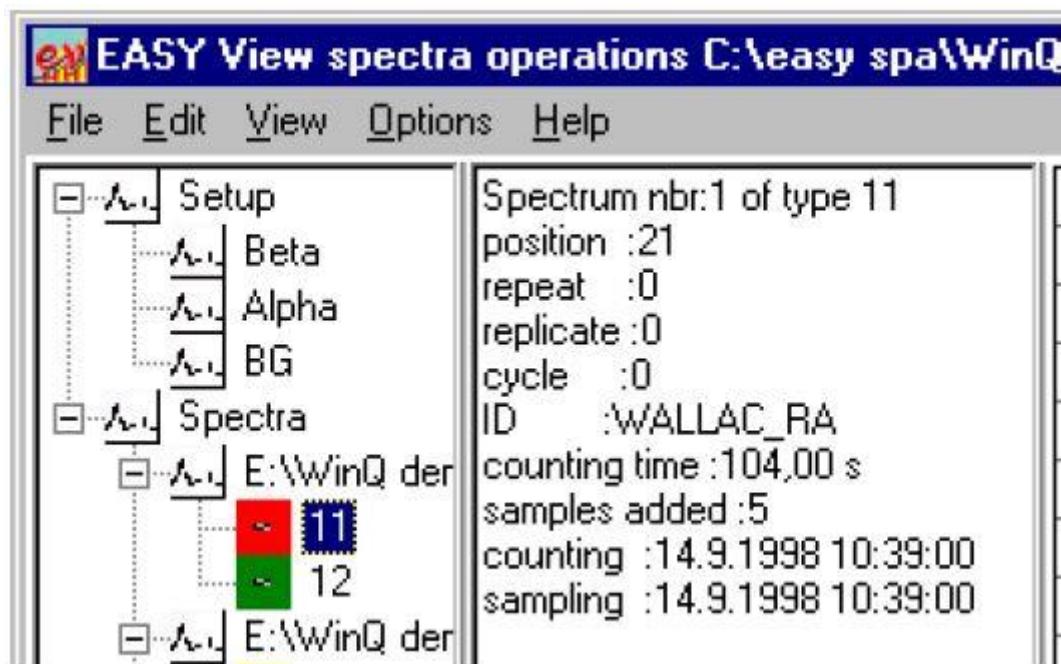


Slika 22. Prikaz MCA prozora u programu.

Easy View

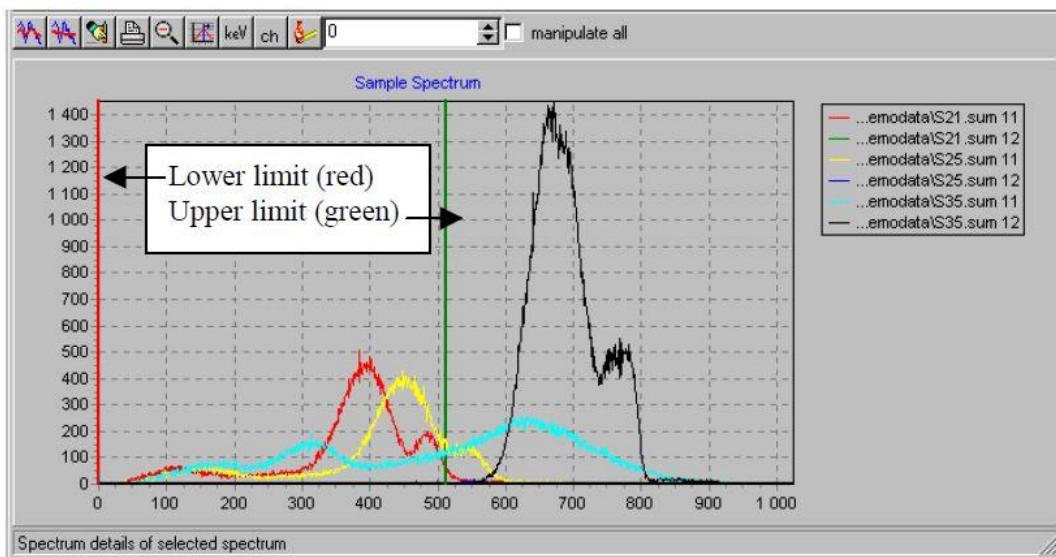
Easy View je program za analizu i prikaz spektara visoke rezolucije dobijenih na Quantulusu. U opcijama programa, potrebno je rezoluciju podesiti na 1024 kanala. U okviru DMP protokola, označava se i merenje SQP(E). Spektar eksternog standarda se meri 1 min ili duže. Dva MCA u Quantulusu su podeljeni na po dve polovine i svaka polovina analizira 1024 kanala. Ovim se dozvoljava simultano merenje četiri spektra plus spektar spoljašnjeg standarda. Upravo o tome govori i naziv spektra. Za konfiguraciju merenja ugljenika, spektri imaju nazine SP 11, SP 12, SP 21 i SP 22. SP 11 je spektar beta zračenja zajedno sa backgrounom, SP 12 je spektar beta zračenja bez pozadinske komponente, SP 21 spektar quard-a (nije u koincidenciji sa beta događajima) i SP 22 predstavlja spektar quard-a sa koincidentnim događajima (EasyView, 1998).

Glavni prozor programa je podeljen na 4 dela, deo za selekciju spektra, podaci o spektru, prozor za proračune i sam spektar uzorka.



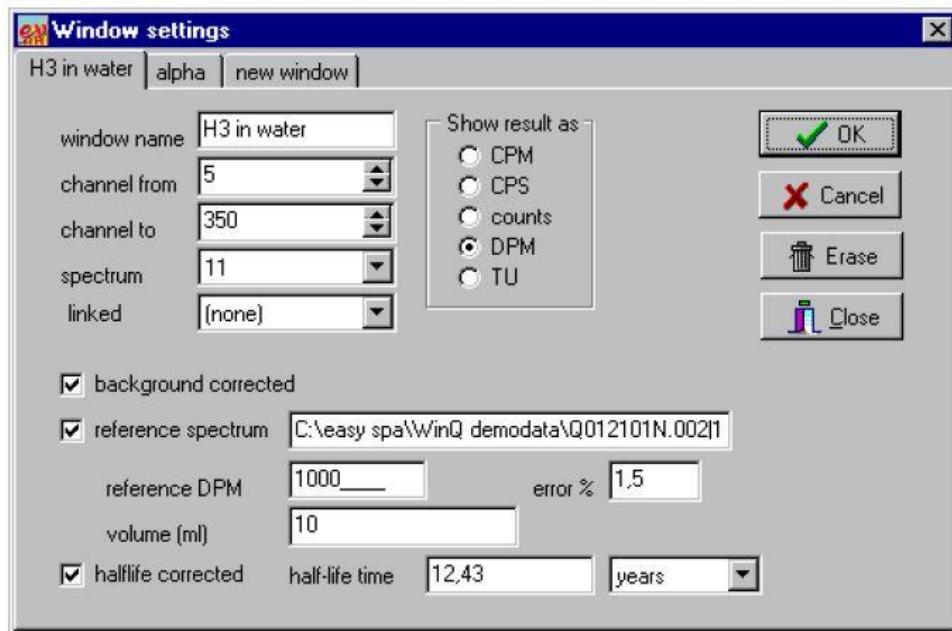
Slika 23. Deo za selekciju spektra (levo) i podaci o spektru (desno).

Spektar je prizan kao funkcija odbroja i rednog broja kanala. Kanali idu od 1-1024. Moguće je podešiti zavisnost obroja od energije, s tim da bi tada skala imala vrednosti od 0-2 MeV. Širina prozora je određena crvenom i zelenom vertikalnom linijom.



Slika 24. Prikaz spektra uzorka u programu EasyView.

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).



Slika 25. Prikaz podešavanja parametara spektra.

5.2. Standard C-14

U eksperimentu, korišćen je voden rastvor C-14 kao standard. Proizveden je od strane Perkin Elmer-a i koristi se za kalibraciju instrumenta. Aktivnost standarda je sertifikovana i na dan 9.7.2008 je iznosila $A(^{14}\text{C}) = (9.19 \cdot 10^5 \pm 3\%) \text{dpm ml}^{-1}$. Odnos zapremine uzorak:scintilacioni koktel je ispitana sa najvišim vrednostima FOM (Figure of Merit), o čemu će biti više reči u Poglavlju 5.6.

5.3. Kalibracioni uzorci

Za kalibraciju korišćen je Ultima Gold F (UGF) scintilacioni koktel, PerkinElmer. UGF se koristi isključivo za nepolarne organske materijale. Ne sadrži emulgatore, pa zato ima i visoku efikasnost. Nije pogodan za vodene uzorce, kao ni visoko polarne organske uzorce (metanol, acetilacetat). Veoma je otporan na quench efekat i ima tačku paljenja (najniža temperatura na kojoj supstanca isparava i formira zapaljivu smešu) na 150°C.

Za određivanje backgrounda korišćene su različite fosilne matrice – dizel, komercionalna dizel goriva sa aditivima prema standardu EN 590, premijum kvalitetno dizel gorivo, destilovanu vodu, benzin, naftni etar i ulje. Fosilna dizel goriva su proizvedena u rafineriji NIS Petrol i testirani su prema SRPS EN 590:2010 standardu. Rezultati su pokazali da su svi uzorci fosilnih goriva sa aditivima u skladu sa SRPS EN 590 standardom.

Najčešća forma biogoriva na svetskom tržištu, trenutno je FAME (Fatty Acid Methyl Esters) – metil estri masnih kiselina. Mešavine komercijalnog dizela sa zimskim i letnjim paketom aditiva i biodizela u odnosima 99:1%(v/v), 97:3%(v/v), 95:5%(v/v), 93:7%(v/v), 90:10%(v/v) i 0:100%(v/v), korišćene su kao kalibracioni uzorci.

5.4. Direktni LSC metod

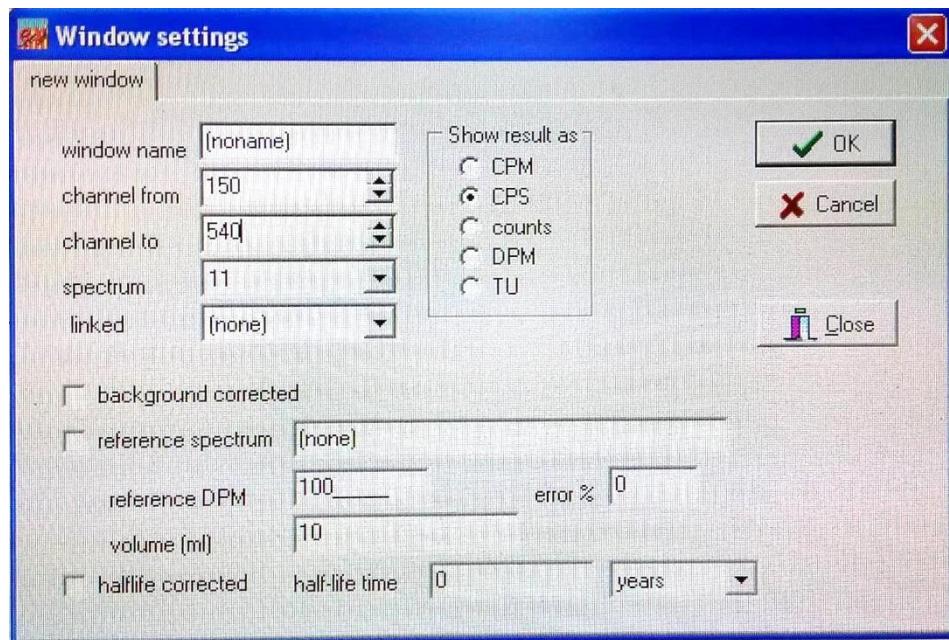
Direktna metoda je relativno brza i jednostavna procedura pomoću koje se određuje maseni udeo biogene komponente u biogorivima na osnovu merenja aktivnosti ^{14}C u uzorku na tečnom scintilacionom detektoru. S obzirom na to da postoji mnogo različitih vrsta biogoriva koje ispoljavaju različite efekte prigušenja, glavni nedostatak ove metode je ograničena koja sama kalibracija ima obzirom da određena kalibraciona kriva odgovara specifičnoj biokomponenti u fosilnoj matrici i da se za svaku matricu konstruiše nova kriva.

5.5. Priprema uzorka

Priprema uzorka za direktnu LSC metodu je veoma jednostavna jer ne zahteva prethodnu radiohemiju pripremu. U platičnoj bočici se direktno mešaju goriva sa scintilacionim koktelom. Prethodno je ispitano koji je scintilacioni koktel najpogodniji za merenje, kao i odnos zapremine scintilacioni koktel – uzorak (Stojković et al., 2017). Gorivo i koktel su korišćeni u predviđenom optimalnom odnosu 10:10. Korišćeno je 10 ml goriva i 10 ml UGF koktela. Plastične bočice su napravljene od polietilena i sadrže veoma male količine backgrounda, pa su pogodne za supstance niskih aktivnosti. U konkretnom slučaju, pokazale su veću efikasnost u odnosu na staklene bočice, a karakteriše ih i niža cena pa su samim tim dostupnije za upotrebu.

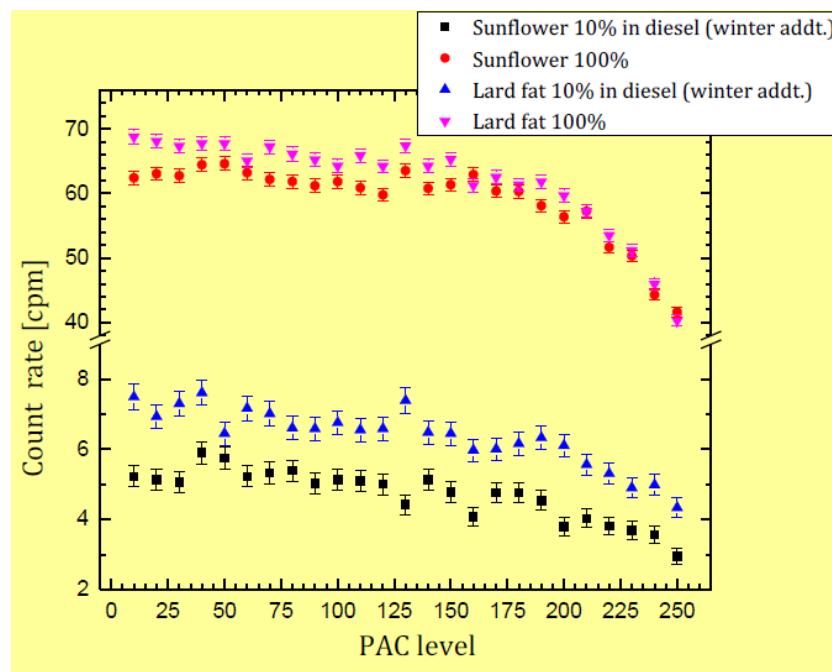
5.6. Metodologija

Da bi se razvila metoda kvantitativnog određivanja C-14 u biogenim gorivima, prva merenja su izvršena u okviru protokola za C-14 na Quantulusu u trajanju od 1000min. Podešavanje parametara je prikazano na Slici 26.



Slika 26. Podešavanje parametara u okviru protokola C-14 u programu EasyView.

PAC je podešen na 100. U radu (Stojković et al., 2017) pokazano je da PAC ne bi smeо da bude niži od 50 i viši od 150. Na Grafiku 5 su prikazane izmerene vrednosti odbroja za suncokretovo ulje sa 10% i 100% biogene komponente, kao i svinjska mast sa 10% i 100% udela za različite vrednosti PAC, sa ovog grafika se može zaključiti da je odbroj najstabilniji upravo u oblasti PAC vrednosti 50-100.



Grafik 5. Merenje uzoraka na različitim PAC nivoima (Stojković et al., 2017).

Svaki uzorak je pripreman u tri probe i skladišten u mraku jedan dan da bi se eliminisali efekti hemiluminiscencije (Stojković et al., 2017).

„One-step“ metod

Moguća su dva načina kalibracije, formiranje kalibracione krive u jednom koraku („one-step“) i u dva koraka („two-step“). U „one step“ metodi, za proračune se koristi odbroj uzorka i masa uzorka. Ovi podaci se koriste u računu za maseni udeo biogene komponente u saglasnosti sa kalibracionom krivom određene smešte.

Maseni udeo biokomponente u gorivima ($\%_m$) se računa kao

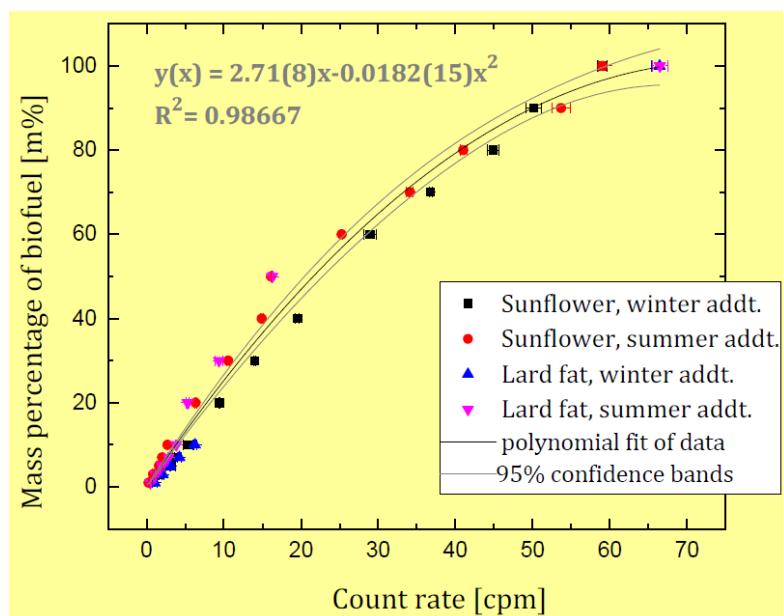
$$\%_m = \frac{m_{bio}}{m_{bio} + m_{fos}}, \quad (6)$$

gde je m_{bio} masa biokomponente u [g], a m_{fos} masa fosilnog goriva u [g].

Prepostavljena je jednostavna veza između biogene komponente i odgovarajućeg izmerenog odbroja u beta spektru. Ovakav metod je primenljiv kod uzorka sa poznatim hemijskim biogenim i fosilnim komponentama.

Da bi se odredio maseni udeo biogene komponente u gorivima, potrebno je konstruisati kalibracionu krivu na kojoj je prikazana zavisnost poznatih frakcija biogene komponente od izmerenih odbroja.

Na Grifiku 6 prikazana je dopunjena kriva u odnosu na rad (Stojković et al., 2017) sa dodatnim tačkama. Funkcija predstavlja rešenje za sve matrice goriva.



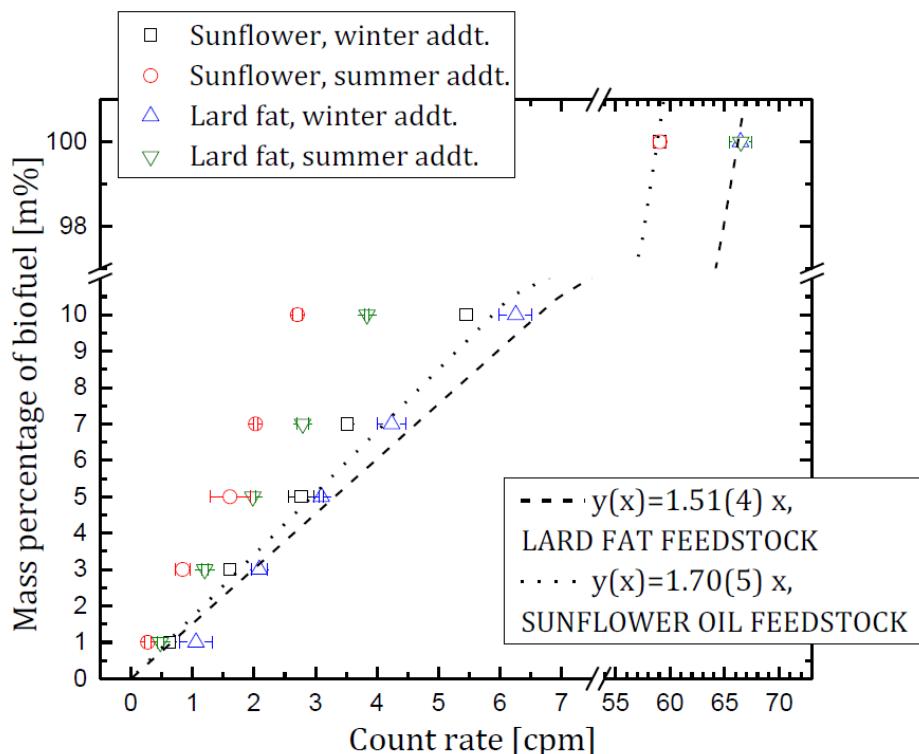
Grafik 6. Kalibraciona kriva za „one-step“ metod (Nikolov et al., 2017).

Na sledećoj slici su prikazani kalibracioni faktori i jednačine za „one-step“ metodu izvedenu u radu (Stojković et al., 2017). Vidimo da su funkcije linearne i da sa povećanjem udea biogene komponente raste i odborj.

Fossil fuel additives	FAME Feedstock			
	Sunflower oil		Lard fat	
	Equation	average SQP(E) range	Equation	average SQP(E) range
WINTER package	$y(x) = 1.696(10)x$, $R^2 = 0.99978$	794-817	$y(x) = 1.506(7)x$, $R^2 = 0.99986$	816-839
SUMMER package	$y(x) = 1.70(5)x$, $R^2 = 0.99412$	716-817	$y(x) = 1.51(4)x$, $R^2 = 0.99633$	740-839

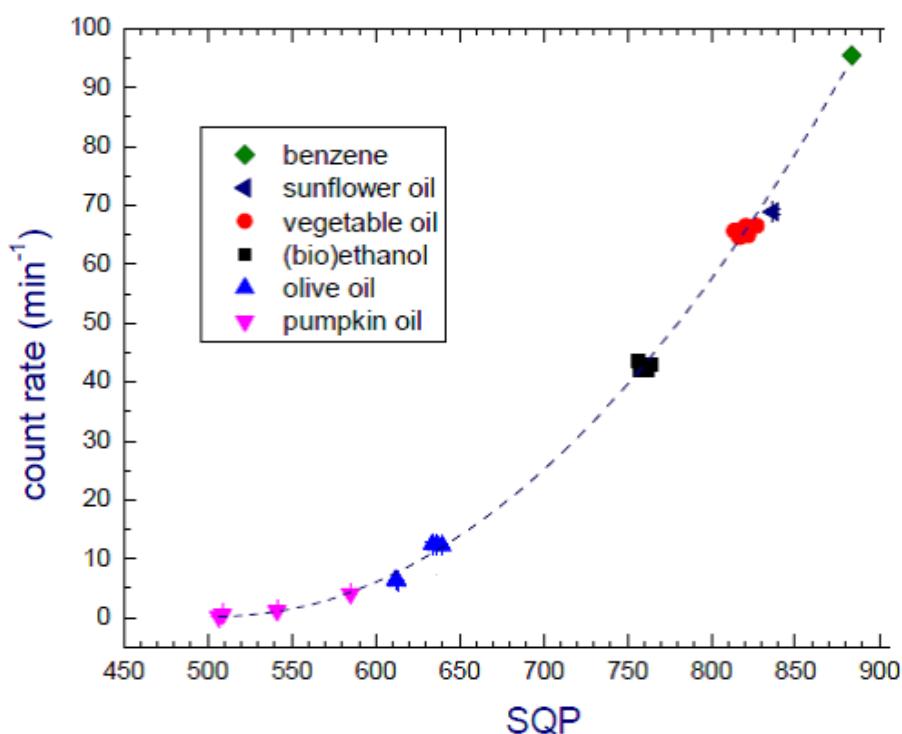
Slika 27. „One-step“ kalibracioni faktori (Stojković et al., 2017).

Smeše su pripremane sa 1-10% udela biogoriva, sa SQP(E) vrednostima znatno manjim nego u slučaju sa 100% biogene komponente. Kalibraciona kriva za suncokretovo ulje i svinjsku mast (Slika 28) fitovana je na linearnu funkciju sa tačkom preseka u nuli, što znači da ako nema biogene komponente u uzorku ($A(^{14}C)=0$), ne detektuje se ni odborj.



Slika 28. „One-step“ kalibraciona kriva (Stojković et al., 2017).

U Poglavlju 5.7 će biti prikazano poređenja metoda za određivanje udela biogene komponente u tečnim gorivima. U interkomparaciji su učestvovali Ruđer Bošković Institut (RBI) i Univerzitet u Novom Sadu (UNS). Kolege sa RBI su koristili „one-step“ metod koji se razlikuje od metoda primjenjenog na UNS, pa će u nastavku i on biti opisan. Jedan od načina je da se iskoriste različita (potpuno) biogena goriva različitih boja i efekata prigušenja i da se konstruiše MCC kriva (modern calibration curve). MCC kriva prikazuje zavisnost SQP(E) i ukupnog odbroja biogene komponente uzorka kao što je urađeno u referenci (Krajcar et al., 2014).



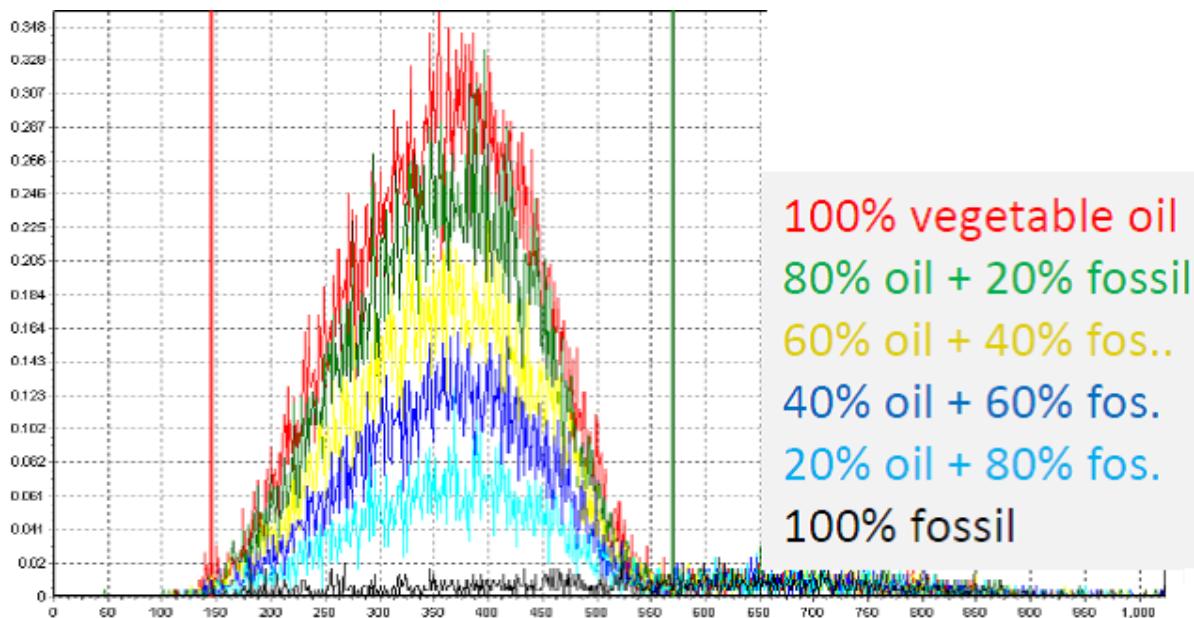
Grafik 7. MCC kriva (Krajcar et al., 2014).

Na sledećoj slici su prikazana goriva različite boje za koje je konstruisana MCC. Kod obojenih i tamnijih uzoraka su i efekti prigušenja jači.



Slika 29. Korišćena goriva za konstrukciju MCC krive (Krajcar et al., 2014).

Na Grafiku 8 prikazani su spektri uzoraka sa 0, 20, 40, 60, 80 i 100% biogene komponente. Najveći odbroj se dobija za 100% biogeno gorivo, dok je najmanji, kao što je i očekivano, dobijen za 100% fosilno gorivo (Krajcar et al., 2014).



Grafik 8. Spektri uzoraka sa 0, 20, 40, 60, 80 i 100% biogene komponente.

Ovaj metod ne koriguje efekte prigušenja, što je i njegova glavna manja. „One-step“ metod je veoma jednostavan, ali ne daje dovoljno dobre rezultate, kao u slučaju „two-step“ metode.

„Two-step“ kalibracija

„Two-step“ kalibracija podrazumeva predhodno određenu korelaciju između efikasnosti i SQP(E), i koncentracije aktivnosti i biogene komponente. Efikasnost se dobija iz SQP(E) vrednosti, a zatim se pomoću efikasnosti određuje aktivnost uzorka. Podešavaju se parametri za efikasnost brojanja specifičnih uzoraka. dpm/g se koristi u proračunu za %_m i bazira se na kalibracionoj krivoj za posebnu matricu (Krištof, 2015).

Ovakva procedura zahteva krivu korekciju prigušenja (zavisnost efikasnosti i SQP(E)), što omogućava računanje koncentracije aktivnosti uzorka i njenu zavisnost od masenog udela biogene komponente.

U ovom eksperimentu, za kalibraciju metode, korišćenje „two-step“ metod, kao pouzdaniji metod. Koriguje efekte prigušenja koji su česti kod goriva, zbog njihove boje.

U drugom koraku, određuje se efikasnost brojanja kao

$$\varepsilon = \frac{R_s}{VA}, \quad (7)$$

gde je R_s brzina odbroja standarda [cpm], V je zapremina standarda i A spajkovana aktivnost standarda $\left[\frac{dpm}{ml}\right]$.

Koncentracija aktivnosti C-14 se određuje iz sledeće formule

$$A = \frac{R_a - R_b}{60\varepsilon V}, \quad (8)$$

gde je R_a brzina odbroja uzorka, R_b brzina odbroja backgrounda.

Minimalna granica detekcije (MDA) se određuje pomoću Kirijeve formule

$$MDA = \frac{2.71 + 4.65\sqrt{R_b t_b}}{60\varepsilon V t_b}, \quad (9)$$

gde je t_b vreme merenja backgrounda [min], dok se efikasnost ε odnosi na efikasnost detekcije backgrounda i računa se kao

$$\varepsilon = \frac{R_b}{VA}. \quad (10)$$

Određivanje minimalne granice detekcije – MDA

Svaki instrument ima svoju minimalnu detektibilnu granicu. MDA je ograničenje samog detektora, jer on ispod određene vrednosti ne može da detektuje nikakav odbroj. Da bi se odredila MDA vrednosti, blank uzorci su mereni i konstruisana je MDA kriva. Što se uzorak duže meri, MDA vrednost biće sve niža i detektor će biti u stanju da izmeri i niže aktivnosti. MDA kriva predstavlja zavisnost minimalne aktivnosti koje instrument može da detektuje MDA (Bq/l) od vremena merenja. Minimalna aktivnost se računa prema formuli (9). Za vreme merenja od 1000 min, dobijena vrednost MDA predstavlja aktivnost backgrounda.

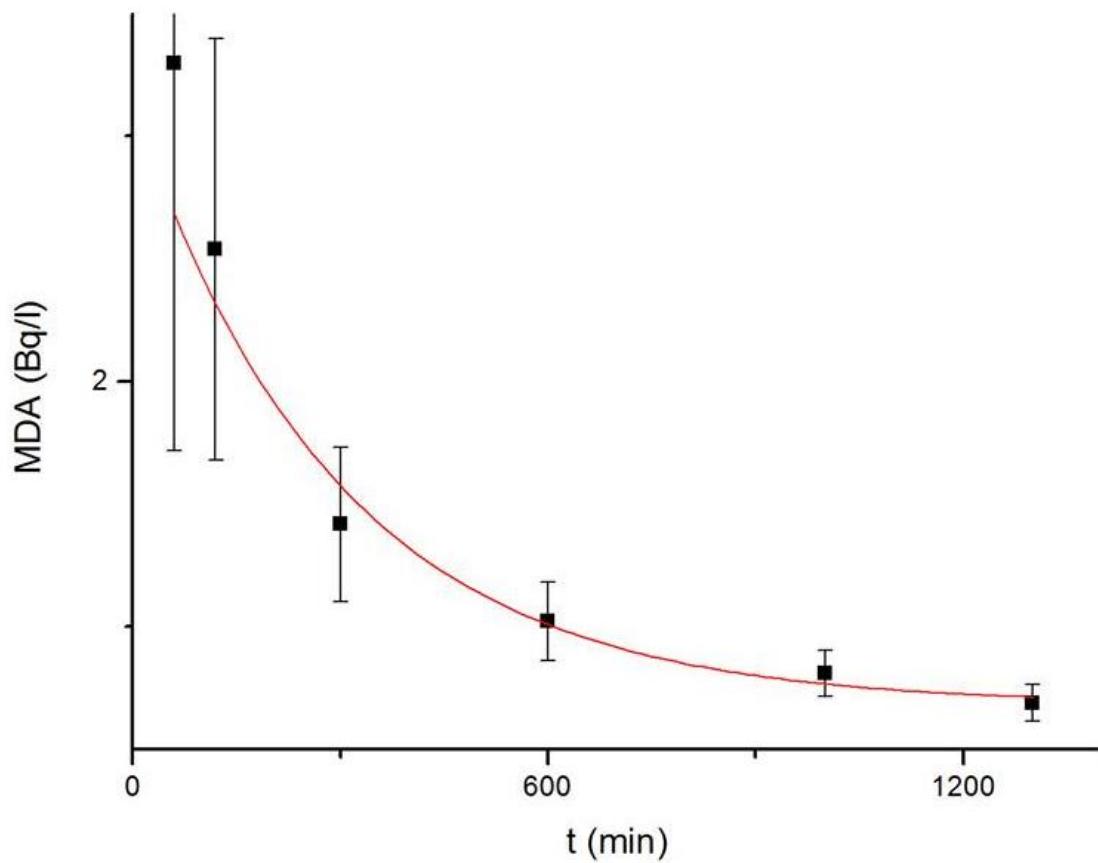
S obrzirom na to da su u eksperimentu korišćena dva paketa aditiva, potrebne se dve odvojene MDA krive. U Tabeli 2, prikazani su rezultati i za letnji i zimski paket. Aktivnost letnjeg paketa obeležena je sa A_1 , dok je aktivnost zimskog A_2 .

Tabela 2. Minimalne granice detekcije za letnji (A_1) i zimski paket aditiva (A_2) za različita vremena merenja.

t (min)	A_1 (Bq/l)	A_2 (Bq/l)
60	3,3(16)	2,4(11)
120	2,5(9)	1,6(6)
300	1,4(3)	1,02(22)
600	1,02(16)	0,69(11)
1000	0,81(9)	0,55(7)
1300	0,69(7)	0,48(5)

Najniža aktivnost se dobija za najduže vreme merenja. Za merenje u trajanju 1300 min, dobija se minimalna aktivnost za letnji paket 0,69 Bq/l, dok je za zimski granična aktivnost nešto niža 0,48 Bq/l.

Na Grafiku 9 prikazana je MDA kriva za letnji paket aditiva.



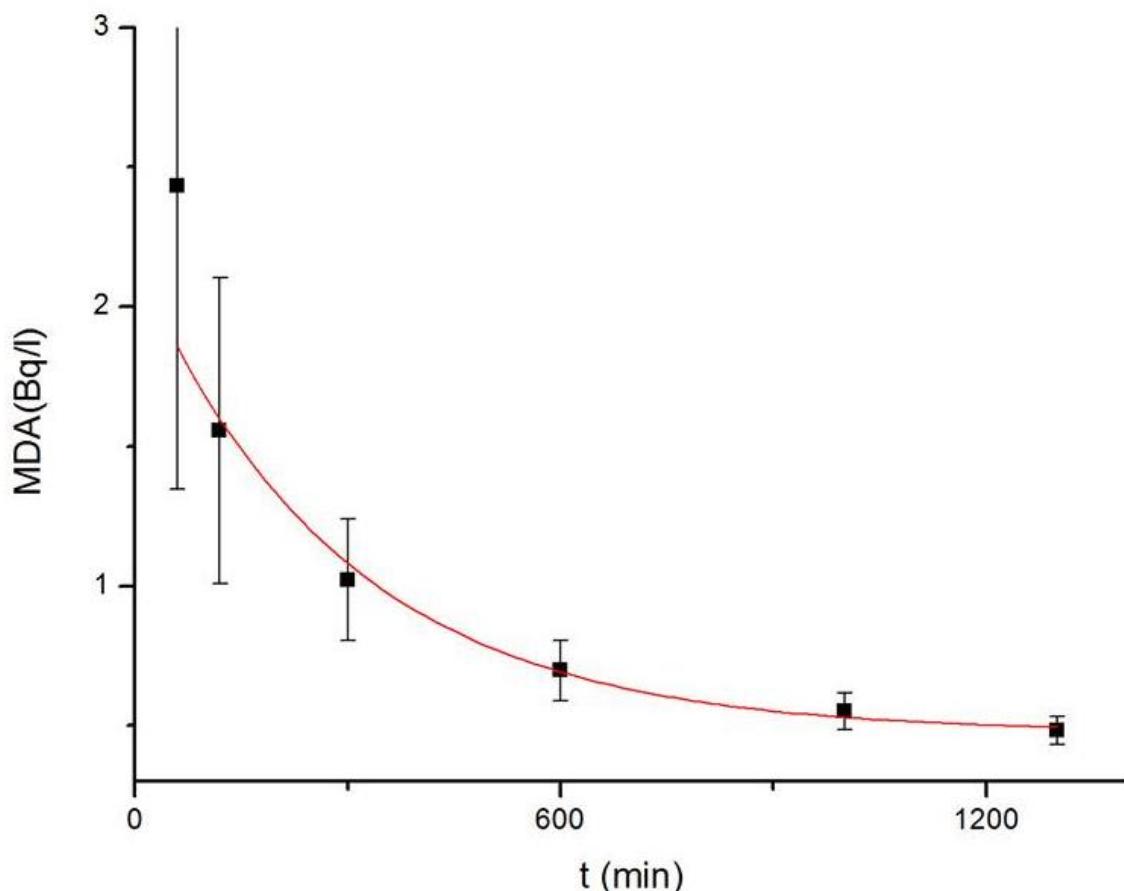
Grafik 9. MDA kriva za letnji paket aditiva.

Jednačina krive je

$$y = 0,68(5) + 2,4(6) \cdot \left(1 - e^{\frac{-x}{30(7)*10}}\right), \quad (11)$$

a $R^2 = 0,90991$.

Za zimski paket aditiva, takođe je konstruisana MDA kriva (Grafik 10).



Grafik 10. MDA kriva za zimski paket aditiva.

Jednačina krive je

$$y = 0,474(28) + 1,7(3) \cdot \left(1 - e^{\frac{-x}{29 \cdot (6) \cdot 10}}\right), \quad (12)$$

a $R^2 = 0,94018$.

U oba slučaja, i za letnji i zimski paket aditiva, dobija se eksponencijalna zavisnost između minimalne aktivnosti i vremena merenja. Što je duže vreme merenja, niža je i aktivnost. Prilikom korišćenja zimskog paketa aditiva, instrument može detektovati niže aktivnosti, nego u slučaju letnjih paketa.

Optimalni odnos zapremine goriva i koktela

Optimalni odnos zapremine goriva i koktela (UGF) biran je tako da se dobije najniža granica detekcije (MDA), naviši SQP(E) i najviši FOM. Figure of merit se računa kao

$$FOM = \frac{\varepsilon^2}{R_b}. \quad (13)$$

Najbolji rezultati su dobijeni za optimalni odnos 10:10, što je prikazano na sledećoj slici (Stojković et al., 2017).

Petroleum ether : Ultima Gold F ratio	Average SQP(E)	R_b [cps]	Efficiency	FOM	MDA [Bq l ⁻¹]
14:6	812.8 (24)	0.0670 (14)	0.768 (20)	8.8 (5)	0.849
13:7	830.7 (24)	0.0685 (7)	0.607 (16)	5.4 (3)	1.169
12:8	850.2 (12)	0.0720 (14)	0.651 (17)	5.9 (3)	1.209
11:9	859.4 (11)	0.0740 (28)	0.632 (17)	5.4 (4)	1.378
10:10	871.0 (17)	0.0765 (7)	0.784 (21)	8.0 (4)	1.241
9:11	880.7 (27)	0.076 (5)	0.689 (19)	6.3 (5)	1.730
8:12	889.7 (15)	0.0755 (7)	0.621 (16)	5.1 (3)	1.552
7:13	900 (4)	0.0785 (7)	0.794 (21)	8.0 (4)	1.774
6:14	909.4 (16)	0.0785 (21)	0.774 (20)	7.6 (5)	2.124

Slika 30. Određivanje optimalnog odnosa zapremine uzorka i scintilacionog koktela (Stojković et al., 2017).

Optimalna širina prozora

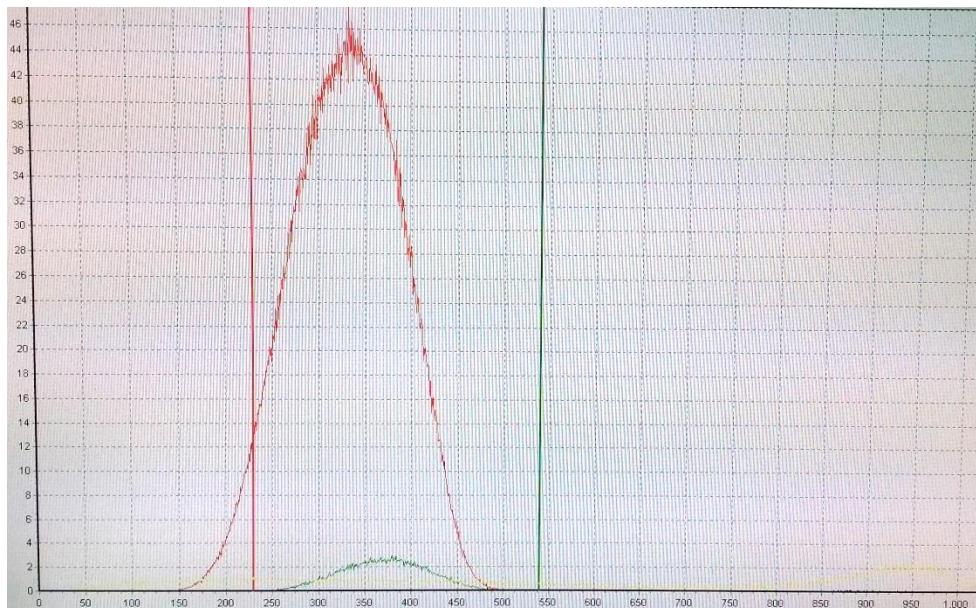
Da bi smo dobili što tačnije rezultate, potrebno je odrediti optimalnu širinu prozora, tj. opseg kanala koji se uzimaju u obzir. Širina prozora se može odrediti na osnovu parametara (najviši FOM i najniži MDA) ili vizuelno. U već pomenutom radu, *Biogenic fraction determination in fuels – Optimal parameters survey. Fuel 2017;191:330-338* prozor je podešen između 230-540ch prema najvećoj vrednosti FOM parametra (Slika 31).

Channels	R _b [cps]	Efficiency	FOM	MDA [Bq l ⁻¹]
1-1024	0.0765 (7)	0.784 (21)	8.0 (4)	1.241
150-590	0.0400 (10)	0.784 (21)	15.4 (8)	0.903
175-560	0.0355 (7)	0.778 (20)	17.1 (10)	0.859
180-540	0.0330 (10)	0.766 (20)	17.8 (9)	0.842
200-550	0.0330 (10)	0.765 (20)	17.7 (9)	0.843
200-540	0.0320 (10)	0.760 (20)	18.1 (10)	0.835
210-565	0.0345 (7)	0.765 (20)	16.9 (10)	0.862
210-540	0.0315 (7)	0.752 (20)	17.9 (10)	0.838
220-540	0.0305 (7)	0.744 (20)	18.1 (10)	0.834
230-540	0.0290 (10)	0.735 (19)	18.6 (10)	0.824
240-530	0.0275 (7)	0.713 (19)	18.5 (11)	0.827

Slika 31. Određivanje optimalne širine prozora prema najvećoj vrednosti FOM parametra (Stojković et al., 2017).

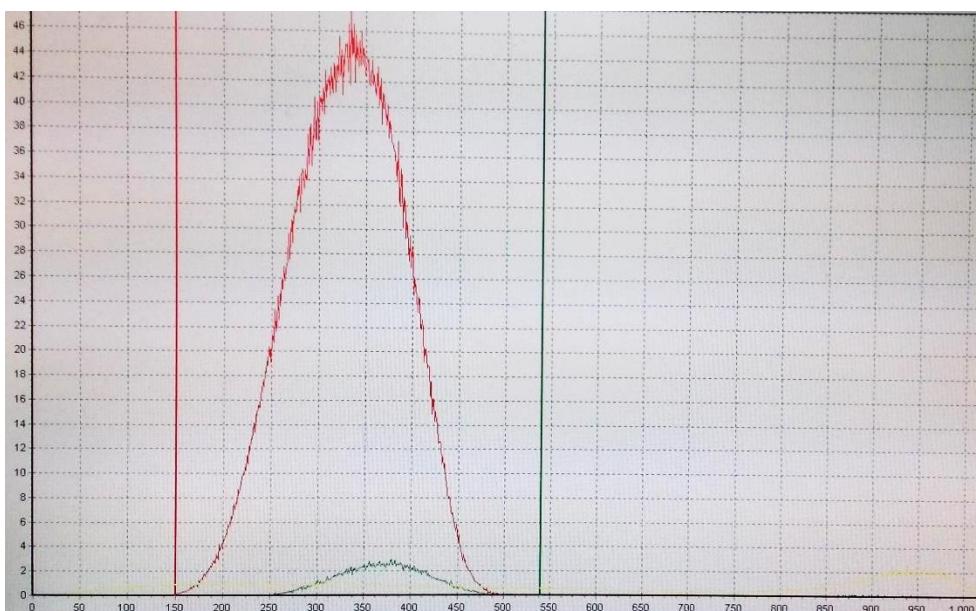
U ovom radu, na osnovu vizuelnih zapažanja, optimalna širina prozora je proširena na 150-540ch, jer se u tom ospegu kanala nalaze maksimumi u spektru na osnovu kojih određujemo aktivnosti ¹⁴C u uzorku.

Na sledećim slikama prikazane su različite širine prozora 230-540 i 150-540 kanala. Ako se prozor definiše od 230-540 kanala, primetno je da jedan deo spektra ostaje izvan opsega i ne podleže analizi (Slika 32).



Slika 32. Širina prozora 230-540 kanala.

Kada se donja granica prozora proširi na kanal 150 (Slika 33), tada ceo spektar standarda ulazi u okvire definisanog opsega i sigurni smo da smo ceo spektar uzeli u obzir prilikom obrade podataka.



Slika 33. Širina prozora 150-540 kanala.

5.7. Rezultati merenja

Kalibracija sistema

Za kalibraciju sistema korišćeno je suncokretovo ulje i svinjska mast, sa letnjim i zimskim paketom aditiva u opsegu biogenih komponenti od 1 do 100% u skladu sa dostupnim sintetisanim uzorcima. U Tabelama 4-11 i Graficima 11-18 prikazani su dobijeni rezultati sa procenjenim mernim nesigurnostima. Srednji odbroj je dobijen kao srednja vrednost za N merenja

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (14)$$

dok greška predstavlja standardnu devijaciju koja se računa kao

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (15)$$

gde je N broj merenja, x_i dobijene vrednosti, a \bar{x} srednja vrednost odbroja.

U tabelama su, takođe, prikazani i srednja vrednost SQP(E), efikasnost detekcije i aktivnost sa greškama. Srednji SQP(E) parametar i njegova standardna devijacija su računati po istom postupku kao i srednji odbroj, a efikasnost prema formuli (7), gde se dodata aktivnost standarda računa kao

$$A = 9,19 \cdot 10^5 \frac{dpm}{ml} \cdot 0,020ml = 13830dpm \quad (16)$$

U nazivu (npr. LESO1%-5-3) LESO je naziv paketa (letnji paket Somborca), 1% ideo biogene komponente, 5 – broj merenja, 3 – broj probe. Za 5 ciklusa određuje se srednja vrednost odbroja i SQP(E).

Za svaki uzorak izmerena je brzina odbroja (counts per seconds) i SQP(E) parametar sa standarnom devijacijom. Izabran je prozor od 150-540 kanala. Uzorci su spajkovani,tj. dodata im je aktivnost standarda C-14. Svaki uzorak je meren u 5 ciklusa, po 100min.

Uzorci

Jedna od glavnih smetnji koja se javlja pri merenju je background, o čemu smo govorili u Poglavlju 2.6. Doprinos pozadinskog zračenja je potrebno eliminisati, da bi se dobili što tačniji rezultati. Svaki izmereni odbroj se mora umanjiti za odbroj backgrounda, da bismo bili sigurni da se rezultat odnosi isključivo na naš uzorak.

$$R = R_{izm} - R_b \quad (17)$$

Odbroj backgrounda se dobija merenjem blank-a. Blank predstavlja bočicu sa scintilacionim koktelom. Blank se meri relativno dugo, 1000min. Meri se blank 1, tj. koktel sa letnjim aditivima i blank 2, sa zimskim.

U sledećoj tabeli prikazani su odbroji i SQP(E) za protokol blank 1 (letnji) i blank 2 (zimski paket aditiva) merenih po 1000 min. Oznaka PL-B1-UGF upućuje na plastičnu bočicu sa UGF koktelom za letnji paket aditiva. Za letnji paket aditiva odbroj blank-a je 1,98 cpm, dok je za zimski nešto niži, 1,2 cpm.

Tabela 3. Blank 1 (za letnji paket) i blank 2 (za zimski paket) i njihovi odbroji i SQP(E).

Protokol	Naziv	R_b (cpm)	SQP(E)
BLANK1	PL-B1-UGF	1,98(5)	768,33
BLANK 2	PL-B2-UGF	1,20(4)	823,28

Kalibracija instrumenta izvršena je sa dve vrste fosilnih goriva sa aditivima, za letnju i zimsku sezonu, FAME proizveden od svinjske masti i od suncokretovog ulja. FAME biodizel je pripremljen konvencionalnim homogenim transestrovanjem masnih kiselina u metil alkoholu u prisustvu KOH kao katalizatora. Ostaci nečistoća su odstranjeni vodom, a ostatak vode je uklonjen silikonskim gelom. Nakon filtracije, FAME je testiran u skladu sa standardom EN 14214:2009 (Idoeta, 2014).

Suncokreti rastu u Srbiji na oko 178000 ha i prosečni prinos je oko 2.54 t po hektaru. Neke od prednosti suncokreta su to što je dobar izvor proteina sa amino kiselinama koje su slične kao kod soje, ali ne sadrže nehranljive materije koje se nalaze u soji. Domaće suncokretno ulje „Somborac“ je korišćeno u eksperimentu. Oksidacija i starenje biodizela dovode do formiranja kiselina i povećavanje viskoznosti. Poznato je da nezasićene, pogotovo

polunezasićene, masne kiseline u sirovim materijalima podležu oksidaciji i polimerizaciji. S obzirom na to da svinjska mast sadrži manje nezasićenih masnih kiselina i da u njima nema dvostrukih veza, to je čini potencijalno dobrom sirovinom za proizvodnju biodizela.

Letnji paket suncokretovog ulja sadrži uzorke sa 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% i 90% dok zimski paket sadrži uzorke sa 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% i 100% udelabiogene komponente. Uzorci svinjske masti sa letnjim paketom aditiva sadrže sledeće udele biogene komponente: 1, 10, 20, 30 i 50%. dok za uzorke sa zimskim paketom imamo 1, 5, 10 i 100%.

Letnji paket suncokretovog ulja

U Tabeli 4 prikazani su rezultati merenih uzoraka (suncokretovo ulje „Somborac“ sa paketom letnjih aditiva). Svaki uzorak meren je u tri probe po 1000min i računata je srednja vrednost prema (14).

Tabela 4.Srednji odbroj i aktivnost uzoraka suncokretovog ulja „Somborac“ sa paketom letnjih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _a (cpm)	A ($\frac{Bq}{l}$)
1	LETSO1%-5	1,36(28)	<MDA
10	LETSO10%-9	3,9(5)	8,8(3)
20	LETSO20%-25	7,84(14)	41,8(16)
30	LETSO30%-26	12,38(16)	24,9(8)
40	LETSO40%-27	16,84(11)	34,9(11)
50	LETSO50%-28	18,16(7)	32(10)
60	LETSO60%-29	27,32(10)	47,4(14)
70	LETSO70%-30	36,8(6)	64,4(19)
80	LETSO80%-31	43,9(3)	68,1(21)
90	LETSO90%-32	56,4(9)	69,5(24)

Za računanje aktivnosti (8), potrebno je odbroj uzorka redukovati za odbroj backgrounda (17).

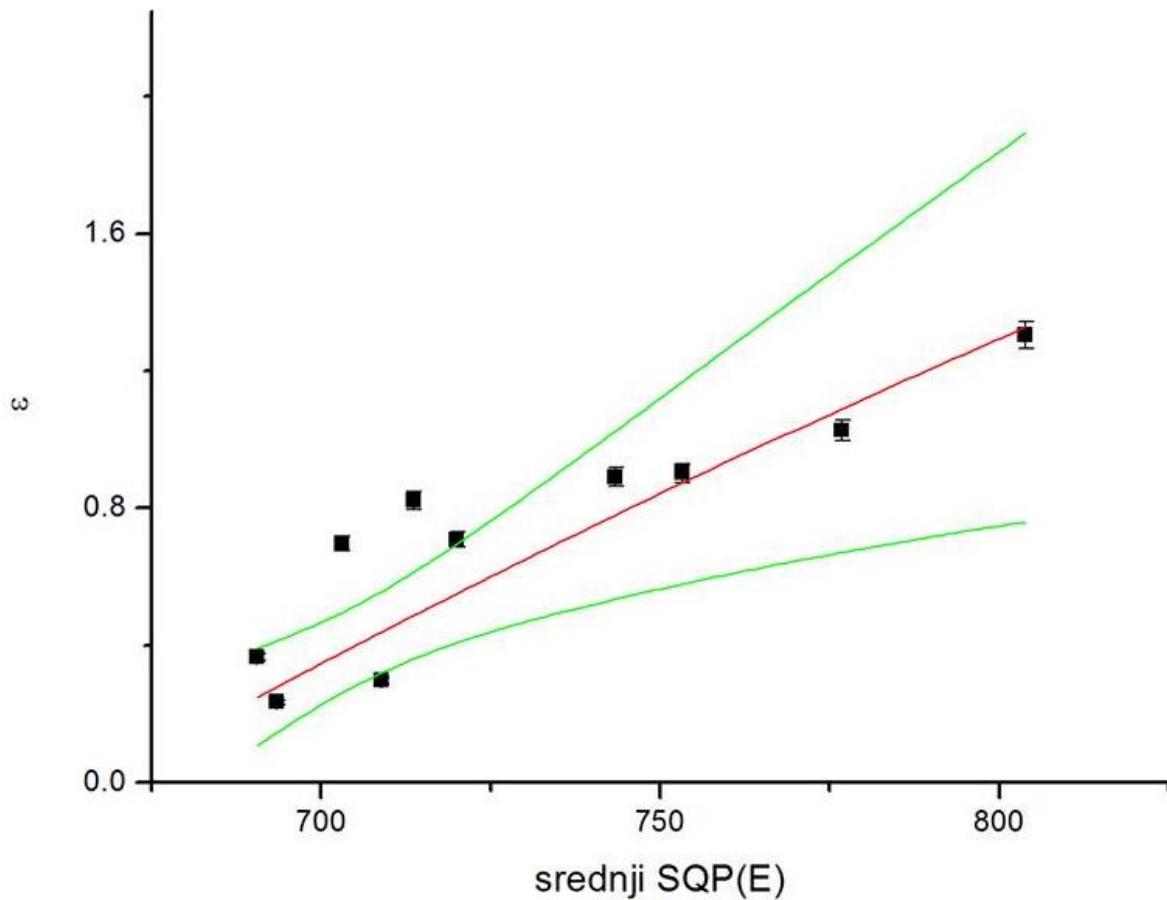
Obeleženi srednji odbroj uzorka (*) manji je od odbroja blanka, pa se u tom slučaju ne može proceniti aktivnost, jer je manja od minimalne granice detekcije mernog instrumenta. Odbroj blanka za letnji paket je 1,98cpm.

U svaki uzorak je dodato 20μl standarda C-14 i uzorci su opet mereni. U nazivu je dodato slovo A što znači da je uzorku dodata aktivnost.

Tabela 5. Srednji odbroj, srednji SQP(E) i efikasnost spajkovanih uzoraka suncokretovog ulja „Somborac“ sa paketom letnjih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _s (cpm)	Srednji SQP(E)	ε
1	A-LESO1%-5-3	545(3)*10	708,9(4)	0,297(9)
10	A-LESO10%-9-3	671(3)*10	690,5(21)	0,365(11)
20	A-LESO20%-25-3	430(21)*10	693,5(5)	0,234(14)
30	A-LESO30%-26-3	1280(4)*10	703,1(7)	0,6966(23)
40	A-LESO40%-27-3	1303(4)*10	720,1(24)	0,708(22)
50	A-LESO50%-28-3	1513(11)*10	713,7(6)	0,822(25)
60	A-LESO60%-29-3	1638(4)*10	743,4(18)	0,890(27)
70	A-LESO70%-30-3	16578(22)	753,3(16)	0,901(27)
80	A-LESO80%-31-3	18920(11)	776,8(8)	1,03(3)
90	A-LESO90%-32-3	24048(20)	803,9(3)	1,31(4)

Primećujemo da, što je veći maseni udeo biogene komponente u uzorku, odbroj i efikasnost se povećavaju. Kao veza između efikasnosti detekcije i SQP(E) parametra konstruisan je Grafik 11 sa nivoom poverenja 95%.



Grafik 11. Kriva korekcije prigušenja za letnji paket suncokretovog ulja (nivo poverenja 95%).

Jednačina krive je drugog stepena

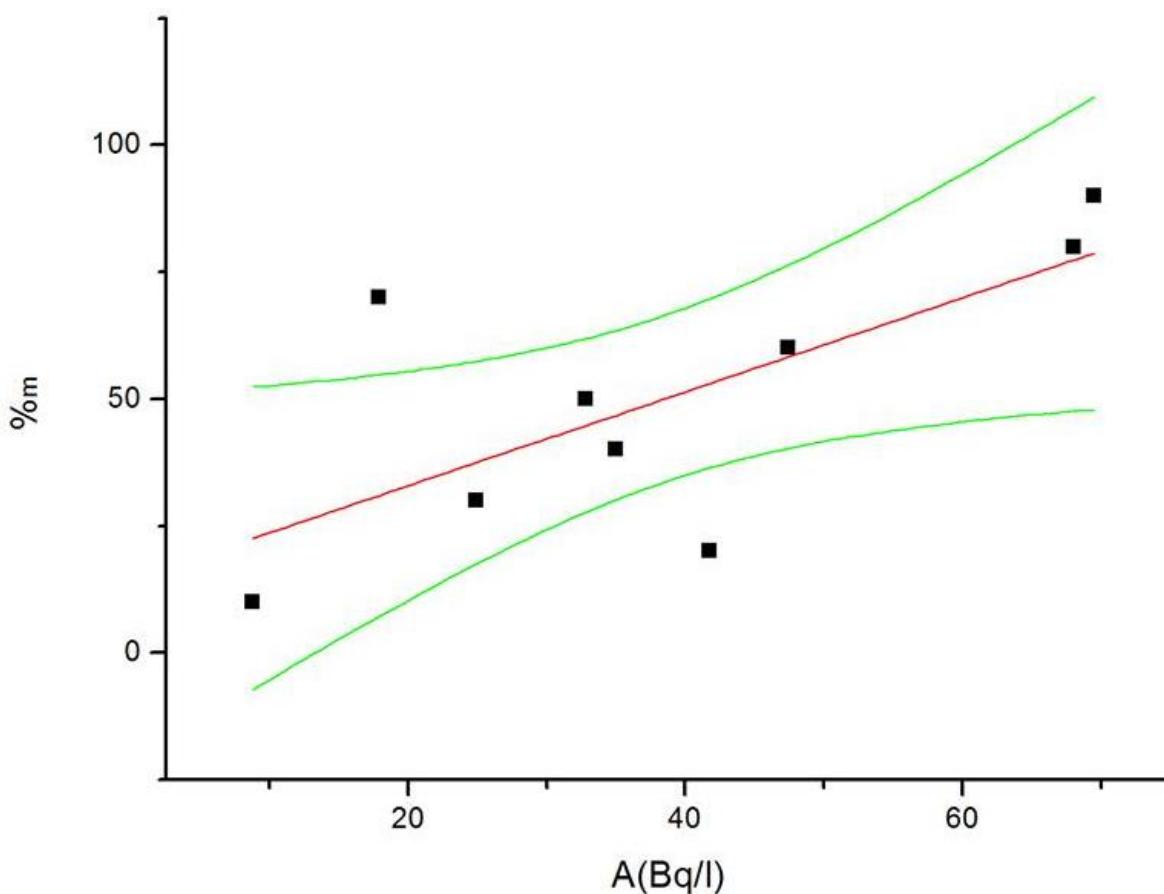
$$y = -11(37) + 0,0231(1008)x - 0,000009(7)x^2 \quad (18)$$

a $R^2 = 0,62659$.

Ova veličina (Adj. R-square) nam govori u kolikoj meri model odgovara dobijenim podacima. Prilagođava se broju nezavisnih promenljivih.

Na Grafiku 11 se vidi da sa povećavanjem SQP(E) parametra, efikasnost linearno menja od 25-80%. Ovakvo ponašanje je i očekivano s obzirom na to da što je manje prigušenje (veći SQP(E) parametar), efikasnost detekcije će biti veća.

Drugi korak kalibracije predstavlja grafik zavisnosti masenog udela biogene komponente od aktivnosti (Grafik 12).



Grafik 12. Grafik zavisnosti masenog udela od aktivnosti za letnji paket suncokretovog ulja (nivo poverenja 95%).

Jednačina krive je polinom prvog stepena

$$y = 14(15) + 0,9(4)x \quad (19)$$

a $R^2 = 0,42094$.

Na Grafiku 12 samo dve tačke izlaze iz opsega poverenja od 95%, dok su sve ostale unutar opsega. S obzirom na to, da kalibracija nije idealna, ne dobija se ni idealno slaganje rezultata. Zbog toga se dobijaju velike merne nesigurnosti u samoj jednačini. Sa povećanjem masenog udela biogene komponente, raste i aktivnost. Ovakav trend je i očekivan, jer što je veća aktivnost C-14 to znači da je i veći udeo biogene komponente prisutan u uzorku.

Zimski paket suncokretovog ulja

U Tabeli 6 prikazani su rezultati za suncokretovo ulje sa paketom zimskih aditiva. Uzorci su, takođe, mereni u tri probe i prikazani odbroji su dobijene srednje vrednosti.

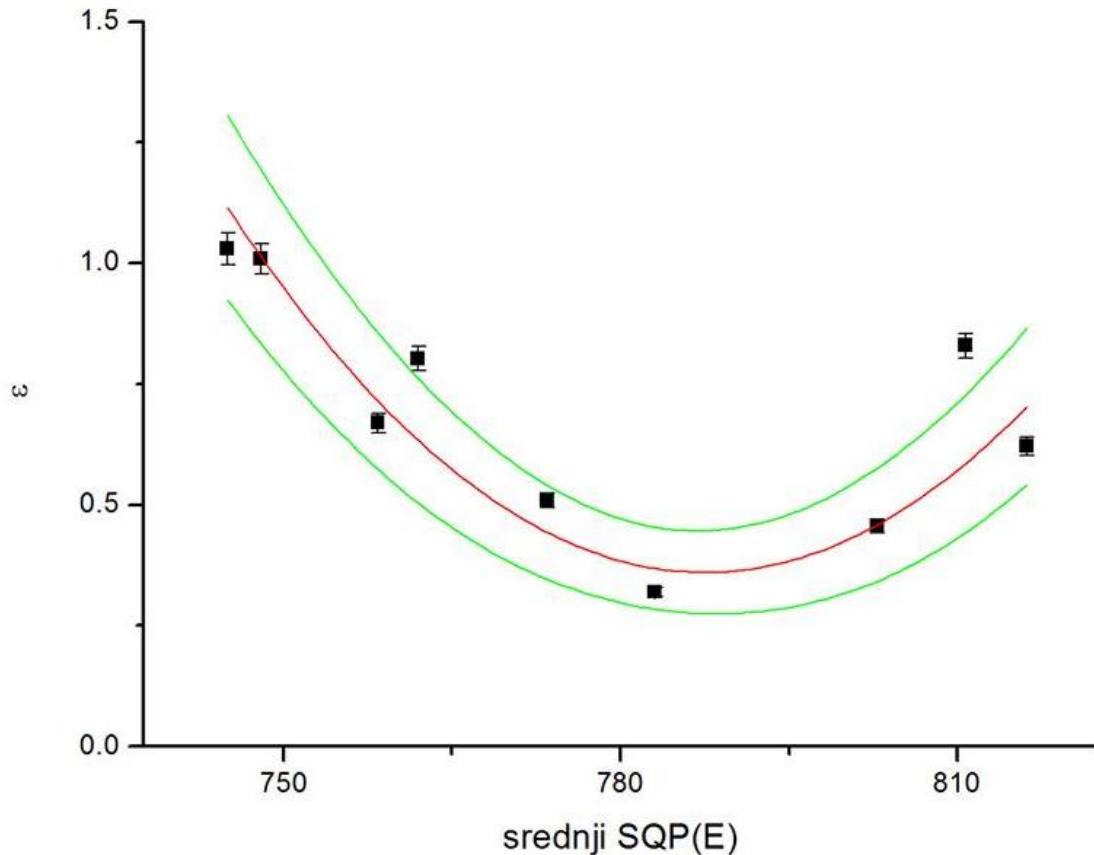
Tabela 6.Odbroj i aktivnost uzorka suncokretovog ulja „Somborac“ sa paketom zimskih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _a (cpm)	A ($\frac{Bq}{l}$)
20	ZIMS020%-33	11,06(14)	15,9(6)
30	ZIMS030%-34	15,78(16)	24,1(8)
40	ZIMS040%-35	21,48(11)	42,1(13)
50	ZIMS050%-36	21,48(7)	50,5(15)
60	ZIMS060%-37	31,48(10)	99(3)
70	ZIMS070%-38	39,36(6)	199(6)
80	ZIMS080%-39	47,6(3)	169(5)
90	ZIMS090%-40	52,8(9)	138(5)
100	ZIMS0100%-41	60,1(6)	118(4)

Za zimski paket aditiva dobijen je odbroj backgrounda 0,020cps, tj. 1,2cpm.

Tabela 7. Srednji odbroj, srednji SQP(E) i efikasnost spajkovanih uzorka suncokretovog ulja „Somborac“ sa paketom zimskih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _s (cpm)	Srednji SQP(E)	ε
20	A-ZIS020%-33-3	1894(23)*10	745(5)	1,03(3)
30	A-ZIS030%-34-3	1855(18)*10	748(3)	1,01(3)
40	A-ZIS040%-35-3	1477(11)*10	762(3)	0,803(24)
50	A-ZIS050%-36-3	1232(6)*10	758,4(25)	0,669(20)
60	A-ZIS060%-37-3	938(3)*10	773,5(22)	0,509(15)
70	A-ZIS070%-38-3	591(4)*10	783,1(16)	0,319(9)
80	A-ZIS080%-39-3	843(3)*10	802,9(14)	0,456(14)
90	A-ZIS090%-40-3	1145(3)*10	816,2(8)	0,620(19)
100	A-ZIS0100%-41-3	15311(22)	810,8(5)	0,829(25)



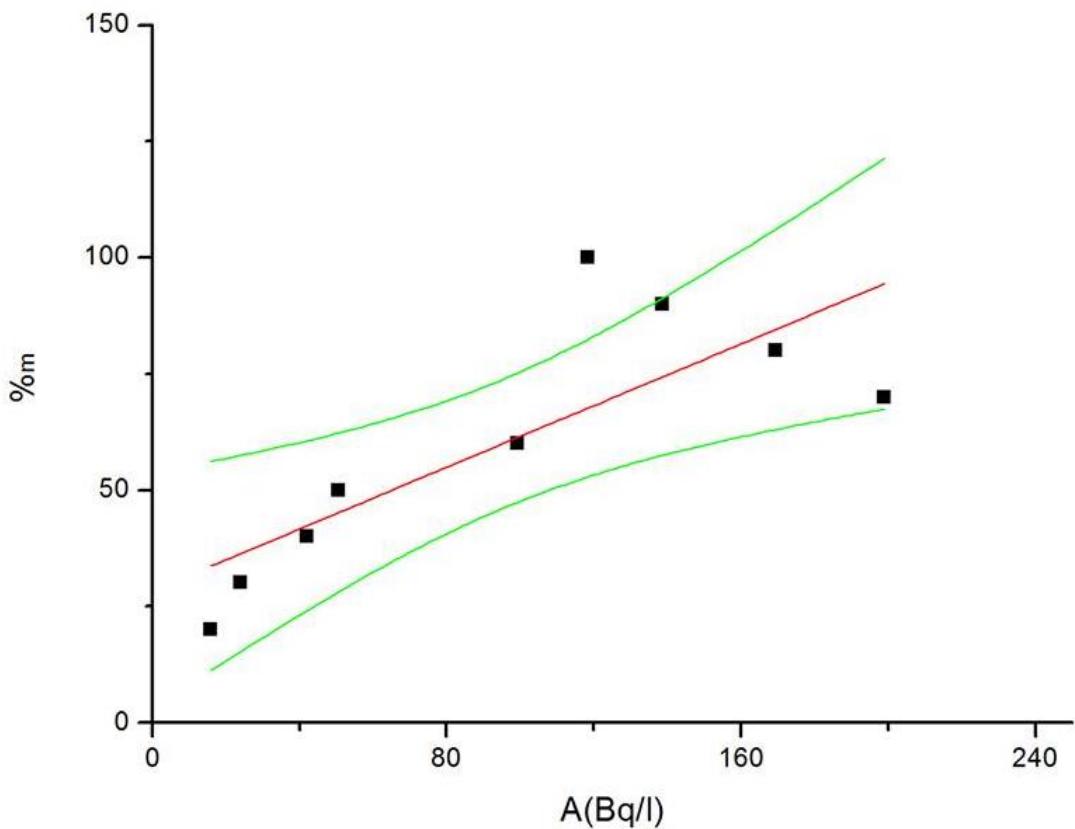
Grafik 13. Zavisnost efikasnosti od prigušenja za zimski paket suncokretovog ulja (nivo poverenja 95%).

Korekciona kriva (Grafik 13) je fitovana polinom drugog stepena i jednačina krive je

$$y = 259(8) - 0,657(21)x + 0,00042(14)x^2 \quad (20)$$

a $R^2 = 0,7721$.

Sa povećanjem SQP(E), efikasnost se smanjuje do 31,9%, pa opet počinje da raste, što je bilo iznenadujuće. Jedino se u ovom slučaju razlikuje ponašanje efikasnosti u zavisnosti od prigušenja. Očekivano je da se za veću SQP(E) vrednost, tj. manje prigušenje dobija veća efikasnost detekcije. Ovo odstupanje se može pripisati nehomogenosti samog uzorka, ali je svakako potrebna dodatna analiza uzorka suncokretovog ulja „Somborac“ sa paketom zimskih aditiva.



Grafik 14. Grafik zavisnosti masenog udela od aktivnosti za zimski paket suncokretovog ulja(nivo poverenja 95%).

Na Grafiku 14 prikazana je zavisnost udela biogene komponente od aktivnosti ^{14}C . Zavisnost je linearna i jednačina krive je

$$y = 28(11) + 0,33(9)x \quad (21)$$

a $R^2 = 0,58709$.

Kalibraciona kriva za računanje biogenog udela ima trend linearog rasta, kao i u slučaju suncokretovog ulja sa paketom letnjih aditiva. Tačka, koja predstavlja uzorak sa 90% biogene komponente, jedina izlazi iz opsega poverenja, dok su ostale prilično ravnomerno raspoređene unutar opsega.

Letnji paket svinjske masti

U Tabeli 8 prikazani su rezultati za uzorke svinjske masti sa paketom letnjih aditiva (1, 10, 20, 30 i 50%).

Tabela 8.Srednji odbroj i aktivnost uzorka svinjske masti sa paketom letnjih aditiva.

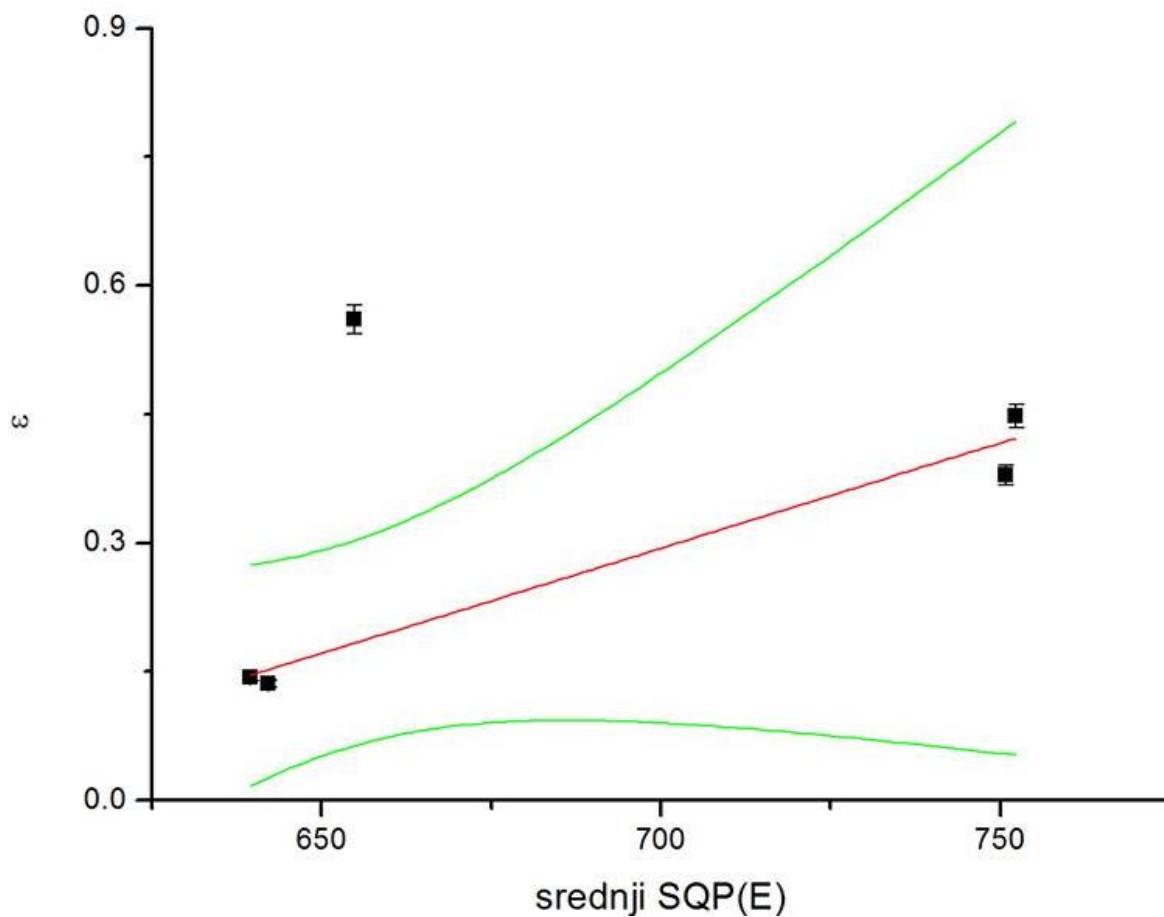
% _m	Naziv	Srednji R _a (cpm)	A ($\frac{Bq}{l}$)
1	LETSV1%-10	1,56(5)*	*<MDA
10	LETSV10%-14	5,06(3)	11,4(4)
20	LETSV20%-41	6,98(12)	58,3(24)
30	LETSV30%-42	11,6(3)	118(5)
50	LETSV50%-43	19,18(6)	51,2(16)

*Rezultat za LETSV1%-10 se ne može uzeti u obzir jer je dobijeni obroj manji od odbroja blanka (1,98 cpm), pa se smatra da je aktivnost uzorka manja od MDA.

Ostalim uzorcima se se aktivnost povećava s povećanjem biogene komponente.

Tabela 9.Srednji odbroj, srednji SQP(E) i efikasnost spajkovanih uzorka svinjske masti sa paketom letnjih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _s (cpm)	Srednji SQP(E)	ε
1	A-LESV1%-10-3	6966(27)	750,8(4)	0,379(12)
10	A-LESV10%-14-3	8245(17)	752,3(5)	0,448(13)
20	A-LESV20%-41-3	264(3)*10	639,6(5)	0,143(5)
30	A-LESV30%-42-3	2503(5)	642,19(17)	0,136(4)
50	A-LESV50%-43-3	1032(5)*10	654,8(6)	0,560(17)



Grafik 15. Kriva korekcije prigušenja za letnji paket svinjske mastisa granicama od 95% poverenja.

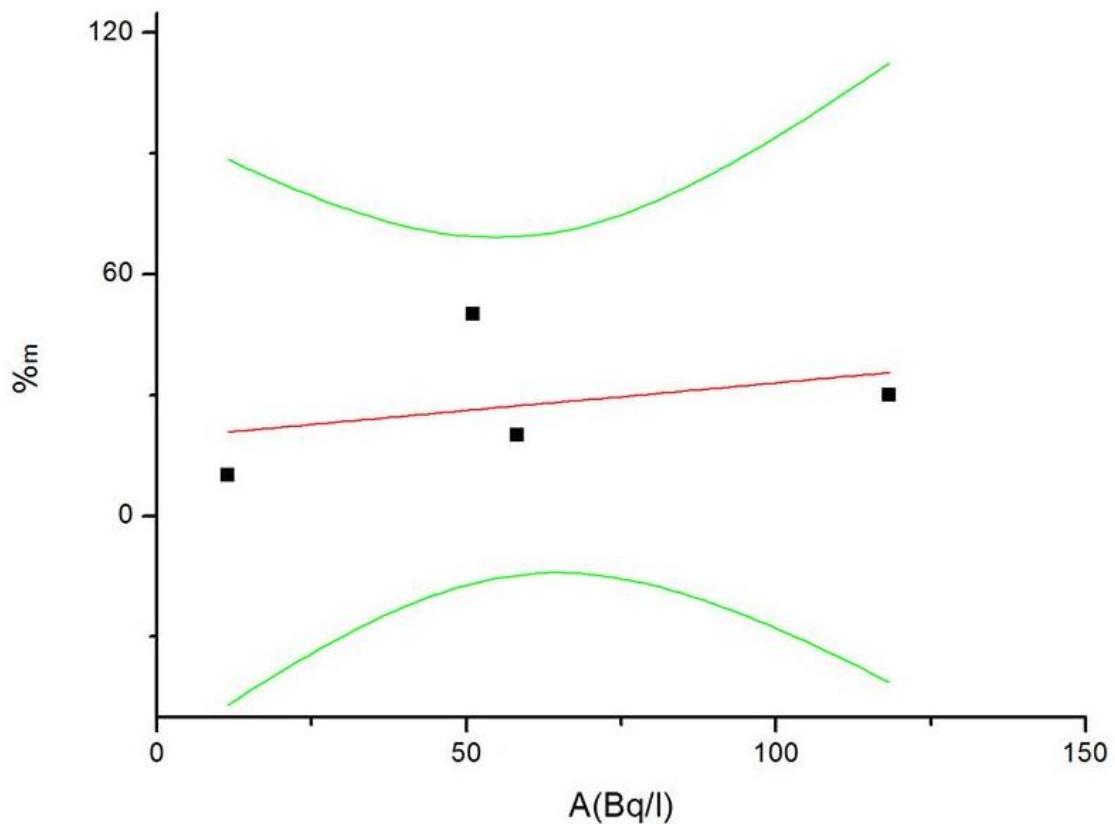
Kriva je fitovana na polinom prvog stepena, jednačine

$$y = -1,4(7) + 0,0025(11)x \quad (22)$$

a $R^2 = 0,49381$.

Na Grafiku 15 prikazana je linearna zavisnost između efikasnosti i prigušenja. Sa smanjenjem prigušenja, efikasnost se povećava i to u relativno uskom opsegu, od 15-40%. Jedino jedna tačka sa efikasnošću od 56% potpuno izlazi iz nivoa poverenja. Za svinjsku mast sa letnjim paketom aditiva maksimalna efikasnost detekcije ne prelazi 60%, za razliku od drugih slučajeva gde efikasnost ima mnogo veće vrednosti. Zato bi bilo dobro imati i druge uzorke sa kojim bi se proverilo da li se zaista efikasnost kreće ovom opsegu ili dostiže i više vrednosti.

Na Grafiku 14, prikazana je linearna zavisnost udela biogene komponente od aktivnosti.



Grafik 16. Grafik zavisnosti masenog udela od aktivnosti za letnji paket svinjske masti (nivo poverenja 95%).

Kriva je konstruisana pomoću četiri tačke, pa se ne dobija najbolje slaganje rezultata. Širok opseg nivoa poverenja nam govori da ova kalibracija nije najbolje rešenje za uzorke svinjske masti sa letnjim paketom aditiva. Velika odstupanja su pokazana i u jednačini krive (23) gde su koeficijenti prikazani sa velikim mernim nesigurnostima ($R^2 = -0,30741$).

$$y = 19(18) + 0,14(26)x \quad (23)$$

Zimski paket svinjske masti

U sledećim tabelama prikazani su rezultati za zimski paket svinjske masti sa 1, 5, 10 i 100% biogene komponente.

Tabela 10.Srednji odbroj i efikasnost uzoraka svinjske masti sa paketom zimskih aditiva.

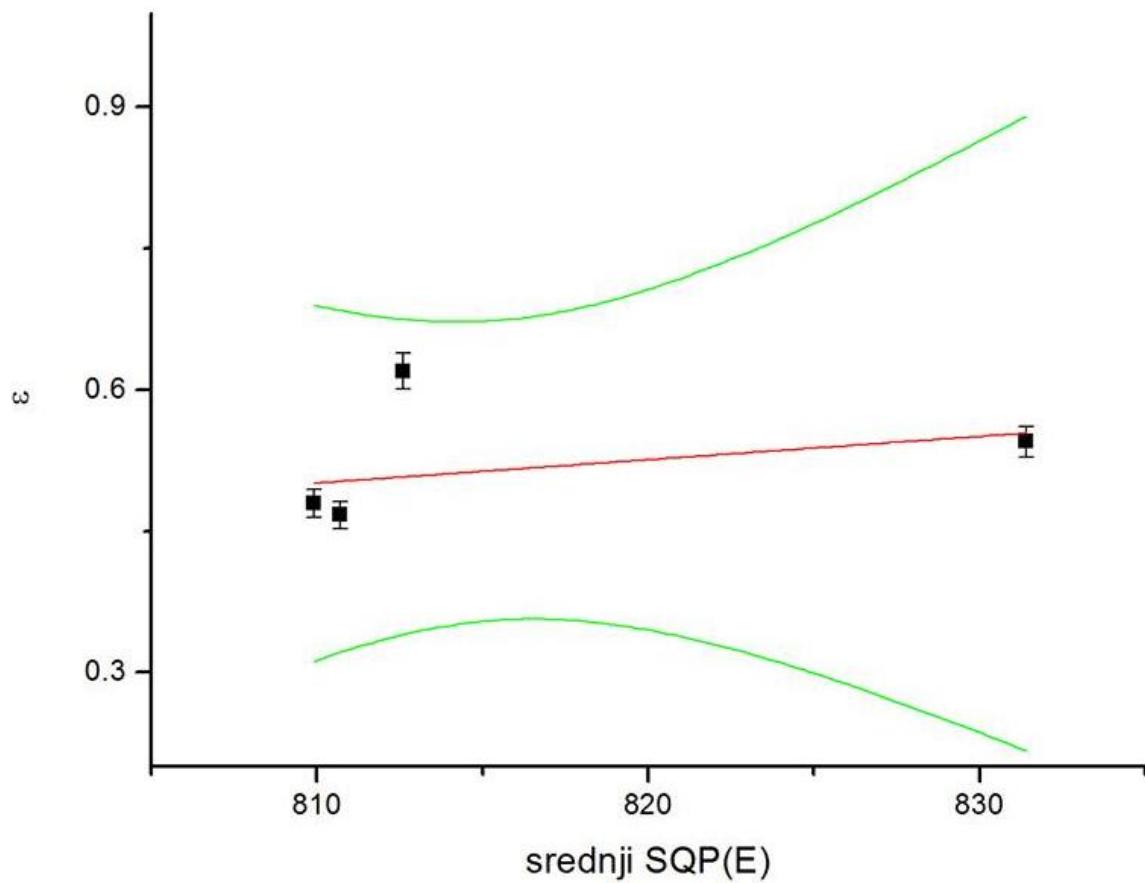
% _m	Naziv	Srednji R _a (cpm)	A ($\frac{Bq}{l}$)
1	ZIMSV1%-20	2,160(16)	3,34(12)
5	ZIMSV5%-22	4,320(17)	11,1(3)
10	ZIMSV10%-24	7,56(18)	17,1(7)
100	ZIMSV100%-25	70,1(5)	210(6)

Uzorak sa 1% biogene komponente ima aktivnost 3,34 Bq/l, dok potpuno biogeni uzorak ima 210,9 Bq/l.

Tabela 11.Srednji odbroj, srednji SQP(E) i efikasnost spajkovanih uzoraka svinjske masti sa paketom zimskih aditiva.

% _m	Naziv	Srednji R _s (cpm)	Srednji SQP(E)	ε
1	A-ZISV1%-20-3	881(4)*10	809,9(6)	0,480(15)
5	A-ZISV5%-22-3	858(3)*10	810,7(7)	0,467(14)
10	A-ZISV10%-24-3	1139(6)*10	812,6(7)	0,619(19)
100	A-ZISV100%-25-3	1008(6)*10	831,4(4)	0,544(17)

Na sledećem grafiku je prikazana zavisnost efikasnosti od srednjeg SQP(E) parametra.



Grafik 17. Kriva korekcije prigušenja za zimski paket svinjske masti (nivopoverenja 95%).

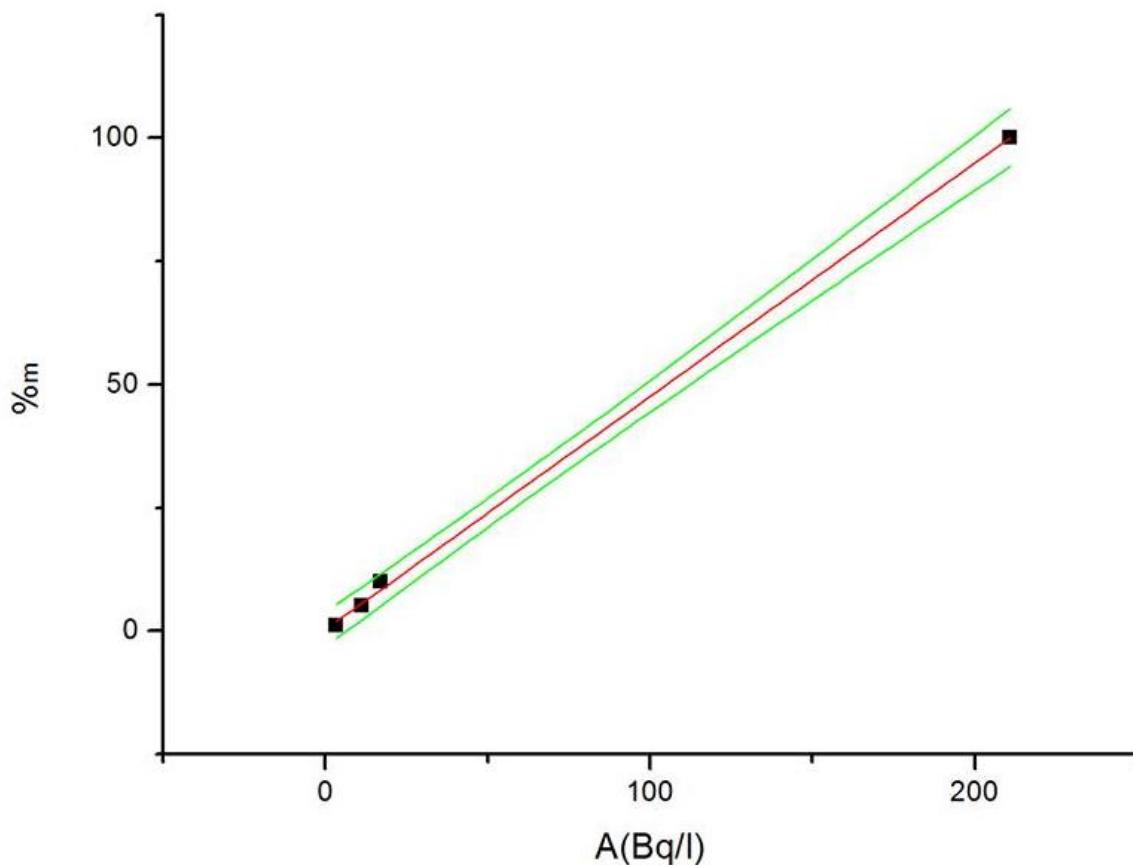
Jednačina krive je

$$y = -1,5(35) + 0,002(4)x, \quad (24)$$

a $R^2 = -0,28871$.

Grafik 17 prikazuje zavisnosti efikasnosti od prigušenja. Za različiti stepen prigušenja, efikasnost se menja u uskom intervalu, od 47 do 62%, pa bi i u ovom slučaju bilo poželjno imati i druge uzorke, koji bi ovo ponašanje potvrdili.

Na Grafiku 18 je predstavljena zavisnost masenog udela biogene komponente od aktivnosti za zimski paket svinjske masti.



Grafik 18. Grafik zavisnosti masenog udela biogene komponente od aktivnosti za zimski paket svinjske masti (nivo poverenja 95%).

Jednačina krive je

$$y = 0,3(8) + 0,473(8)x \quad (25)$$

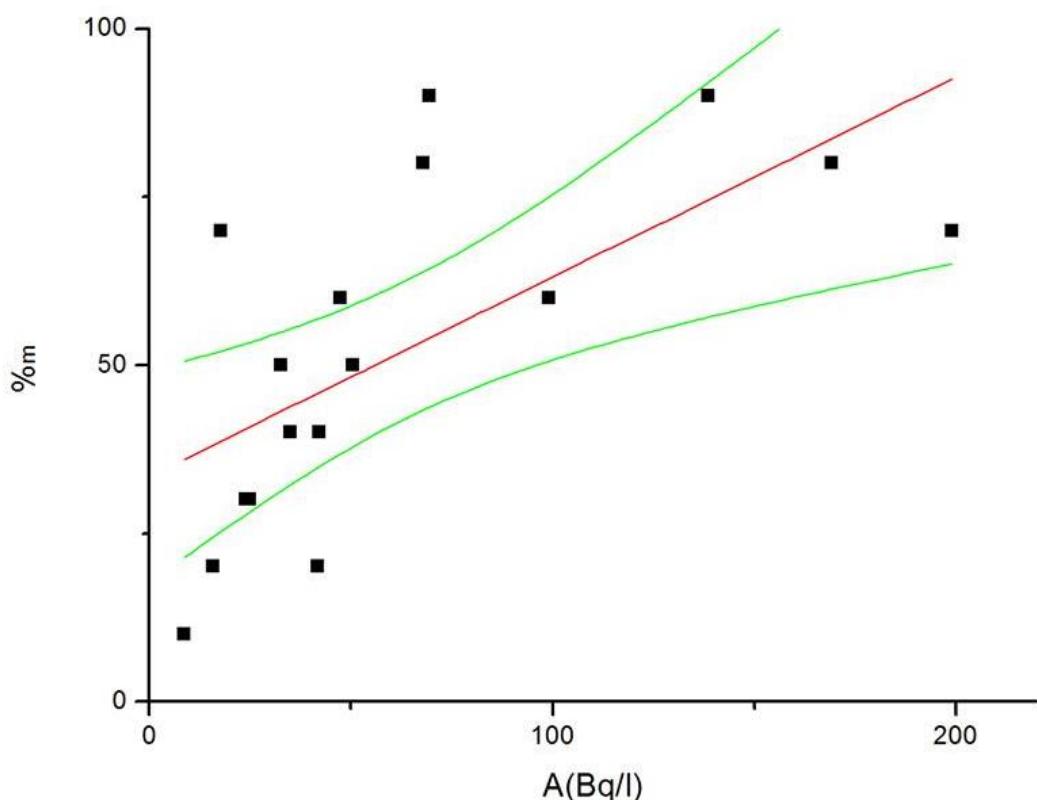
a $R^2 = 0,99918$.

Udeo biogene komponente se, i u ovom slučaju, linearno povećava sa povećanjem aktivnosti u uzorku. Za zimski paket svinjske masti dobijeno je najbolje slaganje (najmanji koridor greške), pa se može zaključiti da je u ovom slučaju kalibracija najbolja. S obzirom da je dobijena skoro idealna kalibracija, prilikom merenja i računanja udela biogene komponente kod kontrolnih uzoraka se mogu očekivati i najprecizniji rezultati.

Objedinjene krive

Na sledećim graficima prikazane su objedinjene krive koje su nezavisne od izbora paketa aditiva. Pomoću jedne krive moguće je izvršiti proračune i za letnji i zimski paket. Konstrukcija ovakve krive nam olakšava računanje udela biogene komponente u uzorku, jer se koristi samo jedna jednačina za oba paketa aditiva.

Grafik 19 predstavlja zavisnost udela biogene komponente od aktivnosti za letnji i zimski paket suncokretovog ulja.



Grafik 19. Objedinjena kalibraciona kriva za letnji i zimski paket suncokretovog ulja.

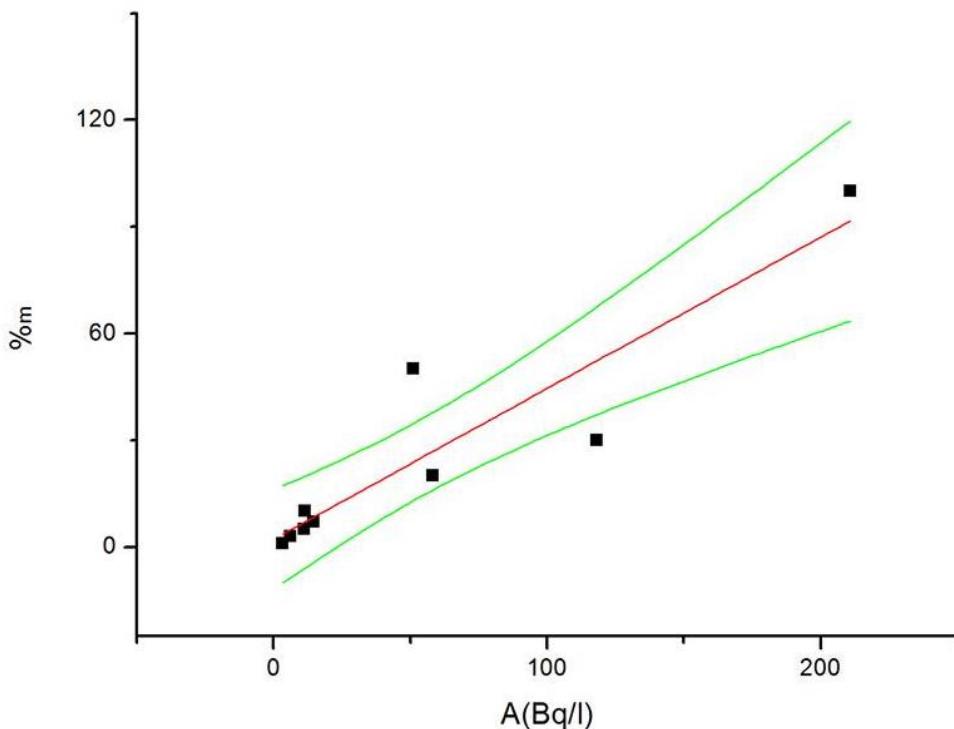
Jednačina krive je

$$y = 33(7) + 0,29(9)x \quad (26)$$

a $R^2 = 0,39044$.

Kriva nije idealno fitovana, što se vidi i po vrednosti Adj. R-square i mernim nesigurnostima u jednačini. Najbolje slaganje se dobija za rezultate sa 30-60% biogene komponente, dok ostale tačke ne ulaze u koridor poverenja.

Kriva je konstruisana i za svinjsku mast (Grafik 20).



Grafik 20. Objedinjena kriva za letnji i zimski paket svinjske masti.

Jednačina krive je

$$y = 2(6) + 0,42(7)x \quad (27)$$

a $R^2 = 0,8179$.

Tačke koje predstavljaju uzorke sa 1, 3, 5, 7 i 10% biogene komponente potpuno se poklapaju sa dobijenom krivom. Jedino tačke sa 30 i 50% izlaze iz opsega poverenja, što je i očekivano s obzirom na dobijene velike merne nesigurnosti u jednačini (27).

Ovakva kalibraciona kriva se koristi da bi se izbeglo korišćenje više krivih (posebno za letnji i posebno za zimski paket) i čini proračune bržim i jednostavnijim.

Poređenje rezultata kalibracije u zavisnosti od širine prozora

U ovom radu je izvršena kalibracija sa širinom prozora 150-540 kanala na osnovu vizuelne metode. Dobijeni rezultati su upoređeni sa rezultatima iz rada (Stojković et al., 2017) gde je prozor definisan od 230-540 kanala na osnovu FOM vrednosti. Upoređene su efikasnosti, aktivnosti i udeli biogene komponente. Udeli su dobijeni iz kalibracione krive koja predstavlja zavisnost udela biogene komponente od aktivnosti uzorka. U Tabeli 12 prikazani su rezultati za letnji paket suncokretovog ulja za širinu prozora 230-540 i 150-540 kanala.

Tabela 12. Poređenje rezultata za dva prozora 230-540 i 150-540 kanala za letnji paket suncokretovog ulja.

% _m	Naziv	ε		A(Bq/l)		% _m	
		230-540ch	150-540ch	230-540ch	150-540ch	230-540ch	150-540ch
1	LETSO1%-5	0,274(8)	0,297(9)	1,6(4)	<MDA	1,31(28)	<MDA
10	LETSO10%-9	0,331(11)	0,365(11)	13,6(6)	8,8(3)	10,8(4)	22,5(3)
20	LETSO20%-25	0,212(6)	0,234(14)	49,9(19)	41,8(16)	39,7(15)	53,1(15)
30	LETSO30%-26	0,636(19)	0,6966(23)	27,7(9)	24,9(8)	22,1(7)	37,4(8)
40	LETSO40%-27	0,658(20)	0,708(22)	37,7(12)	34,9(11)	30,0(9)	46,8(10)
50	LETSO50%-28	0,756(24)	0,822(25)	35,6(11)	32(10)	28,3(9)	44,8(9)
60	LETSO60%-29	0,838(26)	0,890(27)	50,3(16)	47,4(14)	40,0(12)	58,3(13)
70	LETSO70%-30	0,899(25)	0,901(27)	67,3(22)	64,4(19)	53,6(17)	73,9(18)
80	LETSO80%-31	0,975(29)	1,03(3)	70,1(22)	68,1(21)	55,8(18)	77,4(19)
90	LETSO90%-32	1,25(4)	1,31(4)	71(3)	69,5(24)	57,1(21)	78,7(22)

Kao što se vidi iz Tabele 12, u našem slučaju (150-540 kanala) dobijaju se veće efikasnosti detekcije, a niže aktivnosti. Aktivnosti su niže jer je odbroj backgrounda viši, zbog veće efikasnosti. Što se tiče udela biogene komponente, za uzorak sa 10% bolji rezultat se dobija prilikom užeg izbora prozora (230-540 kanala). Za 20% ni jedan ni drugi pristup ne daju dobro slaganje sa referentnom vrednosti, dok je za ostale uzorke, precizniji bio pristup sa izborom šireg kanala.

Kontrola metode

Provera i kontrola direktne LSC metode urađena je na primeru svinjske masti sa zimskim paketom sa 3 i 7% biogene komponente i letnjim paketom sa 3, 5 i 7%.

Zimski paket svinjske masti

Kontrolni uzorci svinjske masti sa zimskim paketom aditiva imaju 3 i 7% biogene komponente. Na osnovu izmerene SQP(E) vrednosti, pomoću jednačine (24) računa se efikasnost detekcije. Izračunata efikasnost i izmereni odbroj uzorka R_a se koriste u formulu (8) da bi se dobila aktivnost uzorka. Poslednji korak predstavlja računanje masenog udela biogene komponente prema jednačini pravca za zimski paket svinjske masti (25).

Moguće je izračunati maseni udeo i preko jednačine za objedinjenu krivu za svinjsku mast (27). U Tabeli 13 prikazani su rezultati dobijeni preko jednačine pravca ($\%m_1$) i preko objedinjene krive ($\%m_2$).

Tabela 13. Kontrolni uzorci svinjske masti sa zimskim paketom aditiva.

$\%m_{ref}$	SQP(E)	ε	R_a (cpm)	A(Bq/l)	$\%m_1$	$\delta_1(\%)$	$\%m_2$	$\delta_2(\%)$
3	814,4(3)	0,5154(6)	3,220(24)	6,53(8)	3,41(4)	14	4,74(3)	58
7	814,19(7)	0,51490(14)	5,480(21)	13,85(6)	6,87(3)	1,8	7,817(25)	12

U slučaju računanja udela biogene komponente preko jednačine pravca dobijeno je izuzetno dobro slaganje između referentnih i izračunatih vrednosti. Dobijaju se vrednosti 3,4 i 6,9%, zahvaljujući skoro idealnim fitom kalibracionih kriva (Grafik 18). Dobro slaganje je pokazano i relativnim odstupanjem koje je za uzorak sa 3% manje od 15%, a za uzorak sa 7% biogene komponente manje čak i od 2%.

Međutim, u slučaju računa preko objedinjene krive dobijaju se rezultati sa većim odstupanjem od pravih vrednosti. Izračunate vrednosti su kod oba uzorka veće od referentnih. Kod uzorka sa 3% biogene komponente se dobija rezultat sa dosta velikim relativnim odstupanjem (čak 58%), ali s obzirom da je apsolutno odstupanje samo 1,74 ovaj rezultat se smatra prihvatljivim.

Letnji paket svinjske masti

Provera metode izvršena je i za letnji paket svinjske masti. Postupak računanja efikasnosti i aktivnosti je isti kao i u prethodnom slučaju, dok se za udeo biogene komponente koristi jednačina objedinjene krive (27).

Tabela 14. Kontrolni uzorci svinjske masti sa letnjim paketom aditiva.

%m _{ref}	SQP(E)	ε	R _a (cpm)	A(Bq/l)	Biogeni udeo %	$\delta(\%)$
3	743,3(4)	0,3999(10)	2,30(28)	1,3(12)	2,5(5)	16
5	737,3(5)	0,3852(12)	3,4(4)	6,1(17)	4,56(10)	9
7	750,2(8)	0,4168(20)	3,98(10)	7,9(4)	5,32(25)	24

Rezultati su u ovom slučaju uvek niži od referentnih vrednosti, ali je dobijeno prilično dobro slaganje. Relativna odstupanja za sva tri kontrolna uzorka ne prelaze 25%. Najmanje odstupanje je dobijeno za uzorak sa 5% biogene komponente, gde je dobijen udeo 4,56%.

U našem slučaju, kao kontrolni uzorci su poslužila goriva (svinjska mast) sa 3 i 7% biogene komponente za zimski paket i 3, 5 i 7% za letnji paket. Dodatne analize mogu da se primene i na uzorcima sa suncokretovim uljem. Da bi se metoda preciznije proverila, bilo bi dobro imati i kontrolne uzorke sa nekim drugim udelom biogene komponente, kao npr. 22, 36, 58, 64%, itd.

Komercijalna biogena ulja

Materijali mogu biti sačinjeni od biogene i fosilne komponente. Udeo biogene komponente se obeležava sa f_{bio} , a udeo fosilne f_{fos} , dok su relativne specifične aktivnosti $a(^{14}\text{C})_{\text{bio}}$ i $a(^{14}\text{C})_{\text{fos}}$. Udeo biogene i fosilne komponente daje celinu, tj.ukupno 100%, pa je

$$f_{\text{bio}}+f_{\text{fos}}=1. \quad (28)$$

Izmerena aktivnost ugljenika-14 takvog materijala se definiše preko sledećeg izraza

$$a(^{14}\text{C})=f_{\text{bio}}a(^{14}\text{C})_{\text{bio}}+f_{\text{fos}}a(^{14}\text{C})_{\text{fos}}. \quad (29)$$

S obzirom na to da je ugljenik iz fosilnog dela goriva skroz raspadnut, aktivnost ugljenika u fosilnim gorivima je nula

$$a(^{14}\text{C})_{\text{fos}}=0. \quad (30)$$

Tada se dobija da je

$$a(^{14}\text{C})=f_{\text{bio}}a(^{14}\text{C})_{\text{bio}}, \quad (31)$$

tj. udeo biogene komponente u smeši je

$$f_{\text{bio}}=a(^{14}\text{C})/a(^{14}\text{C})_{\text{bio}}. \quad (32)$$

$a(^{14}\text{C})$ se može izračunati kao razlika ukupnog odbroja uzorka i odbroja backgrounda, dok je $a(^{14}\text{C})_{\text{bio}}$ razlika ukupnog odbroja biogene komponente i odbroja backgrounda.

$$f_{\text{bio}}=(c-c_b)/(c_{\text{bio}}-c_b) \quad (33)$$

U radu (Barešić, 2017) prikazano je poređenje metoda za određivanje biogene komponente u tečnim gorivima. U interkomparaciji su učestvovali Laboratorijski za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze ionizujućeg i nejonizujućeg zračenja, pri Departmanu za fiziku na Univerzitetu u Novom Sadu (UNS) i Laboratorijsku za merenje niskih radioaktivnosti na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu (RBI). Obe laboratorijske poseduju Quantulus 1220 na kojima su i merena biogena ulja (suncokretovo, palmino, maslinovo, kikiriki ulje...). Isti setovi pripremljenih smeša komercijalnih goriva su testirani u ovom eksperimentu. UNS je koristio plastične bočice za uzorke, dok je RBI koristio staklene.

Za dizel goriva, „two-step“ metoda se pokazala vrlo dobro, međutim kod komercijalnih ulja bolje rezultate pokazala je „one-step“ metoda. UNS je zato primenio „one-step“ metod jer je matrica komercijalnih ulja različita od matrice merenih kalibracionih dizel goriva. RBI je koristio goriva različitih boja za konstrukciju MCC i BCC krive (background calibration curve), merenjem odbroja i SQP(E) vrednosti uzoraka.

U sledećoj tabeli prikazani su rezultati poređenja ove dve metode.

Tabela 15. Poređenje rezultata za dve metode UNS i RBI.

Uzorci	UNS		RBI	
	SQP(E)	biogeni udeo %	SQP(E)	biogeni udeo %
Suncokretovo ulje A	837	100±6	816	101±2
Suncokretovo ulje B	845	101±6	824	104±2
Kukuruzno ulje	763	93±4	771	120±2
Maslinovo ulje	586	-*	597	26±2
Laneno ulje	612	-*	614	86±2
Kikiriki ulje	849	101±6	821	96±2

Primetno je da SQP(E) vrednosti nisu iste u obe metode, ali su približne i uporedive. Razlika potiče od različitih bočica. UNS je koristio plastične, a RBI staklene bočice.

Goriva sa visokim SQP(E) vrednostima (>800) daju dobre i očekivane rezultate za oba metoda. S obzirom da su svi uzorci potpuno biogeni, dobija se udeo biogene komponente 100%.

UNS „one-step“ metod ima ograničenje za vrednosti $SQP(E) < 700$ (-*), jer se ne dobijaju očekivani rezultati. Granična vrednost od 700 je pretpostavljena jer se za $SQP(E) > 700$ dobijaju dobri rezultati. Da bi se ta granica preciznije definisala, potrebno je izvršiti dodatna merenja. RBI metod, takođe, ima ograničenje primene za $SQP(E) < 600$.

Dobijeni rezultati pokazuju da su merena ulja biogena i da im je biogeni udeo oko 100%. Neki rezultati prelaze 100%, u okviru merne nesigurnosti.

6. Zaključak

U ovom radu je predstavljena LSC metoda za određivanje biogene komponente u tečnim gorivima. Metoda podrazumeva direktno merenje koncentracije ugljenika-14 tečnim scintilacionim detektorom. Za merenje je korišćen niskofonski spektrometar, Quantulus 1220.

Priprema uzorka je jednostavna. 10 ml goriva i 10 ml scintilacionog koktela Ultima Gold F se direktno mešaju u plastičnoj bočici. Korišćen je „two step“ metod kalibracije koji podrazumeva korekciju na prigušenje. Konstruisane su krive zavisnosti efikasnosti detekcije od srednje vrednosti SQP(E) parametra i zavisnost udela biogene komponente od aktivnosti C-14.

Rezultati pokazuju da je metoda pogodna za goriva koja imaju istu matricu, tj. goriva sa identičnom hemijskom biogenom i fosilnom komponentom. Za goriva različite matrice (komercijalno dostupna biogena ulja) nisu dobijeni dobri rezultati, pa je utvrđeno da je ograničenje ove metode upravo sastav uzorka koji se meri.

Zbog loše homogenosti i same boje uzorka se, takođe, ne dobijaju potpuno precizni rezultati. Sam sastav biogoriva dovodi do dobijanja obojenih uzoraka. U idealnom slučaju, uzorak bi trebao da bude potpuno transparentan, što je sa matricom biogoriva praktično nemoguće postići. Sve to unosi velike merne nesigurnosti u dobijene kalibracione krive.

Radi testiranja naše kalibracije na realnim uzorcima, urađeno je i poređenje metoda UNS i RBI pokazano je da za komercijalna ulja „two-step“ metoda nije odgovarajuća, pa je UNS koristio „one-step“ metod. Obe metode imaju svoje prednosti i mane. UNS „one-step“ metod ima ograničenje za SQP(E) parametar 700. Za rezultate koji imaju $SQP(E) < 700$, metod nije dao dobre rezultate zbog velikog prigušenja u uzorcima, tačno podešavanje ograničenja ove metode na $SQP(E)$ parametar zahteva dodatne analize. S druge strane, RBI metod je nezavistan od hemijskog sastava uzorka, međutim, i u ovom slučaju postoji ograničenje $SQP(E)$. Za $SQP(E) < 600$, odbroji biogene i fosilne komponente su veoma bliski i rezultati ne mogu da se uzimaju u obzir.

Generalno gledano, LSC metoda određivanja udela biogene komponente u tečnim gorivima daje zadovoljavajuće rezultate i to “two-step” metod kada je u pitanju gorivo istog sastava kao goriva korišćena za kalibraciju (FAME), međutim u slučaju goriva koja nemaju isti sastav mora se tražiti alternativno rešenje, nova kalibracija ili kako se u konkretnom slučaju sa biogenim uljima pokazalo “one-step” metod bi mogao biti dobro rešenje. Dalji koraci u razvoju ove metode su svakako testiranje na uzorcima biogoriva sa drugačijim matricama i konkretna podešavanja ograničenja oba metoda kalibracije (“one-step” i “two-step” metoda). Kada zakonska regulative po ovom pitanju stupi na snagu onda bi ova brza LSC metoda bila idealno rešenje za proveru goriva dostupnim na našem tržištu.

Reference

- Barešić, 2017. Comparison of methods for determination of biogenic fraction in liquid fuels,
Rad za Simpozijum DZZ SCG, 2017
- Basdevant, 2004. Fundamentals in Nuclear Physics. From Nuclear Structure to Cosmology,
Springer, 2004
- Culp, 2014. Comparison of radiocarbon techniques for the assessment of biobase content in
fuels, Applied radiation and Isotopes, 2014
- Directive 2009/28/EC*, 2009. Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the
Council of 23. On the promotion of the use od energy from renewable
sources and amending and subsequently repealing directives 2001/77/EC and
2003/30/EC, 2009. Off J Eur Commun 2009, L140:16-62.
- EasyView, 1998. EasyView, Spectrum Analysis Program for Quantulus 1220 and System 1400
DSA Liquid Scintillation Counters, Perkin Elmer, 1224-945-01, 1998
<http://biofuel.org.uk/>.
- Idoeta, 2014. Characteristic parameters in the measurement of ^{14}C of biobased diesel fuels
by liquid scintillation, Applied radiation and Isotopes, 2014
- Krajcar et al., 2016. Development of direct LSC method for biogenic fraction determination
in fuels, LSC 2017
- Krajcar, 2014. Determination of biogenic fraction in solid and liquid fuel by the C14 method,
RAD conference, 2014
- Krajcar et al., 2015. Radiocarbon dating of artworks, Symposium CroArtScia, 2015
- Krištof, 2013. Direct LSC method for measurements of biofuels in fuel, Talanta, 2013
- Krištof, 2015. Quantification of biocomponents in fuels by ^{14}C , Dissertation, University of
Nova Gorica Graduate School, 2015
- Krmar, 2013. Krmar M, Uvod u nuklearnu fiziku, PMF Novi Sad, 2013

Leo, 1994. Leo W, Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments, Springer, 1994

Nikolov, 2016. Skripta iz predmeta Radioekologija, PMF, Novi Sad, 2016

Nikolov, 2017. Comparison of two different methods for determination of biogenic fraction in liquid fuels, 11. Simpozij HDZZ, 2017

Norton, 2012. Use of radiocarbon analyses for determining levels of biodiesel in fuel blends - Comparison with ASTM method D7371 for FAME, Fuel, 2012

Pimenten et al., 2014. Pimentel D, Patzek T, Ethanol Production Using Corn, Switchgrass, and Wood; Biodiesel Production Using Soybean and Sunflower, Natural Resources Research, Vol. 14, No 1, 2014

Quantulus 1220 Instrument Manual, 2002. Quantulus 1220. Instrument Manual, Ultra Low Level Liquid Acintillation Spectrometer, PerkinElmer, 1220-931-06; 2002

Stojković et al., 2017. Biogenic fraction determination in fuels - Optimal parameters survey, Fuel, 2017

WinQ, 2000. WinQ, Window Software for controlling Wallac Quantulus 1220, PerkinElmer, 1220-924-03, 2000

Biografija



Dragana Marić rođena je 12.2.1993 u Novom Sadu. Nakon završene gimnazije "Isidora Sekulić" u Novom Sadu, društveno-jezičkismer, 2012. upisuje Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, smer Diplomirani profesor fizike i polaže predmete sa smera Medicinska fizika. Dobitnica Nagrade za naučne i stručne radove studenata (2015). Stipendista Fonda za mlade talente Republike Srbije (2015). Učestvovala na konferenciji *Fourth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research (RAD 2016)*. Iste godine, polaže sve ispite sa oba smera i diplomira na smeru Medicinska fizika. 2016. upisuje master studije na Prirodno-matematičkom fakultetu, smer Nuklearna fizika. U junu 2017. polaže sve ispite u predviđenom roku i stiče pravo na odbranu Master rada.

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: Dragana Marić

AU

Mentor: Doc. dr Jovana Nikolov

MN

Naslov rada: LSC metoda za određivanje udela biogene komponente u tečnim gorivima
NR

Jezik publikacije: srpski

JP

Jezik izvoda: srpski/engleski

JL

Zemlja publikovanja: Srbija

ZP

Uže geografsko područje: Vojvodina

UGP

Godina: 2017

GO

Izdavač: Autorski reprint

IZ

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

MA Novi Sad

Fizički opis rada 6 poglavlja/ 93 stranica / 15 tabela / 33 slika / 20 grafika

FO

Naučna oblast: Radioekologija

NO

<i>Naučna disciplina:</i>	Nuklearna fizika
ND	
<i>Predmetna odrednica/ ključne reči:</i>	Scintilatori, tečni scintilacioni detektor, biogoriva, biogeni ideo, ugljenik-14
PO	
<i>Čuva se:</i>	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
ČU	
<i>Važna napomena:</i>	nema
VN	
<i>Izvod:</i>	U ovom radu opisana je direktna LSC metoda određivanja udela biogene komponente u tečnim gorivima. U eksperimentima je korišćen tečni scintilacioni detektor Quantulus 1220. Izvršena je kalibracija metode i izmereni su kontrolni i komercijalni uzorci goriva.
<i>Datum prihvatanja teme od NN veća:</i>	4. Jul, 2017
DP	
<i>Datum odbrane:</i>	
DO	14. Jul, 2017
<i>Članovi komisije:</i>	
KO	
<i>Predsednik:</i>	Prof. dr Nataša Todorović
<i>Član:</i>	Doc. dr Jovana Nikolov
<i>Član:</i>	Doc. dr Ivana Stojković

UNIVERSITY OF NOVI SAD

FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monograph publication

DT

Type of record: Textual printed material

TR

Content code: MSc thesis

CC

Author: Dragana Marić

AU

Mentor/comentor: Doc. dr Jovana Nikolov

MN

Title: LSC method for biogenic component determination in liquid fuels

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: English

LA

Country of publication: Serbia

CP

Locality of publication: Vojvodina

LP

Publication year: 2017

PY

Publisher: Author's reprint

PU

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

Physical description: 6chapters/ 93pages / 15 tables / 33pictures / 20 graphs

PD

Radioecology

Scientific field:

SF

Scientific discipline: Nuclear physics

SD

Subject/ Key words: Scintillators, liquid scintillation detector, biofuels, biogenic

SKW fraction, radiocarbon

Holding data: Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

Note: none

N

Abstract: This paper presents direct LSC method for determination

AB biogenic component fraction in liquid fuels. In experiments, it was used liquid scintillation detector Quantulus 1220. For this method, it was done a calibration process and it was measured controlling and commercials fuels.

Accepted by the Scientific Board: 4. July, 2017

ASB

Defended on: 14. July, 2017

DE

Thesis defend board:

DB

President: Prof. dr Nataša Todorović

Member: Doc. dr Jovana Nikolov

Member: Doc. dr Ivana Stojković