

**Prirodno matematički fakultet
u Novom Sadu
Institut za fiziku**

Gordana Novak

**GAMA - SPEKTROMETRIJSKO ODREĐIVANJE
URANA I TORIJUMA U UZORCIMA IZ PRIRODE**

- magistarski rad -

Novi Sad, 1989.

Ovaj magistarski rad je raden u Laboratoriji za nuklearnu fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu pod mentorstvom prof. dr Ištvana Bikita.

Izražavam najdublju zahvalnost prof. dr Ištvanu Bikitu za idejni predlog rada, za ljubaznost što se prihvatio vodenja ovog rada i kontinualno usmeravanje tokom izrade rada.

Takođe, svim saradnicima ove Laboratorije: dr Jaroslavu Slivki, mr Ljiljani Conkić i dr Miroslavu Veskoviću za svakovrsnu pomoć u radu, najiskrenije se zahvaljujem. Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Staniši Manojloviću na uzorcima koje nam je stavio na raspolaganje.

7.	PRIMENJENI MERNI UREDAJ I USLOVI MERENJA	62
	Matematički metodi i algoritmi koje koristi računarski program Sampo	64
8.	KALIBRACIJA γ -SPEKTRA NA ENERGIJE I INTENZITETE	66
8.1	ENERGIJSKA KALIBRACIJA γ -SPEKTRA	66
8.2	KALIBRACIJA NA EFIKASNOST DETEKCIJE	69
9.	PROBLEMI SPEKTRALNIH INTERFERENCI U γ -SPEKTRU STANDARDNOG UZORKA	72
9.1	SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE γ -LINIJA TORIJUMOVOG NIZA	84
9.2	SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE γ -LINIJA URANOVIH NIZOVA	88
9.3	RESAVANJE PROBLEMA SPEKTRALNE INTERFERENCE (na 186 keV)	94
9.4	PROBLEMI VEZANI ZA POTENCIJALNI SUMMING - EFEKAT	96
10.	PROVERA POSTOJANJA SEKULARNE RADIOAKTIVNE RAVNOTEZE U UZORKU	100
11.	KVANTITATIVNA ANALIZA STANDARDNOG UZORKA	104
12.	REKONSTRUKCIJA KALIBRACIONOG DIJAGRAMA ZA EFIKASNOST DETEKCIJE NA OSNOVU STANDARDNOG UZORKA	110
13.	ODREDIVANJE MINIMALNE DETEKTABILNE KONCENTRACIJE U i Th	118
14.	REZULTATI KVANTITATIVNE ANALIZE UZORAKA NEPOZNATOG SADRŽAJA I DISKUSIJA	123
15.	ZAKLJUČAK	137
16.	LITERATURA	140

1. UVOD

Potreba za poznavanjem koncentracije urana i torijuma u prirodnim uslovima nastaje iz dva razloga: a) ekološko-zdravstvenog, zbog radioaktivnog zagadenja životne sredine i time mogućnosti ugrožavanja ljudskog zdravlja koju izazivaju oni, odnosno produkti njihovog raspada i b) ekonomskog u vezi sa komercijalnom opravdanošću eksploatacije tih elemenata iz ruda ili nekih drugih sirovina (fosfata, npr.).

Osim prirodnih ležišta urana, stvoreni su savremenom tehnologijom njegovi novi koncentratori: deponije pepela uz termolelektrane (jer urana ima u ugljenu), urbane sredine (jer je uran prisutan u gradevinskom materijalu), poljoprivredna zemljišta (jer je uran primesa u fosfatima koji je sirovina za veštacka dubriva) itd. To su takođe i fabrička postrojenja, ne samo ona koja izdvajaju uran, nego proizvode fosfor ili fosforna dubriva, npr. Jugoslavija uvozi oko 10^6 t fosfatnih minerala godišnje od kojih neki sadrže i do 300 g U/t sirovine, a koje prerađuju u fosfornu kiselinu, superfosfat i druga dubriva, fosfate za ishranu stoke i gips. Analiza pokazuje [1] da su površinski slojevi zemljišta u okolini takve fabrike višestruko kontaminirani uranom u odnosu na dublje slojeve zbog taloženja aerosola iz dima koji ispušta fabrika. Takođe, prema rezultatima istraživanja, jugoslovenski ligniti sadrže oko 5 g U/t i nešto više torijuma, pa se procenjuje da se u deponijama pepela i šljake naših termoelektrana koncentriše oko 200 t urana i nešto više torijuma što svakako ozbiljno zagaduje njihovu (naročito hidrološku) okolinu.

Uran je specifičan i po tome što i nakon njegove eksploatacije iz ruda, preostala jalovina može, zbog prisustva dugoživućeg uranovog potomka ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1620\text{ god}$) i njegovog prekursora ^{230}Th ($T_{1/2} = 79,0\text{ god}$) predstavljati dugoročni ekološki problem [2]. Uran se obično izdvaja iz rude prevodenjem u rastvorni sulfat, dejstvom H_2SO_4 . Pri tom se nastali torijum sulfat, iako rastvoran (verovatno zato jer je Th prisutan u tragovima) ponaša kao koloid i prili-

kom ispiranja rude adsorbuje na silikatima i ostaje u jalovini gde raspadom daje ^{226}Ra . Tako ogromne količine jalovine (jer su uranove rude siromašne uranom, sadrže 0,1-0,4% U) postaju ozbiljan radioaktivni zagadivač. ^{226}Ra , unesen u organizam, izaziva rak kostiju.

Utvrđeno je da se dva dugoživuća izotopa Ra (^{228}Ra - $T_{1/2} = 6,2$ god i ^{226}Ra - $T_{1/2} = 1620$ god) javljaju u prirodi u vrlo širokom opsegu koncentracija u skladu sa sadržajem roditeljskih elemenata (^{232}Th odnosno ^{238}U), stanjem ravnoteže u radioaktivnom lancu raspada i delujućim rekonzentracionim procesima. Tako se za koncentracije tih nuklida u različitim tipovima zemljišta navodi podatak: 11,1-51,8 Bq/kg za ^{226}Ra i 7,4-48,1 Bq/kg za ^{228}Ra [2a], a u prirodnim vodama: 18,5-370 mBq/l za ^{226}Ra i 14,8-133,2 mBq/l za ^{228}Ra [2a].

Ispitivanja [3] koncentracija ^{238}U , ^{234}U i ^{230}Th u zemljištu i biljkama (travi, žbunju, repi) sa različitim lokacija na i oko jalovine uranove rude, pokazuju da su one u svim uzorcima povećane u odnosu na referentnu probu. Najviše su povećane u uzorku sa same jalovine, u onima sa mesta vezanih vodenim tokovima sa njom ili nizvodar u odnosu na nju, što ukazuje na verovatne načine migracije urana u prirodi. Razlike u akumuliranju ovih izotopa među biljnim vrstama nisu primećene što znači da ih biljke apsorbuju i folijarno i preko korenovog sistema. Međutim, između direktno merenih i prethodno opranih biljaka, razlike su bile za faktor 2, [3], što ukazuje da najveći deo radioaktivne kontaminacije biljaka potiče od radioaktivne prašine.

Merenja koncentracija U i Th u različitim građevinskim materijalima - opeci, betonu, škriljcu [3a] pokazuju da one variraju od 0,6 ppm (U odnosno Th) u piritnoj šljaci do 41 ppm U u fosforogipsu i 14,9 ppm Th u ugljenom pepelu termoelektrana.

Poznavanje sadržaja urana bitno je i zbog njegove emanacije radona - "problema sa problemima" [4], [5]. Radon kao gas, lako dospeva u pluća čoveka, gde raspadom izaziva depoziciju svojih potomaka, čija α -radioaktivnost (kratkodometna a niskoenergetska) izaziva u plućnom tkivu kancerogene promene. Procenjuje se da radon poreklom iz građevinskog materijala uslovjava oko 40% doze prosečnog zračenja prirodnih izvora, a da ozračenje radonom od

37 Bq/m^3 s daje dozu od $0,45 \mu\text{Gy}$ čeliji bronhijalnog epitela, a srednja kancerogena doza je $0,08 \mu\text{Gy}$ [3a]. Istraživanja metaboličnog mehanizma progutanog U³⁷Ra [6] preporučuju kao granicu toksičnog efekta već sadržaj od $100 \mu\text{g/l}$ urana u piјačoj vodi, a to odgovara $0,25 \text{ Bq/l}$ urana kao dugoživućeg α -emitera.

S druge strane, određivanje relativnog sadržaja urana i torijuma tj. odnosa U/Th u stenama i sedimentima značajno je jer može poslužiti za procenu njihove starosti [7].

Smatra se takođe [8] da relativni odnos U, Th i K, odnosno njihove karakteristične anomalije, mogu poslužiti kao indikator rudnih ležišta boksita, olova ili bakra. Ovo može dati poseban značaj potrebi poznavanja sadržaja U i Th u geološki definisanim uzorcima, pridodat onom primarnom – istraživanju perspektivnih ležišta njih samih.

Za bilo koju pomenutu svrhu, sadržaj urana i torijuma se može određivati različitim analitičkim metodama i ovde će biti dat pregled literature korištenih metoda i komparirane njihove mogućnosti, pogodnost i osjetljivost.

Od pre desetak godina sve značajnije mesto među metodama analize urana i torijuma zauzima γ -spektrometrija. Aplikativnost ove metode naročito raste sa razvojem tehnologije proizvodnje dobrih detektora u najskorije vreme. Glavni pravci razvoja usmeravaju se na povećavanje tačnosti i osjetljivosti metode a da se pri tom ne naruše njene osnovne kvalitete: jednostavnost, brzina, fleksibilnost i nedestruktivnost. U ovom radu biće izložene teorijske osnove i specifičnosti γ -spektrometrije, te problemi vezani za detekciju urana i torijuma u prirodnim uzorcima.

Pregledom literature evidentirano je da se γ -spektrometrija primenjivala za utvrđivanje anomalija radioaktivne ravnoteže i za istraživanje uzroka poremećaja lanca raspada urana i torijuma. Ona je takođe poslužila kao kriterijum za tačnost izvršene rudarsko-geološke prospekcije terena pomoću field radiometric metoda [9], [10] i za postavljanje transportnog mehanizma urana i torijuma u geološkim slojevima [9].

Ona je, zbog vremenske efikasnosti i mogućnosti on-line rada bila primenjena umesto masene spektroskopije za određivanje stepena obogaćenja ^{235}U u reaktorskim gorivnim elementima [11], [12].

γ -spektrometrijskom metodom je takođe određivana specifična aktivnost ^{238}U , ^{226}Ra i ^{232}Th u komercijalnim fosfatnim mineralnim dubrивима i gipsu [13].

Isto tako u poslednje vreme, primenjena je za valorizaciju određenih geografskih područja na uranske sirovine tj. na određivanje U, Th i K u prirodnim mineralnim resursima [10] uglavnom ležišta ugljena.

Uz optimizaciju mernih uslova (zaštite i cilindrične geometrije) iskorištena je za određivanje sadržaja U i Th u raznim geološki definisanim uzorcima - stenama, pešćanicima i rudama [14].

No, unatoč intenzivnoj primeni i istraživanju, mnoga pitanja u vezi sa γ -spektrometrijom prirodnih izvora U i Th ostaju otvorena i nedoređena, počevši od pravilnog izbora pojedinih parametara merenja do optimizacije merne metode kao celine.

Ovaj rad koncipiran je kao doprinos razvoju γ -spektrometrijske metode analize U i Th u prirodnim uzorcima. Na osnovu prethodnih istraživanja u ovoj laboratoriji izabrani su i fiksirani neki optimalni uslovi kao što su: kvalitetan HPGe detektor visoke efikasnosti i rezolucije, dokazano dobro izvedena niskofonska zaštita [15] i snimanje u Marinelli geometriji. Na toj osnovi tražene su mogućnosti daljeg smanjivanja sistematskih i statističkih grešaka, odnosno povećavanja tačnosti, preciznosti i osetljivosti metode.

Postavljeni su konkretni zadaci:

- I - da se iz velikog mnoštva mogućih γ -prelaza ^{238}U i njegovih potomaka i ^{232}Th i njegovih potomaka, izvrši izbor analitičkih linija iz kojih se najpouzdanoje može odrediti koncentracija urana i torijuma pri odabranim uslovima merenja;
- da se uoče i po mogućnosti razreše spektralne interference za date karakteristike detektora i spektrometarskog sistema i sugerisu mogući pravci poboljšanja;
- da se pokaže način provere radioaktivne ravnoteže u uranovom i torijumovom nizu na osnovu snimljenog γ -spektra;
- da se odredi prag detekcije urana i torijuma na osnovu odabrane analitičke linije i uslova merenja kao i faktori koji utiču na njegovo snižavanje;
- da se razmotri problem određivanja efikasnosti detekcije za uzorke velike zapremine pomoću internog standarda, a posebno

na niskim energijama.

II Nakon postizanja određenog stepena instrumentalnog i metodo-loškog optimiziranja da se razvoj ove analitičke metode testira na seriji uzoraka iz prirode. Odabrani uzorci, bili su u uslovnoj genetskoj vezi:

fosfatni minerali → fosfatno veštačko dubrivo → zemljište
njime dubreno - nedubreno zemljište

Cilj istraživanja bio je da se a) utvrdi koliki je efekat radioaktivne kontaminacije zemljišta izazvane dubrenjem s jedne strane, b) u kom iznosu U i Th prelaze iz jedne u drugu fazu počevši od procesa industrijskog dobijanja fosfatnog mineralnog dubriva iz sirove fosfatne rudače do transfera u zemljište i biljke na njemu gajene i c) kakve su mogućnosti γ -spektrometrijske metode za određivanje urana i torijuma u uslovima njihove velike i male koncentracije uzorku.

2. PRIRODNA RADIOAKTIVNOST

Prirodnom radioaktivnošću označava se pojava spontane transformacije jezgra atoma nekog elementa u jezgro atoma drugog elementa uz emisiju α , β ili γ - zračenja.

Danas se radioaktivnost posmatra kao opšte svojstvo svih elemenata, a pripisivanje stabilnosti nekim jezgrima uslovno i vezano sa mogućnošću detekcije.

Hronološki prvi registrovani radioaktivni elementi su oni sa kraja periodnog sistema elemenata, ali usavršavanjem eksperimentalnih metoda detekcije radioaktivnosti, utvrđeno je da je ona svojstvena i mnogim lakšim i srednjeteškim elementima. Razlog za ovo jest međusobni odnos karakterističnih vremena poluraspada ($T_{1/2}$) prvih elemenata prema drugim, odnosno njihov relativan odnos prema starosti Zemlje. Naime, ako se starost Zemlje proceni na nekoliko milijardi godina, onda vremena poluraspada svih elemenata sa rednim brojem $Z > 83$, po pravilu ne prevazilaze tu cifru (10^9) god, a često su i značajno manja, što ukazuje na njihovu lako detektibilnu nestabilnost. Naravno, tu se izuzimaju transuranski elementi ($Z > 92$) čije je $T_{1/2}$ izuzetno kratko, pa su se oni od postanka Zemlje davno raspali i nisu više prirodni elementi.

S druge strane, vreme poluraspada elemenata sa početka i iz sredine periodnog sistema varira od 10^{14} do 10^{18} godina, a za neke elemente iznosi čak i više od 10^{20} godina (izuzetak je ^{40}K čije $T_{1/2}$ je reda veličine milijarde godina). Takvo sporo raspadanje odgovara izrazito slaboj radioaktivnosti koju je teško detektovati. Npr. radioaktivnost ^{124}Sn merena u kilogramu olova koja iznosi 2 raspada u minuti teško je uočljiva na fonu radioaktivnosti okružujuće sredine (uračunavajući apsorpcionu sposobnost metala). Stoga se danas za gornju granicu merljivosti vremena poluraspada uzima 10^{22} god, odnosno sva jezgra koje karakteriše duže vreme poluraspada tretiraju se kao stabilna. Drugu vrstu teškoća u eksperimentalnom utvrđivanju radioaktivnosti nekih jezgara unatoč dovoljno kratkom vremenu poluraspada predstavlja njihova mala obilnost

(procentualna zastupljenost u prirodnoj smeši izotopa).

Na osnovu izloženog kriterijuma, pregled stanja kroz periodni sistem može izgledati ovako:

Svi elementi sa rednim brojem $1 < Z < 82$ sa izuzetkom tehnečijuma ($Z=43$) i prometijuma ($Z=61$) imaju bar po jedan stabilan izotop; Svi elementi sa $Z > 83$ su radioaktivni; Među elementima sa $Z < 83$ utvrđeno je više od 50 prirodnih radioaktivnih izotopa. Ti prirodni radioizotopi sa navedenim tipom raspada i karakterističnim $T_{1/2}$ dati su u Tabeli 1.

IZOTOP	TIP RASPADA	PERIOD POLURASPADA [GODINA]
H ³	β^-	12,26
Be ¹⁰	β^-	$2,5 \cdot 10^6$
C ¹⁴	β^-	$5,76 \cdot 10^9$
Na ²²	β^+ , γ	2,58
Si ³²	β^-	710
P ³³	β^-	0,07
S ³⁵	β^-	0,39
Ce ³⁶	β^-	$4,4 \cdot 10^5$
Ar ³⁷	β^-	0,09
K ⁴⁰	β^- , K-zahvat, γ	$1,25 \cdot 10^9$
Ca ⁴⁸	β^-	$2 \cdot 10^{16}$
V ⁵⁰	β^-	$4,8 \cdot 10^{14}$
Cr ⁵⁴	β^-	$> 6 \cdot 10^{15}$
Fe ⁵⁸	β^-	$> 3 \cdot 10^{14}$
Ni ⁶⁴	β^-	$> 3 \cdot 10^{15}$
Zn ⁶⁴	β^-	$> 8 \cdot 10^{15}$
Zn ⁷⁰	β^-	$> 10^{15}$
Ge ⁷⁶	β^-	$> 2 \cdot 10^{16}$
Se ⁸²	β^-	$> 10^{17}$
Kr ⁸⁵	β^-	10,3
Rb ⁸⁷	β^-	$6,16 \cdot 10^{10}$
Sr ⁸⁸	β^-	$> 3 \cdot 10^{16}$
Zr ⁹⁶	β^-	$> 5 \cdot 10^{17}$

TABELA 1. Prirodni radioaktivni izotopi elemenata sa $Z \leq 83$

Mo ⁹²	β^-	$> 4 \cdot 10^{18}$
Mo ¹⁰⁰	β^-	$> 3 \cdot 10^{17}$
Cd ¹⁰⁰	β^-	$> 6 \cdot 10^{16}$
Cd ¹¹⁶	β^-	$> 10^{17}$
In ¹¹³	K-zahvat	$> 10^{14}$
I ¹¹⁵	β^-	$6 \cdot 10^{14}$
Sn ¹²⁴	β^-	$2 \cdot 10^{17}$
Te ¹²⁸	K-zahvat	$> 10^{19}$
Te ¹³⁰	β^-	$1,4 \cdot 10^{21}$
Ba ¹³⁸	β^-	$> 10^{15}$
La ¹³⁸	β^- , K-zahvat	$7 \cdot 10^{10}$
Ce ¹⁴²	α	$5 \cdot 10^{15}$
Pr ¹⁴¹	α	$> 2 \cdot 10^{16}$
Nd ¹⁴⁴	α	$5 \cdot 10^{16}$
Nd ¹⁵⁰	β^-	$5 \cdot 10^{10}$
Sm ¹⁴⁷	α	$6,7 \cdot 10^{11}$
Tb ¹⁵⁰	α	$> 5 \cdot 10^{16}$
Dy ¹⁵⁶	α	$> 10^{18}$
Ho ¹⁶⁵	α	$> 6 \cdot 10^{16}$
Tu ¹⁶⁹	α	$> 5 \cdot 10^{16}$
Lu ¹⁷⁵	α	$1 \cdot 10^{17}$
Lu ¹⁷⁶	β^-	$2,4 \cdot 10^{10}$
Ta ¹⁸⁰	β^- , K-zahvat	$2 \cdot 10^{19}$
W ¹⁸⁶	β^-	$> 6 \cdot 10^{15}$
Re ¹⁸⁷	β^-	$4 \cdot 10^{12}$
Os ¹⁸⁷	K-zahvat	$> 10^{15}$
Os ¹⁹²	β^-	$> 10^{14}$
Pt ¹⁹⁰	α	$5,9 \cdot 10^{11}$
Pt ¹⁹²	α	$\sim 10^{15}$
Pt ¹⁹⁸	β^-	10^{15}
Au ¹⁹⁷	α	$> 3 \cdot 10^{16}$
Pb ²⁰⁴	α	$1,4 \cdot 10^{17}$
Bi ²⁰⁹	α	$2,7 \cdot 10^{17}$

TABELA 1. Nastavak

Iz tabele se vidi da je većini lakih i srednjeteških prirodnih radioaktivnih izotopa svojstven β^- -raspad (ponekad dvostruki kao npr. $^{100}_{42}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-, \beta^-} {}^{100}_{44}\text{Ru}$) U ostalim slučajevima dominira K-zahvat i α -raspad, ali po pravilu se svako od tih radioaktivnih jezgara jednostepeno (jednom dezintegracijom) transformiše u stabilno.

Logično je očekivati da u prirodi postoje samo oni radioaktivni izotopi koje se zbog $T_{1/2} >$ starosti Zemlje dosad još nisu raspali. Ipak, pored izotopa koji zadovoljavaju ovaj uslov, prirodno egzistiraju i brojni izotopi sa znatno kraćim $T_{1/2}$. Objasnjenje može biti:

- a) ti izotopi zapravo neprestano nastaju u nuklearnim reakcijama što se dešavaju u prirodi. Ovako se npr. značajno koncentrišu neki laki radioizotopi poput ^3H i ^{14}C interakcijom kosmičkog zračenja sa jezgrima elemenata koji ulaze u sastav Zemljine atmosfere. Ako se veštackim putem ne naruši, koncentracija tih izotopa iako mala, ostaje relativno konstantna. Drugi tip nuklearne reakcije koji obogaćuje skup krakoživućih prirodnih radioizotopa jest spontana fisija urana iz Zemljine kore kojom nastaje više od 200 radioizotopa elemenata sa $30 < Z < 65$, od kojih su najznačajniji ^{90}Sr i ^{137}Cs .
- b) Teži radioaktivni izotopi sa kratkim vremenom poluraspada prisutni su u prirodi jer su članovi nekog radioaktivnog niza. Svi radioaktivni elementi sa rednim brojem od 84 do 92 raspadaju se obrazujući veliki broj produkata raspada. Stoga ti elementi imaju veliki broj izotopa sa veoma različitim periodom poluraspada. Npr. ^{84}Po ima 13 izotopa sa masenim brojem $203 < A < 218$ i sa $10^{-7} \text{s} < T_{1/2} < 103 \text{ god}$. Svaki prirodni radioizotop sa $A > 200$ može se smatrati članom jednog od tri radioaktivna niza (familije) koje započinju ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th . Cetvrti niz započinje ^{237}Np koji se zbog kratkog $T_{1/2} = 2,25 \cdot 10^6 \text{ god}$. raspao i nestao iz Zemljine kore, a veštacki se dobija bombardovanjem urana brzim neutronima.

2.1 RADIOAKTIVNI NIZOVI

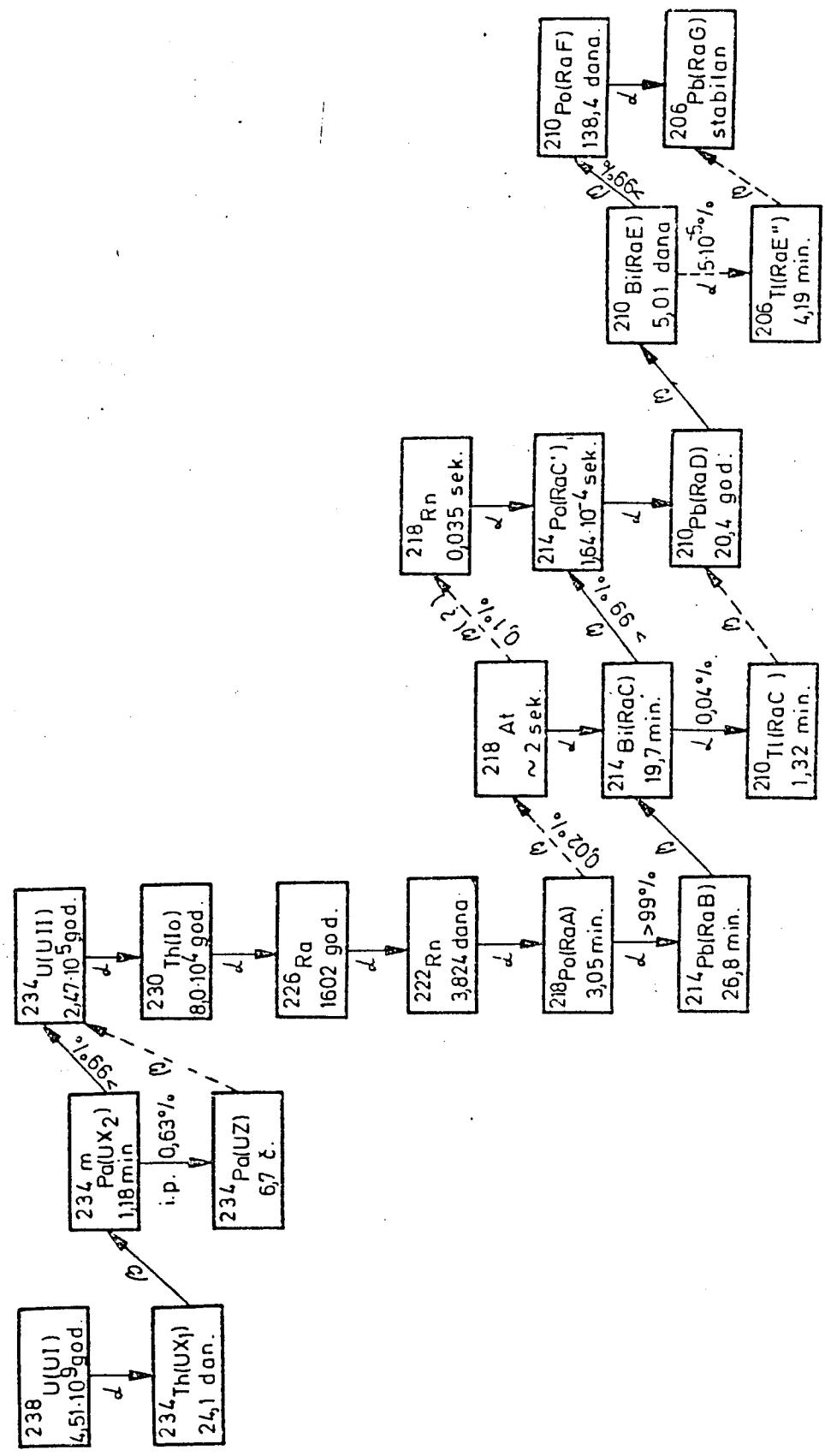
Na slici 1.a,b,c data je šema radioaktivnih transformacija ^{238}U - uran-radijumski niz, ^{235}U - aktinijumski niz i ^{232}Th - torijumski niz.

Kako se pri radioaktivnom raspodu mase menjaju (u skladu sa Soddy-Fajans-ovim pravilom) samo α -emisijom, maseni brojevi svih članova unutar jednog niza razlikuju se uvek za umnožak od 4 jedinice što znači da svi potomci zadržavaju isti tip grade jezgra atoma kao i začetnik niza. Stoga po kriterijumu razlikovanja 4 tipa jezgara (prema broju nukleona koji ulaze u njihov sastav, odnosno šifri masenog broja), razlikuju se i 4 radioaktivne serije, porodice ili niza (Tabela 2.)

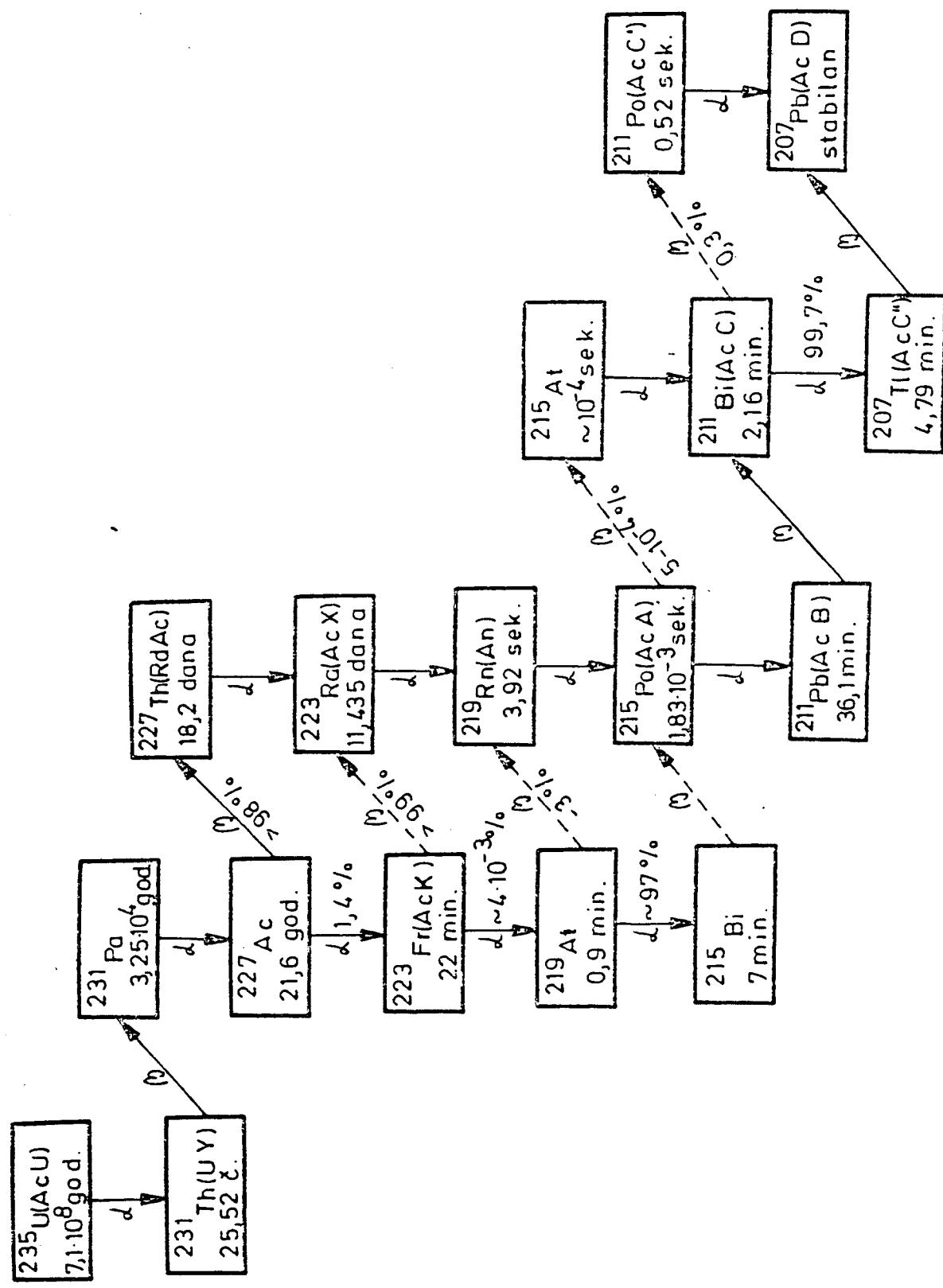
RADIOAKTIVNI NIZ	MASENI BROJ A	PRVI CLAN	$T_{1/2}$ ZACETNIKA NIZA [god.]	KRAJNJI CLAN
TORIJUMOV	$4n$	^{232}Th	$1,4 \cdot 10^{10}$	^{208}Pb
NEPTUNIJUMOV * (VESTACKI)	$4n+1$	^{237}Np	$2,2 \cdot 10^6$	^{209}Bi
URAN-RADIJUMOV	$4n+2$	^{238}U	$4,5 \cdot 10^9$	^{206}Pb
URAN-AKTINIJUMOV	$4n+3$	^{235}U	$7,2 \cdot 10^8$	^{207}Pb

TABELA 2. Radioaktivni nizovi

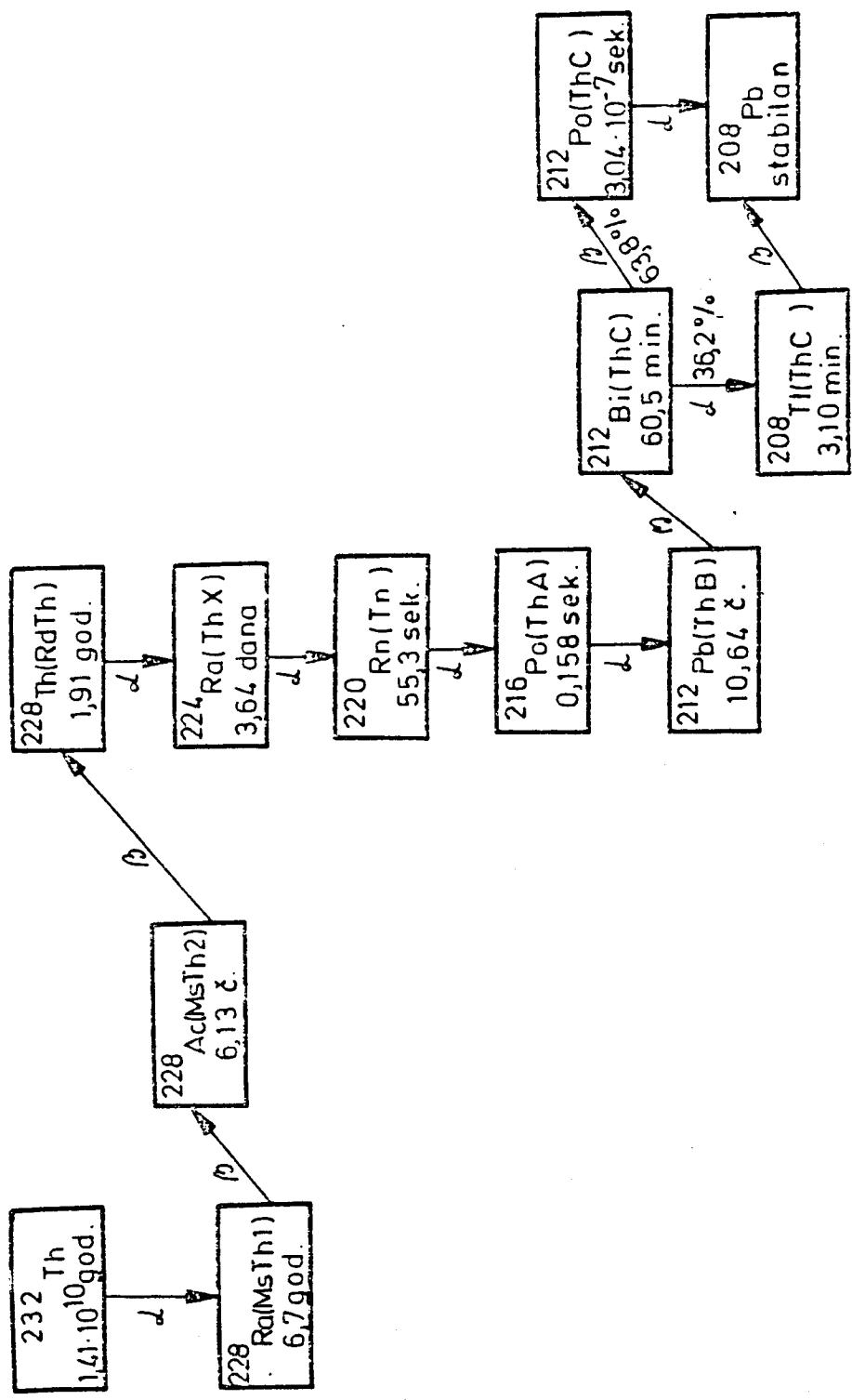
Radioaktivni raspad u sva tri prirodna niza ima mnogo čega zajedničkog. Začetnici (prvi članovi) svakog niza imaju u odnosu na ostale članove tog niza najveći maseni broj i najduže vreme poluraspada. U svim slučajevima, sukcesivnim radioaktivnim raspadom u nizu nastaju sve lakši elementi. U prvoj polovini lanca svake serije preovladuje α -raspad, a u drugoj polovini β -raspad. U sredini lanca svake serije nastaje radioaktivni gas-emancija, izotop inertnog gasa radona (^{222}Rn -radon, ^{220}Rn -toron, ^{219}Rn -aktinon). Iza emanacije u sva tri niza sledi grupa kratkoživućih elemenata koji se raspadaju račvanjem: deo njihovih jezgara raspada se α , a drugi deo β -raspadom.



SLIKA 1.a



SLIKA 1.b



SLIKA 1.c

Neka grananja lanca sa izrazito malim prinosom poput



u uran-radijumovom nizu, iako ucrtana, nemaju praktičnog značaja.

Radioaktivni raspad u nizu konačno prestaje kada se obrazuje stabilni izotop. U svim slučajevima prirodnih nizova to je neki izotop olova.

U sva tri radioaktivna niza α -emiteri su raspoređeni relativno ravnomerno. Tu spadaju prvi članovi (začetnici) svih serija, svi gasoviti produkti (izotopi radona) i svi poslednji radioaktivni produkti raspada niza (izotopi polonijuma). Po sumarnoj α -aktivnosti uran-radijumova i torijumova serija su podudarne. α -aktivnost uran-aktinijumove serije (iako je u prirodnoj smeši urana, ^{235}U zastupljen sa samo 0,71%) čini čak 5% od ukupnog α -zračenja uranovih nizova. Energetski spektri α -čestica koje emituje svaki niz u celini, ne razlikuju se bitno međusobno.

Po sumarnom intenzitetu β -zračenja, nizovi urana i torijuma su slični, a unutar svakog niza β -emiteri su ravnomerno raspoređeni među početnim i krajnjim produktima raspada.

Što se tiče γ -aktivnosti koja će se ovde razmatrati, upadljivo je da u svakom nizu egzistira par glavnih γ -emitera. U torijumovom nizu to je ^{228}Ac i neki njegovi potomci, u uran-radijumovom nizu to su potomci radijuma ^{214}Pb i ^{214}Bi , a u uran-aktinijumovom nizu sam ^{235}U i njegov potomak ^{228}Ra . U torijumovom nizu, γ -emiteri su raspodeljeni relativno ravnomerno duž celog lanca. U uran-aktinijumovom nizu glavni γ -emiteri su prvi, preradonski članovi, ali ovu povoljnost sa stanovišta analize γ -spektra potire ukupna smanjena γ -aktivnost ovog niza zbog niske obilnosti ^{235}U . Važna osobina uran-radijumovog niza je da direktni produkti raspada urana učestvuju samo neznatnim delom u ukupnoj γ -aktivnosti niza, a glavni γ -emiteri su potomci emanacije radijuma-radona. Ovo otežava analizu γ -spektra uranovog niza i nameće potrebu provere postojanja radioaktivne ravnoteže u nizu

2.2 RADIOAKTIVNA RAVNOTEZA

Aktivnost ili brzina raspada $\left(\frac{dN_A}{dt} \right)$ N_A nestabilnih jezgara izotopa A koja se dezintegriraju u stabilna jezgra B odredena je samo brojem u tom trenutku t još neraspadnutih jezgara N_A :

$$-\frac{dN_A}{dt} = \lambda_A N_A \quad (1)$$

Ili, nakon integracije uz uslov da je za $t=0$, $N_A = (N_A)_0$ sledi zakon radioaktivnog raspada:

$$N_A(t) = (N_A)_0 e^{-\lambda_A t} \quad (2)$$

gde je λ_A konstanta radioaktivnog raspada jezgra A; $\lambda_A = \frac{0,693}{(T_{1/2})_A}$.

Ako je i jezgro B, nastalo raspadom jezgra A, takođe radioaktivno, brzina kojom nastaju jezgra B biće $\lambda_B N_A$, a kojom nestaju $\lambda_B N_B$, tj. čisti priraštaj jezgara B u jedinici vremena biće:

$$\frac{dN_B}{dt} = \lambda_A N_A - \lambda_B N_B \quad (3)$$

Zamenom (1) i (2) i integracijom (rešavanjem nehomogene diferencijske jednačine uz početne uslove: $t=0 \rightarrow N_B = (N_B)_0 = 0$) dobija se zakon nakupljanja radioaktivnog jezgra-potomka B u materiji-pretku A:

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (N_A)_0 (e^{-\lambda_A t} - e^{-\lambda_B t}) \quad (4)$$

a) U slučaju kada se polazno jezgro raspada sporije od njegovog produkta tj. kada je ispunjen uslov $\lambda_A < \lambda_B$, jednačina (4) poprima, nakon dovoljno dugog vremena u poređenju sa vremenom poluraspada potomka ($t > 10(T_{1/2})_B$) oblik:

$$N_B(t) = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (N_A)_0 e^{-\lambda_A t} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} N_A(t) \quad (5)$$

$$\text{tj. } \frac{N_B(t)}{N_A(t)} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} \quad (6)$$

Ovaj izraz određuje stanje tzv. ravnoteže pri kojoj odnos količina polaznog jezgra i produkta njegovog raspada teži konstantnoj vrednosti, a broj i jednih i drugih nastavlja da opada sa vremenom i to sa konstantom raspada polaznog jezgra (sl.2b). Ako se nakon nastupanja ravnoteže izvrši hemijsko odvajanje jezgra B iz jezgra A, jezgra B će se dalje raspadati sa svojom konstantom raspada (tačkasta kriva na sl.2b).

b) Ako se polazno jezgro raspada daleko sporije od produkta njegovog raspada ($\lambda_A \ll \lambda_B$), jednačina (4) pri uslovu $t > (T_{1/2})_B$, dobija oblik:

$$\frac{N_B(t)}{N_A(t)} = \frac{\lambda_A}{\lambda_B} = \frac{(T_{1/2})_B}{(T_{1/2})_A} \quad (7)$$

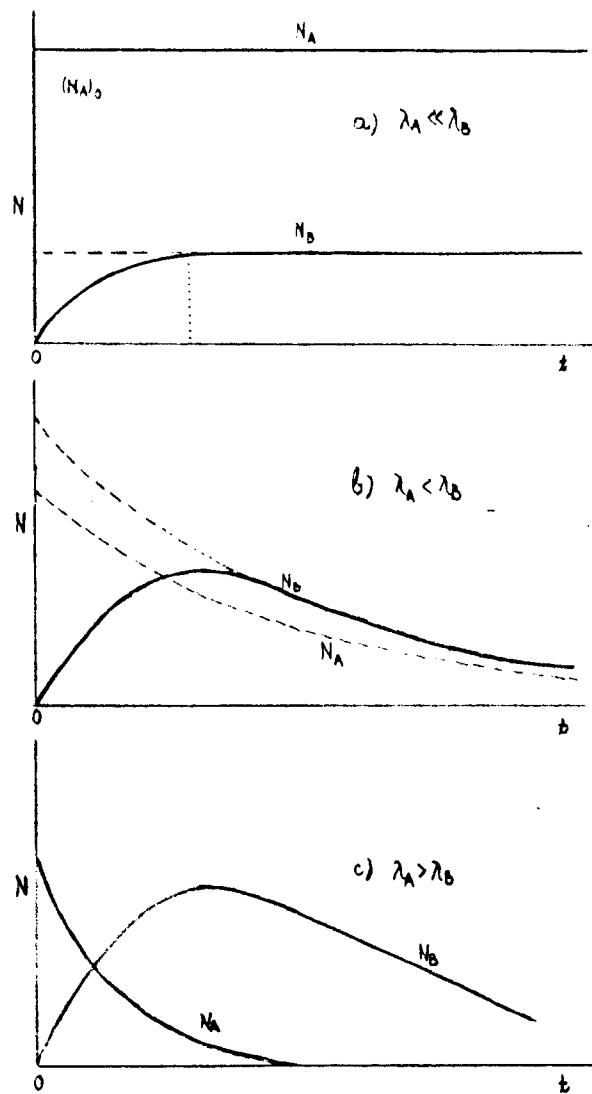
$$\text{ili } \frac{\lambda_A N_B}{\lambda_B N_A} = 1 \quad (8)$$

Ovaj izraz karakteriše stanje stabilne (sekularne) ravnoteže jezgara pri kojoj se broj nastajućih i raspadajućih jezgara izjednačava i broj jezgara potomka više ne menja sa vremenom (zasićenje, sl.2a).

c) Ako se polazno jezgro raspada brže od jezgra potomka, tj. ako je $\lambda_A > \lambda_B$ biće posle dovoljno dugog vremena $e^{-\lambda_A t} \ll e^{-\lambda_B t}$ pa će jednačina (4) poprimiti oblik:

$$N_B = \frac{\lambda_A}{\lambda_B - \lambda_A} (N_A)_0 e^{-\lambda_B t} \quad (9)$$

U ovom slučaju ne dolazi ni do kakve ravnoteže između polaznog i jezgra potomka koje nastavlja da se raspada sa sopstvenom konstantom raspada, sl.2c.



SLIKA 2. Radioaktivna ravnoteža

U slučaju tri ili više radioaktivna jezgra A, B, C... koja su medusobno genetski vezana i imaju $\lambda_A \ll \lambda_B < \lambda_C < \dots$, nastaje po isteku dovoljno dugog vremena, ravnoteža kako za jezgro B, tako i za sva naredna. U tom stanju zasićenja, aktivnost polaznog dugoživućeg jezgra jednaka je aktivnosti svakog od, sukcesivnim raspadom, dobijenih potomaka, a relativne količine pojedinih produkata obrnuto su srazmerne njihovim konstantama raspada.

Sada se nameće pitanje - koje je to dovoljno dugo vreme navedeno kao uslov za nastupanje radioaktivne ravnoteže? To se vreme (t_{ravn}) lako nalazi iz

- 1) uslova ravnoteže $-\lambda_A N_A(t) = \lambda_B N_B(t)$ ili
- 2) nalaženjem maksimuma funkcije $N_B(t)$ iz jednačine 4

$$tj: \frac{dN_B(t)}{dt} = 0$$

što u oba slučaja daje isti izraz:

$$t_{ravn} = \frac{1}{\lambda_B - \lambda_A} \ln \frac{\lambda_B}{\lambda_A} \quad (10)$$

U skladu sa ovom jednačinom i eksperimentalnim iskustvom nađeno je da mora biti bar: $t_{ravn} = 10(T_{1/2})_B$.

U tabeli 3. navedena su vremena poluraspada svih članova (po redu nastajanja) za sva tri prirodna radioaktivna niza. Sudeći prema njima, radioaktivne serije mogu poslužiti kao klasični primer stabilne ravnoteže. Npr. ravnoteža između ^{238}U ($T_{1/2} = 4,49 \cdot 10^9$ god) i njegovog potomka ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1540$ god) nastupila bi nakon $t > 10 \cdot 1540$ god (≈ 16000 god) i tada bi na svaki gram urana dolazio $3,7 \cdot 10^{-4}$ g radijuma. Stvarno, ova ravnoteža se uspostavlja samo u drevnim dobro očuvanim mineralima, a kao i u drugim slučajevima može iz raznoraznih razloga biti poremećena.

Utvrđivanje postojanja stabilne radioaktivne ravnoteže u radioaktivnim nizovima ima veliki značaj, jer ravnoteža omogućava da se sudi o sadržaju jednog člana niza na osnovu rezultata merenja sadržaja nekog drugog člana tog niza.

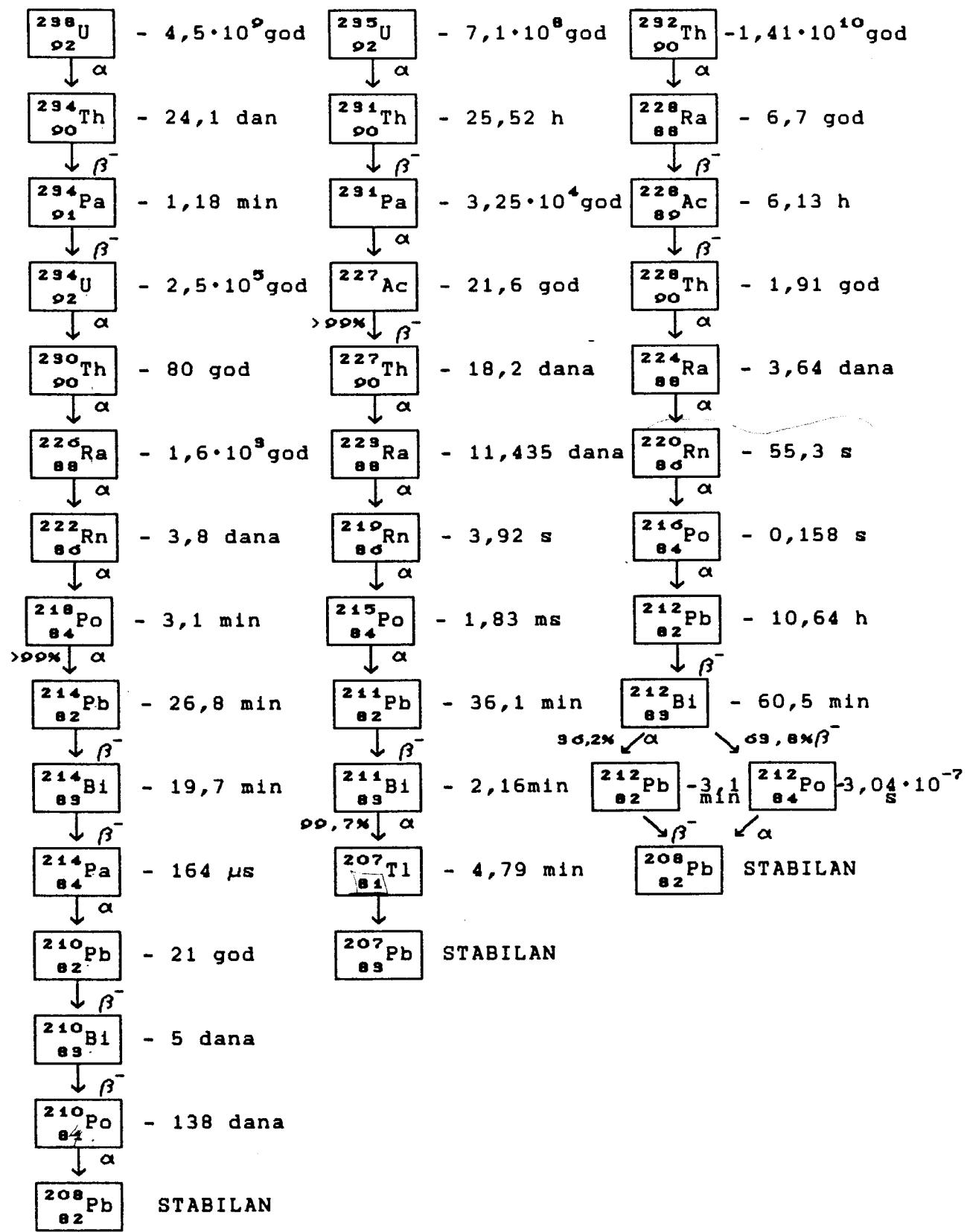


TABELA 3. Vremena poluraspada $T_{1/2}$ članova tri prirodna radioaktivna niza

3 URAN I TORIJUM

3.1 FIZICKO-HEMIJSKA SVOJSTVA URANA I TORIJUMA

Sadržaj i raspodela radioaktivnih elemenata u Zemljinoj kori tokom istorijskih geoloških procesa i u savremenim uslovima, određeni su njihovim radioaktivnim i fizičko-hemijskim svojstvima.

Uticaj radioaktivnih svojstava ogleda se u činjenici da od sveukupnog broja radioaktivnih elemenata, najrasprostranjeniji su oni "najdugoživući": ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K , ^{226}Ra , ^{87}Rb ... Dakle, odlučujući parametar radioaktivnih svojstava jest $T_{1/2}$.

Neka fizičko-hemijska svojstva radioaktivnih elemenata mogla su presudno uticati na način njihovog inkorporiranja u geološke slojeve u vreme njihovog formiranja. Važna svojstva su npr: atomska masa, redni broj, gustina, valentnost, hemijska aktivnost, rastvorljivost njihovih jedinjenja itd., a naročito: veličina atomskih radijusa, polarizacija jona, struktura i osobenost kristalne rešetke minerala i dr. Tako se na osnovu vrednosti energije kristalne rešetke može suditi o stabilnosti jedinjenja nekog radioaktivnog elementa, a na osnovu veličine atomskog (jonskog) radijusa o mogućem izomorfizmu sa drugim elementima. Utvrđeno je npr. da U^{4+} , Th^{4+} i Ca^{2+} imaju bliske jonske radijuse i slične polarizabilnosti, pa to objašnjava zašto se oni često izomorfno zamenjuju u mineralima.

Uran je, sa rednim brojem 92, najteži prirodni hemijski element. U prirodi se javlja kao smeša tri izotopa:

IZOTOP	$T_{1/2}$	OBILNOST [%]
^{238}U	$4,49 \cdot 10^9$	99,28
^{235}U	$7,13 \cdot 10^8$	0,71
^{234}U	$2,48 \cdot 10^5$	0,005

Relativna atomska masa prirodne smeše uranovih izotopa je 237,97, a gustina metalnog urana $\rho = 18,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Atom urana karakteriše se velikim nanelektrisanjem jezgra i složenim stanjem elektronskih oblaka.

Osnovna osobenost urana je njegova velika hemijska aktivnost. On lako reaguje sa kiseonikom obrazujući okside (UO_2 , U_3O_8 i UO_3), ugljenikom, azotom, halogenima, sumporom i organskim jedinjenjima. Najčešće reaguje kao četverovalentan U^{4+} i šestovalentan U^{6+} . Zbog visoke valentnosti i velikog jonskog radijusa, U^{6+} pokazuje amforteran karakter: u alkalnoj sredini obrazuje anjone uranata (UO_4)²⁻ i diuranata (U_2O_7)²⁻ dajući soli, slabo rastvorne u vodi; u kiseloj i neutralnoj sredini ulazi u sastav kompleksnog jona uranila (UO_2)²⁺ dajući stabilne, u vodi dobro rastvorljive soli, dvojne soli i kompleksna jedinjenja. Ova jedinjenja šestovalentnog urana na bazi uranil-jona, najrasprostranjenija su u prirodi i svojom lakom rastvorljivošću omogućavaju veliku migracionu sposobnost urana i njegovo prisustvo u morima, okeanima, jezerima i rekama. Jedinjenja četvorovalentnog urana su pak, po pravilu nerastvorljiva. Stoga do taloženja urana dolazi ili

- a) promenom pH sredine kada se iz soli uranila obrazuju nerastvorni diuranati ili
- b) redukcijom U^{6+} do U^{4+} .

Torijum je element IV grupe periodnog sistema, rednog broja 90, relativne atomske mase 232,04 i gustine $11,5 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Ne interesujući se, kao ni kod urana, za svojstva torijuma kao metala, nego za ona vezana sa njegovom radioaktivnošću može se istaći:

- po veličini jonskog radijusa ($r=0,11\text{nm}$) i još nekim parametrima i hemijskom ponašanju uopšte, torijum je sličan četvorovalentnom uranu;
- za razliku od urana koji se javlja u mnoštvu valentnih stanja, torijum je uvek četvorovalentan. Stoga je geohemijsko ponašanje torijuma mnogo prostije od urana: Th^{4+} sjedinjući se sa drugim jonima daje samo jedan anjon ($\text{ThO})^{4-}$;
- u prirodnim uslovima torijum se najčešće javlja u vidu oksida, silikata i fosfata složenog sastava. Opet za razliku od urana, osnovna osobina prirodnih jedinjenja torijuma je njihova slaba rastvorljivost.

3.2. GEOLOSKA RASPROSTRANJENOST URANA I TORIJUMA

Najvažnije karakteristike raspodele urana i torijuma kao i drugih radioaktivnih elemenata u Zemljinoj kori su njihova rasejanost tj. nekoncentriranost u specifičnim mineralima i neravnomernost njihovog sadržaja u, po poreklu, istotipnim slojevima, a pogotovo po zasebnim geosferama. Prvo objašnjava zašto se uran i torijum smatraju redim elementom od npr. olova koji ima sličan klark (srednji sadržaj u Zemljinoj kori), ali se javlja u koncentrovanim nalazištima. Tabela 4. daje položaj hemijskih elemenata u odnosu na dekadnu skalu koncentracija elemenata u Zemljinoj kori. Iako je mesto U i Th u prvoj polovini te Tabele, njihova eksploatacija je, zbog nehomogene distribucije, često neekonomična.

DEKADA	KONCENTRACIJA [%]	ELEMENTI
I	>10	O, Si
II	1-10	Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, H
III	10^{-1} -0	Ti, Mn
IV	10^{-2} - 10^{-1}	C, Rb, F, Ba, Cl, P, Sr, S, Cr, Zr
V	10^{-3} - 10^{-2}	Li, N, Y, Nb, Ce, Co, La, Th, V, Ni, Nd, Pb, Zn, Ga, B, Cu
VI	10^{-4} - 10^{-3}	U, Dy, Gd, Be, Sm, Er, Sn, Sc, W, Cs, Mo, Br, Ta, As, Pr, Hf, Ar, Eu, Ho, Tb, Ge
VII	10^{-5} - 10^{-4}	Lu, Yb, Sb, Ta, In, Bi, Tm, Tl, I, Cd
VIII	10^{-6} - 10^{-5}	Se, Pd, Pt, Ku, Os, Po, Hg, Rh, Ir, Ag, He
IX	10^{-7} - 10^{-6}	Ne, Au, Te
X	10^{-8} - 10^{-7}	Kr, Re
XI	10^{-9} - 10^{-8}	Xe
XII	10^{-10} - 10^{-9}	Ra
XIII	10^{-11} - 10^{-10}	Pa

TABELA 4. Prosečna koncentracija elemenata u Zemljinoj kori

✓

Uran i torijum se najčešće javljaju u vidu sorbenata na površini nekih kristala i u vidu izomorfnih primesa u kristalnim rešetkama neuranskih (netorijumske) minerala, ali se njihovo industrijsko dobijanje vrši uglavnom iz nalazišta ovih elemenata u formi samostalnih minerala.

Poznato je oko 160 minerala u čiji sastav u većoj količini ulazi uran i oko 100 koje sadrže torijum. Zapravo, više od 30% od ovog ukupnog broja minerala nisu sopstveni uranski ni torijumske minerali koji uran i torijum sadrže samo kao primese.

Primarni minerali urana su njegovi oksidi i složeni bezvodni oksidi koji sadrže izomorfne primeće titana, gvožđa i torijuma (uranit, uranove smole).

Sekundarni minerali urana su sulfati, karbonati, fosfati, arsenati, vanadati, molibdati, silikati uranila i hidroksidi urana (karnotit, kofinit, autunit).

Minerali koji samo sadrže uran po sastavu su organska jedinjenja, složeni oksidi titana, niobijuma, torijuma i retkih zemalja, fosfati i silikati.

Torijumovi minerali i minerali koji sadrže torijum su oksidi i silikati (torit), a takođe i složeni oksidi i fosfati titana, talijuma i retkih zemalja (monaziti).

Svi torijumovi minerali u većoj ili manjoj meri sadrže i uran, pa se mogu smatrati torijum - uranski ili oni koji sadrže i uran i torijum istovremeno.

Osim minerala, od industrijskog interesa mogu biti i koncentracije urana i torijuma u nalazištima uglja (lignite, asfaltiti), nafte i fosfatne rudače, nastale kao rezultat adsorbcije urana na organskim materijalima i fosforitima, a takođe i zlatonosni konglomerati koji sadrže pirit F_2S_2 i karnotitni peščanici. Nadeno je da sadržaj urana u ugljenim ležištima varira od 10^{-6} do 0,33% [16].

Osim u litosferi, uran i torijum su prisutni i u hidro- i atmosferi i u svim živim organizmima. Glavno izvoriste urana je npr. okean u kome se nalazi 98% ukupnog rastvorenog urana u hidrosferi. Površinske i podzemne vode bile su kroz geološku istoriju, a i danas su, glavni transporteri urana koji usmeravaju njegovu migraciju. Sadržaj urana u podzemnim vodama značajno varira

($5 \cdot 10^{-8}$ - $2,7 \cdot 10^{-9}$ g/l) [16] što je uslovljeno raznim faktorima. Jedan od njih je karakter soli i gasova sadržecih u vodi. Naime, kiseone vode i vode bogate kiseonikom prevodice nerastvorni U^{4+} u rastvorni U^{6+} i time povećavati migracionu sposobnost urana, ali i njegovu koncentraciju u toj vodi. Obrnuto, metan rastvoren u vodi uz prisustvo SO_4^{2-} jona ili samo odsustvo kiseonika izazvaće redukciju U^{6+} do U^{4+} jona čija su jedinjenja slabo rastvorna i lako se hidrolizuju. Na česticama gline i organskih koloida ta uranova jedinjenja će se adsorbovati, u fosfatima izomorfno zameniti kalcijum, a u prisustvu hidrata Fe, Al, Mn i dr. istaložiti. Sve ovo ima za posledicu odstranjivanje urana iz vodenih tokova, odnosno smanjenje sadržaja urana u njima.

Međutim, pri datim uslovima, neki od potomaka urana u radioaktivnom nizu, može se ponašati drugačije. Radijum npr., kao glavni produkt raspada uranovog niza gradi sa anjonima Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- u vodi lako rastvorljive, a sa anjonima F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} i PO_4^{3-} teško rastvorljive soli. Ako u konkretnom slučaju egzistiraju velike razlike u rastvorljivosti formiranih uranovih i radijumovih jedinjenja, odnosno bitno je različita sposobnost prelaska urana i radijuma iz rastvora, može doći do ozbiljnog narušavanja radioaktivne ravnoteže među njima. Ovo je primer da fizičko-hemiska svojstva radioaktivnih elemenata treba posmatrati i u funkciji uticaja na radiaktivnu ravnotežu.

Uran je naden i u živim organizmima pa se stoga smatra i bioelementom. Ispitivanja su pokazala da je nakupljanje urana različito po organima i varira od 10^{-9} do 10^{-7} g/g[16]. Ovo uranu daje dodatni značaj sa aspekta zdravstvene zaštite i zaštite čovekove sredine.

Zaključno, razmatrajući rasprostranjenost radioaktivnih elemenata u prirodi može se reći:

Koncentracija prirodnih radioaktivnih elemenata u Zemljinoj kori je veoma mala. Najrasprostranjeniji među njima su uran i torijum koji čine $2,6 \cdot 10^{-4}$ i $1,3 \cdot 10^{-9}\%$ [17] masenog sadržaja Zemlje, respektivno. Raspodela urana i torijuma u geosferi je difuzna, tj. ne postoji specifična ležišta ruda ovih (ni drugih) radioaktivnih elemenata.

3.3. DEJSTVO URANA I TORIJUMA NA ORGANIZAM COVEKA

Uran i torijum, kao teški, prirodni radioaktivni elementi, predstavljaju opasnost za čoveka ako je u prilici da živi pored, ili radi sa njihovim povećanim koncentracijama, a pogotovo ako je s njima u direktnom kontaktu ili ih na neki način (udisanjem ili lancem ishrane) unosi u organizam. Mesta gde se koncentrišu uran i torijum nisu samo njihova prirodna nalazišta ili mesta izdvajanja iz rudače i mesta do kojih (nošena vетром i padavinama) odatle stiže rudna prašina. To su, zahvaljujući zahtevima savremenog života, i deponije šljake i taloga iz flotacija, popeo ugljena (npr. uz termoelektrane), ali i neki gradevinski materijali i poljoprivredno zemljište zbog dugogodišnje intenzivne primene fosfatnih dubriva, pa samim tim i biljke na tom zemljištu uzgojene.

Delovanje zračenja na materiju pripisuje se apsorbovanoj energiji. Iznos energije bilo kog zračenja predat jedinici mase bilo koje materije označava se kao *doza zračenja D*[Grey, Gy]. Ista doza izazvana različitim zračenjem, proizvodi različite posledice na živoj materiji, pa se za karakterizaciju tog efekta uvodi *biološka doza zračenja* ili *dozni ekvivalent*. Biološka doza [sievert, Sv] dobija se množenjem doze zračenja D sa relativnom biološkom efikasnosti f čije približne vrednosti daje Tabela 5.

VRSTA ZRACENJA	f
γ -zraci, elektroni i pozitroni	1
termalni neutroni	4
protoni do 10 MeV	10
α -čestice do 10 MeV	10
brzi neutroni	10
teške čestice	20

TABELA 5. Relativna biološka efikasnost za razne vrste zračenja

Prosečne vrednosti doznih ekvivalenta [μSv] primljenih u godini dana usled prirodnog zračenja daje Tabela 6. [18]

	OD VANJSKOG ZRACENJA	OD UNUTRASNJEG ZRACENJA	UKUPNO
KOSMICKE ZRAKE	260	15	275
^{40}K	120	180	300
LANAC ^{238}U , ^{234}U		10	
RASPADA ^{230}Th		7	
^{238}U ^{226}Ra		7	
	^{222}Rn	850	1094
	^{210}Pb	130	
LANAC ^{232}Th		3	
RASPADA ^{228}Ra	140	13	326
^{232}Th ^{210}Rn		170	
UKUPNO		1400	2000

TABELA 6. Prosečni godišnji dozni ekvivalenti prirodnog zračenja

No već boravkom u neprovjetrenim zatvorenim prostorijama, prima se za 38% povećana doza prirodnog zračenja.

Kako se vidi, opasnost za čoveka od urana i torijuma je multiplicirana radioaktivnim dejstvom produkata njihovog raspada, posebno radijuma i radona.

Stetno dejstvo se izaziva na više načina:

- udisanjem radioaktivnih aerosola iz vazduha
- konzumiranjem (uranom i torijumom) kontaminirane hrane
- preko radioaktivnog gasa radona - emanacije urana i torijuma koji se nakuplja u zatvorenim (slabo provetravanim) prostorijama, a kao posledica primesa urana u građevinskim materijalima
- preko spoljašnjeg γ i β -zračenja.

Mogućnost spoljašnjeg γ -zračenja od materijala koja sadrže uran u većim količinama ($\text{bar} > 1\%$) uslovljena je postojanjem intenzivnijih γ -emitera među produktima njegovog raspada. Glavnina

γ -zračenja uranovog niza (91,5-96,8%) [17] pripada radijumu i njegovim potomcima, a samo 2-6,5% od ukupnog γ -zračenja niza otpada na sam uran i njegove direktnе potomke.

U rudama torijuma pak, torijum i njegovi potomci do emanacije daju 38,5%, a potomci torona 61,5% ukupnog γ -zračenja niza. Intenzitet γ -zračenja urana i torijuma, a time i mogućnost ozračavanja ljudi uslovljena je dakle, ne samo njihovim direktnim sadržajem, nego i sadržajem njihovih potomaka (Ra) odnosno stepenom i smerom pomerenosti radioaktivne ravnoteže.

Spoljašnje β -zračenje urana i torijuma postaje opasno samo u direktnom kontaktu sa izvorom i eliminiše se već nošenjem zaštitnih rukavica i naočara. U odsustvu ravnoteže urana kao prvog člana niza i njegovih potomaka, α -zračenje postaje dominantnije u odnosu na β .

Uran i torijum, a i njihovi potomci radijum i radon značajni su α -emiteri, ali u tom smislu, (obzirom na kratak domet α -čestica) štetno radijaciono dejstvo ispoljavaju tek unešeni u čovečiji organizam. α -čestice, prodirući kroz tkivo, izazivaju gotovo trenutno (za 10^{-11} s) ionizaciju atoma, a zatim formiranjem slobodnih radikala [12] prouzrokuju promene u molekulima koji su biološki važni za funkciju ćelije.

Pored štetnog radijacionog dejstva, uran unešen u organizam, izaziva i specifičan intoksinacioni efekat. Karakter intoksinacije zavisi a) od načina na koji je do nje došlo: dodirom, inhalacijom ili peroralno i b) od vrste uranovog jedinjenja koja ju je izazvala: lakorastvorno (U^{6+}) pa time i kroz organizam lakotransportabilno ili malorastvorno (U^{4+}) jedinjenje.

Klinička slika trovanja je međutim ista i kod trovanja sa lako i sa teškorastvornim solima urana, i u akutnoj i u hroničnoj formi. Razlikuje se samo po vremenu pojave simptoma, a prvi simptomi su: žed, povraćanje, malakslost, porast temperature, ubrzani puls. Lakorastvorni uran ubrzo izaziva promene na bubrežima, a potom se, poput drugih teških metala i svog potomka Ra, deponuje u kostima, gde radijacionim dejstvom na koštanu srž uslovjava specifične biohemijske promene krvi. Patomorfološka ispitivanja mogu pokazati i izmene na plućima (u slučaju intoksinacije inhalacijom), limfnim ćvorovima, slezini i dr.

Teškorastvorna uranova jedinjenja imaju manju toksičnost ako su unešena u probavni trakt jer se odatle brzo eliminišu, no predstavljaju veliku opasnost pri inhalacionom unošenju jer se dugo-trajno inkorporiraju u plućima. U tom slučaju karakter intoksicacije poprima karakter dejstva ionizujućeg zračenja (smanjenje broja leukocita, morfološke izmene krvi, izmene nervnog sistema). Na to treba dodati dopunsko radioaktivno dejstvo uranovih potomaka (Ra, Rn), plus toksični efekat urana kao teškog metala.

Iz izloženog razmatranja problema urana i torijuma sa medicinsko - zdravstvenog i ekološkog aspekta, a uz zaključnu napomenu da nema doze zračenja koja se može smatrati bezopasnom, postaje jasno koliko je značajno znati utvrditi prisustvo ovih radionuklida i u najmanjim koncentracijama.

4. LABORATORIJSKE METODE ODREĐIVANJA KONCENTRACIJE URANA I TORIJUMA

Za određivanje koncentracije urana i torijuma, kao i drugih radioaktivnih elemenata, mogu se, u načelu primeniti dve klase laboratorijskih metoda analize: 1) klasične hemijske i 2) one zasnovane na merenju njihovog zračenja. Opremljenjujući faktori za izbor metode mogu biti: opremljenost laboratorije, zahtevana brzina analize, broj uzoraka koje treba analizirati, raspoloživa masa uzorka itd. Za određivanje sadržaja urana u prirodnim uzorcima, gde može biti reč o veoma malim koncentracijama, najselektivniji je kriterijum za izbor analitičke metode visoka osjetljivost, preciznost i tačnost.

Osetljivost hemijskih analiza dovoljna je za određivanje urana i torijuma, ali je mala za određivanje produkata njihovog raspada. Hemijske analize se odlikuju i visokom tačnošću, ali su zamorne, skupe i dugotrajne. Stoga se, za određivanje masenog sadržaja urana i torijuma primenjuju retko i to uglavnom kao kontrolni metod i pri izradi etalona neophodnih za radiometrijske analize.

Radiometrijskim i radiohemiskim metodama analize određuju se sadržaji radioaktivnih elemenata na osnovu njihovog zračenja. Za razliku od radiometrijskog metoda gde se uzorak meri bez ikakve prethodne pripreme (osim sitnjenja ili vaganja), u radiohemiskom metodu, uzorak se, pre merenja radioaktivnosti, podvrgava specifičnoj hemijskoj obradi u cilju povećanja koncentracije merenog elementa, odnosno njegovog separiranja od smetajućih sastojaka. Radiohemiska analiza je dakle kombinacija radiometrijskog metoda i hemijske obrade uzorka. Ona se najčešće koristi za određivanje produkata raspada urana i torijuma. Ova metoda omogućuje merenje radioaktivnosti jednog elementa bez smetnji od radioaktivnosti drugih, originalno sadržanih u uzorku, što povećava osjetljivost i tačnost koja može dostići, pa i preći tačnost klasične hemijske analize.

Ipak, kao operativni metod kvantitativne analize urana i

torijuma naročito u geološke, geochemijske i ekološke svrhe, najšire se primenjuju radiometrijske metode jer su, bez obzira na zamerke u vezi sa tačnošću, 4-5 puta jeftinije i 5-6 puta brže od odgovarajućih hemijskih.

Radiometrijske laboratorijske metode klasificuju se:

- a) po načinu registracije zračenja na: 1) *integralne*, gde se registruje ukupna struja izazvana upadnim zračenjem i 2) *diferencijalne* u kojima se registruju strujni impulsi nastali pojedinačnim interakcijama zračenja sa materijalom detektora a koje mogu biti - *brojačke* i *spektrometrijske* (kada je izlazni impuls srazmeran energiji upadnog zračenja);
- b) po kriterijumu tipa zračenja na: α -, β - i γ - metoda.

U najprostijem slučaju određivanja sadržaja elemenata jednog radioaktivnog niza u uzorku sa nenarušenom radioaktivnom ravnotežom, zadatak se jednoznačno rešava registracijom bilo kojeg tipa zračenja. Ako je radioaktivna ravnoteža u uzorku narušena, ili je potrebno odrediti sadržaj elemenata više radioaktivnih nizova istovremeno prisutnih u uzorku, zadatak se može rešiti samo primenom kompleksa radiometrijskih metoda npr. β - i γ -metoda ili primenom γ -spektrometrijskog metoda odnosno nekom složenijom radiohemiskom metodom. Određivanje koncentracije bilo kog elementa na bazi njegovog svojstva radioaktivnosti, bez obzira na odabranu varijantu merenja, najtačnije se izvodi korištenjem relativne metode. To znači da se očitavanja sa detektora zbog uticaja mnogo-brojnih teško uračunljivih i teško kontrolisucih faktora na proces merenja, ne koriste direktno za proračun koncentracije, nego se uporeduju sa odgovarajućim pokazivanjem detektora pri merenju etalonskog uzorka. Ako tačno poznata koncentracija ispitivanog elementa u etalonu (standardu) iznosi c_s , odnos pokazivanja detektora pri merenju uzorka J_u i standarda J_s mora, pri strogo identičnim uslovima merenja, biti srazmeran odnosu koncentracija uzorka c_u i standarda c_s :

$$\frac{J_u}{J_s} = \frac{c_u}{c_s}$$

Odatle se za koncentraciju traženog elementa npr. U ili Th u uzorku nalazi:

$$c_u = \frac{J_u}{J_s} \cdot c_s$$

U slučaju nenarušene ravnoteže uran- i torijumovog niza, ova bi koncentracija, izražena u jedinicama aktivnosti bila ista za sve članove jednog niza.

Pouzdanost relativne metode uslovljena je izborom dobrog standarda, a preciznost i tačnost određivanja U i Th u uzorku limitirana je preciznošću i tačnošću određivanja tih elemenata u standardu.

Zbog svojih specifičnih karakteristika i značaja, uran i torijum spadaju među najintenzivnije proučavane elemente poslednje dve decenije. Razvijene su mnogobrojne raznolike analitičke tehnike koje bar parcijalno zadovoljavaju postavljene zahteve. Jedna od u praksi često primenjivanih, gotovo tradicionalnih metoda je:

α-spektrometrija

Kako su glavni α-emiteri u ^{238}U -nizu izotopi:

IZOTOP	E_α [MeV]	$T_{1/2}$ [god]
^{238}U	4,147	$4,51 \cdot 10^9$
	4,195	
^{234}U	4,722	$2,47 \cdot 10^5$
	4,773	
^{230}Th	4,617	$8,0 \cdot 10^4$
	4,684	
^{226}Ra	4,598	$1,6 \cdot 10^9$

a u ^{232}Th -nizu, izotopi:

IZOTOP	E_α [MeV]	$T_{1/2}$
^{232}Th	3,91	$1,41 \cdot 10^{10}$ god
	3,92	
^{228}Th	5,34	1,91 god
	5,42	
^{224}Ra	5,45	3,64 dana
	5,68	

oni se mogu detektovati na osnovu karakteristične energije emitovanih α -čestica primenom detektora visoke rezolucije - obično površinsko - barijernog poluprovodničkog detektora. Međutim, zbog malog dometa α -zraka, ova metoda zahteva složenu analitičku proceduru pripreme - koncentrisanja i purifikacije uzorka. Ona obično podrazumeva razaranje uzorka (koncentrovanom azotnom ili perhlornom kiselinom za biljne materijale odnosno pirosulfatnu fuziju za zemljište), separaciju urana i torijuma precipitacijom sa BaSO_4 , precišćavanje od interferirajućih elemenata tečno - tečnom ekstrakcijom [7], [9] ili na jonoizmenjivačkim smolama [3] i elektrodepoziciju separiranih elemenata.

Daje reproducibilne rezultate u okviru greške 5-10% [3], a postignuta je osetljivost od 0,19 - 0,56 mBq po uzorku.

Rendgentska fluorescentna analiza [19]

K-linije x-fluorescentnog zračenja urana i torijuma mogu se pobuditi pomoću pogodnih radioaktivnih izvora i spektralno razložiti na Si(Li) ili Ge(Li) detektoru. Ovom nedestruktivnom metodom je određivan pikogramski sadržaj urana i torijuma u uzorcima stena (granit, andezit) sa granicom detektabilnosti 1,2 ppm za uran i 1,5 ppm za torijum i preciznošću ispod 10%.

U upotrebi je i nekoliko vrlo osetljivih analitičkih tehnika za analizu trace-level urana i torijuma u uzorku:

- masena spektrometrija
- neutronima indukovani track-counting
- fluorimetrija i tečnim laserom indukovana fluorescencija (spektrometrijske metode)
- i radiohemijska neutronска aktivaciona analiza (NAA)

Ove metode su se pokazale izuzetno pogodnim za određivanje čak nanogramske i pikogramske količine urana i torijuma u biološkim materijalima (kostima, krvi, mekom tkivu) [20] [26].

Masena spektrometrija izotopnog razblaženja

Hemijski postupak pripreme uzorka za ovu visokoosetljivu metodu je složen i sastoji se u rastvaranju uzorka u HNO_3 , izotopnom razblaženju veštacki dobijenim ^{233}U (odmerena količina za proveru

recovery) i separiranju urana pomoću visokoprinosne anjono - izmenjivačke hromatografije. Primenom termalno - ionizacionog masenog detektora sa ionizacionom efikasnošću od 0,2% i ion - counting detektora, tako su odredivani ultratragovi urana kao biotoksina u raznim biološkim matricama [20]. Postignuta je gotovo femtogramska osetljivost (0,01 pg) sa preciznošću boljom od 0,5% i utvrđeno je da je, na tom nivou koncentracije, glavni ograničavajući faktor - čistoća blanko probe.

Neutronima indukovana fisija i track-counting [20], [21]

Odredivanje U i Th može se vršiti primenom (n,f) reakcije i registrovanjem nastalih radiaktivnih fragmenata fisije izazvane apsorpcijom neutrona. U i Th se zasebno mogu odrediti zahvaljujući različitom pragu reakcije fisije (delenja): $E_{\text{prag}} = 0$ za ^{235}U i $E_{\text{prag}} = 1,3 \text{ MeV}$ za ^{232}Th . Pošto je domet fragmenata mali, analizirani uzorak se stavlja u ionizacionu komoru i odreduju promene ionizacione struje pri unošenju komore u polje neutrona. Pri upotrebi reaktora i pri dužini merenja od oko 1-1,5h može se postići osetljivost analize od $3 \cdot 10^{-4}\%$ za U i $6 \cdot 10^{-3}\%$ za Th. Osetljivost analize se može povećati ako se broj akata delenja odreduje po tragovima (perturbacijama) koje ostavljaju kroz materiju fisioni fragmenti. Posle hemijske obrade materije tragovi se mogu posmatrati pod mikroskopom. U nekim mineralima, uran se odreduje po tragovima u samom mineralu, a u drugim slučajevima koriste se materije - detektori koje praktično ne sadrže uran a koje se pri ozračavanju neutronima stavljuju u kontakt sa ravnom površinom ispitivane materije i u koje fisioni fragmenti prodiru obrazujući tragove.

Fluorofotometrija [23],[24],[25]

Ovo je jedna od najstarijih metoda odredivanja urana (datira od 1935.god) i predstavlja bazu na kojoj su se razvile savremene spektrometrijske metode detekcije. Metod je zasnovan na činjenici da tragovi urana sjedinjeni sa NaF daju intenzivnu žuto-zelenu fluorescenciju.

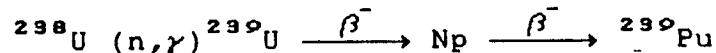
Procedura je sledeća: uzorak se rastvori u HNO_3 , otpipetira oko 0,1 ml i upari do suva, doda NaF i rastopi u posebnoj peći;

ohladeno ozrači $365 \mu\text{m}$ Hg-lampom i nastala fluorescencija registruje fotoelektričnim fluorofotometrom. Bez hemijskog separiranja postiže se osetljivost oko 10^{-10} g U sa preciznošću boljom od 10%.

Radiohemijska neutronска aktivaciona analiza

(NAA) [26], [27], [28]

Metod se zasniva na reakciji zahvata neutrona:



Ovaj sukcesivni β -raspad pruža dve mogućnosti za izvođenje NAA (neutronsko aktivacione analize) urana: γ -spektrometrijsko merenje aktivnosti

- 1) kratkoživućeg izotopa ^{239}U ($T_{1/2} = 23,5 \text{ min}$) ili
- 2) njegovog dugoživućeg potomka ^{239}Np ($T_{1/2} = 56,5 \text{ h}$).

Međutim, neutronskim ozračavanjem prirodnog uzorka urana i torijuma aktivirao bi se i ogroman broj drugih prisutnih elemenata - članova uranovog i torijumovog niza, pa zbog visoke radioaktivnosti matriksa, nedestruktivna γ -spektrometrija bi bila teška ili nemoguća. Zato se NAA za uran i torijum ne može koristiti kao čisto nuklearno - instrumentalna analiza, nego je vezana za radiohemijuksku separaciju određivanog izotopa iz aktiviranog uzorka.

^{239}U se separira [25] ekstrakcijom sa tri-n-butil fosfatom. Dodatkom odredene količine uranijumskega nosača omogućava se dovoljan hemijski prinos izolovane frakcije za γ -spektrometrijsko određivanje ^{239}U na 74,5 keV u odnosu na referentni pik ^{235}U na 186 keV.

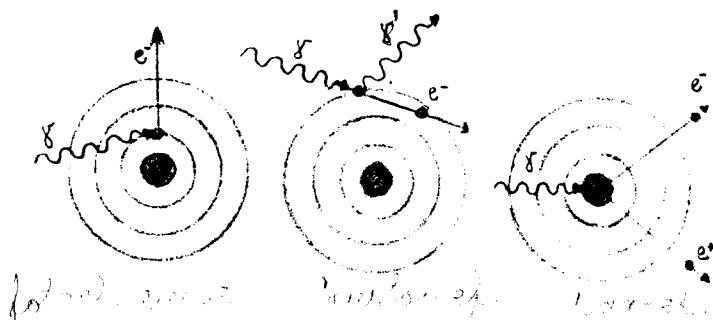
U drugom pristupu, ^{239}Np se izdvaja iz ozračenog i azotnom kiselinom razorenog uzorka, jonskom izmenom na koloni. Kao nosač dodaje se, zajedno sa uzorkom, neutronima ozračen ^{237}Np .

I pored velike osetljivosti, 0,7 ppb za uran i 1,0 ppb za torijum [28] tačnost radiohemijske NAA urana vezana je sa mogućnošću brze i potpune dekompozicije ozračenog biološkog materijala.

5. γ -SPEKTROMETRIJA

5.1. INTERAKCIJA γ -ZRACENJA I MATERIJE

Princip detekcije γ -zračenja zasniva se na registraciji raznih oblika njihovog uzajamnog dejstva sa materijalom kroz koje prolazi. Prolaskom kroz materijal, γ -kvanti se otklanjaju jedan po jedan u individualnim interakcijama bilo sa elektronima, bilo sa jezgrima atoma. Kako je to statistički proces, ne može se govoriti o putanji jednog γ -kvanta niti o dometu čitavog snopa, nego samo o atenuaciji snopa odnosno o smanjenju broja γ -kvanata posle prolaska kroz apsorber. Slabljenje snopa γ -kvanata prolaskom kroz neku sredinu vrši se apsorbцијом ili rasejanjem posredstvom tri dominantna efekta: fotoelektričnog efekta, Compton-efekta i par-efekta (sl.3).



SLIKA 3. Shema osnovnih tipova uzajamnog dejstva γ - fotona sa materijom

Verovatnoća dešavanja svakog od njih izražena je ogovarajućim efikasnim poprečnim presekom (krace presekom) σ_F , σ_C i σ_P , a verovatnoća nestajanja γ -kvanta iz snopa izražena je onda ukupnim efikasnim presekom σ [barn] za koga važi:

$$\sigma = \sigma_F + \sigma_C + \sigma_P$$

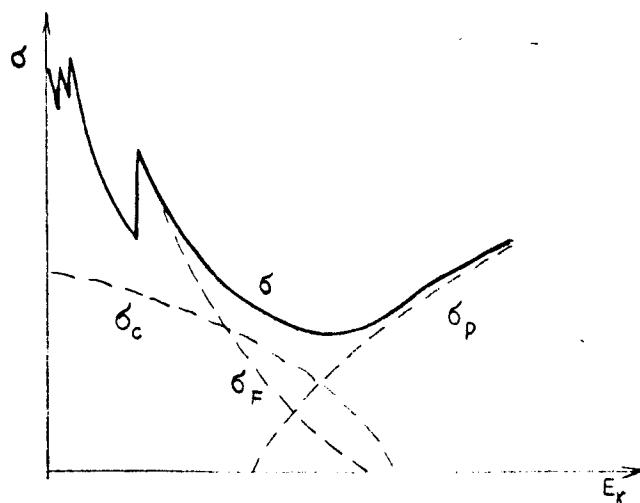
Svaki od ovih preseka je funkcija rednog broja atoma medijuma i energije upadnih γ -fotona. Zavisnost preseka za sva tri efekta i za ukupnu atenuaciju od energije γ -fotona za jedan apsorber (Pb)

predstavljena je u log-log skali na sl.4. Svaki od preseka može se analitički izraziti aproksimativno kao:

$$\sigma_F \sim \frac{z^5}{E_\gamma^{3,5}}$$

$$\sigma_c \sim \frac{z}{E_\gamma}$$

$$\sigma_p \sim z^2 \ln E_\gamma$$



SLIKA 4. Ukupan i efikasni preseci za pojedine efekte u funkciji energije γ -fotona

Za svaku materiju postoji oblast energije γ -fotona u kojoj preovladava jedan od ovih efekata. Za većinu članova prirodnih radioaktivnih nizova, fotoefekat dominira pri energijama $E_\gamma < 0,06$ MeV, par efekat za energije $E_\gamma < 12-20$ MeV, a Compton-efekat u energetskom intervalu između ovih granica. Par-efekat se, pri ispitivanju γ -zračenja prirodnih radioaktivnih nizova čiji glavni γ -prelazi su energetski ispod 3 MeV, može zanemariti. Ako bi se po ovom kriterijumu birala spektralna oblast, izabrala bi se ona u kojoj je fotoefekat najintenzivniji, a Compton efekat najmanji, jer se na prvom zasniva detekcija, a drugi stvara smetajući kontinuum (pozadinu, fon).

5.2 KOEFICIJENT I ZAKON UKUPNE ATENUACIJE γ -ZRAKA

Prolaskom monochromatskog snopa γ -zraka sa N fotona kroz materijal - apsorber debljine dx koji sadrži n atoma po cm^{-3} , broj fotona će se smanjiti za dN . Dakle, opadanje broja γ -kvantata u snopu se odvija po zakonu:

$$-dN = n\sigma N dx = \mu N dx \quad (11)$$

Umesto preseka σ uveden je tzv. makroskopski presek μ ili linearni atenuacioni koeficijent. Njegov fizički smisao odgovara verovatnoći da će γ -kvant koji padne na jediničnu površinu biti odstranjen iz snopa interakcijom sa atomima na jedinici dužine svog puta. Recipročna vrednost apsorpcionog koeficijenta μ , mogla bi se onda tumačiti uslovno kao dužina srednjeg slobodnog puta γ -zraka u materiji.

Umesto preko broja atoma, linearni apsorpcioni koeficijent se može izraziti i ovako:

$$\mu = n\sigma = \rho \frac{N_A}{M} \sigma$$

gde je N_A - Avogadrov broj, M - atomska masa, a ρ - gustina apsorbera. Da se eliminiše zavisnost apsorpcionog koeficijenta preko gustine od temperature, pritiska i faze, često se koristi maseni apsorpcioni koeficijent μ_m definisan kao:

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} = \frac{N_A}{M} \sigma = \text{const } \sigma$$

Korišćenjem masenog koeficijenta atenuacije mogu se tabelirati jedinstvene vrednosti za materijale koji imaju isti sastav, ali različitu gustinu. Maseni apsorpcioni koeficijenti za jedinjenja mogu se izračunati kao suma otežinjenih koeficijenta za pojedine elemente:

$$\mu' = \frac{\sum_i \mu_i M_i}{\sum_i M_i}$$

gde su M_i - atomske mase elemenata koji čine jedinjenje.

Osim toga, maseni apsorpcioni koeficijent slabo varira sa vrstom materijala, naročito u oblasti energija gde preovladuje Comptonovo rasejanje. Tako su teorijska i eksperimentalna ispitivanja pokazala [28] da je maseni apsorpcioni koeficijent za γ -zračenje uranovog niza u uskom energetskom intervalu jedan te isti za većinu minerala i iznosi $0,03 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Medutim, kako presek σ i aporpcioni koeficijent μ tako zavise od energije γ zraka, u opštem slučaju oni su i funkcije deblijine uzorka - apsorbera x . Naime, zbog višestrukog Comptonovog rasejanja γ -zraka pri prodiranju kroz materijal, menja se (opada) njihova energija, a time i σ i μ . To znači da jedan deo γ -zraka koji je iz snopa otklonjen rasejanjem, može se posle višestrukog rasejanja ponovo pojaviti u snopu. U tom slučaju, kada je apsorber osetno nepropustan za γ -zrake, početni monoenergetski snop postaje polienergetski.

Zato je važno, pri registraciji γ -zraka, onemogućiti da se rasejani γ -kvant vрати u snop i dospeva u detektor jer se time obezbeđuje da koeficijent apsorpcije ne zavisi od deblijine uzorka x . U tom slučaju, integracija jednačine (11) po debljini uzorka x , daje jednostavni opštepoznati eksponencijalni zakon za ukupnu atenuaciju γ -zraka:

$$N = N_0 e^{-\mu x} \quad (12)$$

N_0 je broj fotona u upadnom snopu.

No, analiza ugaonog rasejanja fotona u Comptonovom efektu, pokazuje da se za upadnu energiju $E_\gamma \approx 2,5 \text{ MeV}$ gotovo svi rasejeni kvanti otklanjaju za ugao manji od 30° , dakle u vrlo uskom konusu. Stoga se pri izboru geometrije mernog uredaja postavlja zahtev da detektor zahvati što manji deo tih rasejenih zraka, tj. da ugao pod kojim uzorak "vidi" detektor bude dovoljno mali, a to zapravo znači idealizaciju uslova: tačasti izvor i detektor na dovoljno velikom rastojanju. Kako realna merenja najčešće ne udovoljavaju ovim zahtevima, jednačina (12) se mora korigovati za nametnuto ograničenje (debeli apsorberi, npr.).

gde su M_i - atomske mase elemenata koji čine jedinjenje.

Osim toga, maseni apsorpcioni koeficijent slabo varira sa vrstom materijala, naročito u oblasti energija gde preovladuje Comptonovo rasejanje. Tako su teorijska i eksperimentalna ispitivanja pokazala [28] da je maseni apsorpcioni koeficijent za γ -zračenje uranovog niza u uskom energetskom intervalu jedan te isti za većinu minerala i iznosi $0,03 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Međutim, kako presek σ i aporpcioni koeficijent μ tako zavise od energije γ zraka, u opštem slučaju oni su i funkcije debljine uzorka - apsorbera x . Naime, zbog višestrukog Comptonovog rasejanja γ -zraka pri prodiranju kroz materijal, menja se (opada) njihova energija, a time i σ i μ . To znači da jedan deo γ -zraka koji je iz snopa otklonjen rasejanjem, može se posle višestrukog rasejanja ponovo pojaviti u snopu. U tom slučaju, kada je apsorber osetno nepropustan za γ -zrake, početni monoenergetski snop postaje polienerski.

Zato je važno, pri registraciji γ -zraka, onemogućiti da se rasejani γ -kvant vrati u snop i dospeva u detektor jer se time obezbeduje da koeficijent apsorpcije ne zavisi od debljine uzorka x . U tom slučaju, integracija jednačine (11) po debljini uzorka x , daje jednostavni opštepoznati eksponencijalni zakon za ukupnu atenuaciju γ -zraka:

$$N = N_0 e^{-\mu x} \quad (12)$$

N_0 je broj fotona u upadnom snopu.

No, analiza ugaonog rasejanja fotona u Comptonovom efektu, pokazuje da se za upadnu energiju $E_\gamma \approx 2,5 \text{ MeV}$ gotovo svi rasejeni kvanti otklanjaju za ugao manji od 30° , dakle u vrlo uskom konusu. Stoga se pri izboru geometrije mernog uredaja postavlja zahtev da detektor zahvati što manji deo tih rasejenih zraka, tj. da ugao pod kojim uzorak "vidi" detektor bude dovoljno mali, a to zapravo znači idealizaciju uslova: tačkasti izvor i detektor na dovoljno velikom rastojanju. Kako realna merenja najčešće ne udovoljavaju ovim zahtevima, jednačina (12) se mora korigovati za nametnuto ograničenje (debeli apsorberi, npr.).

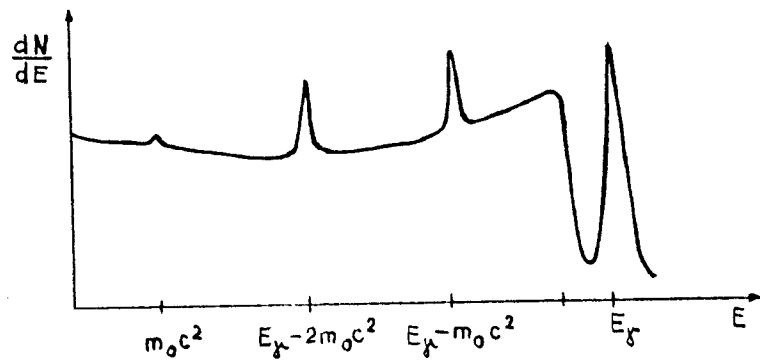
5.3 PRINCIP DETEKCIJE I SPEKTROSKOPIJE γ -ZRACENJA

Detekcija γ -fotona zasniva se na analizi energetskog spektra elektrona nastalih u procesu interakcije γ -zraka sa materijalom kroz koji prolaze, dakle u procesu fotoefekta, Comptonovog efekta i efekta stvaranja elektron - pozitronskih parova. Slobodni elektroni nastali u ovim efektima mogu da vrše ionizaciju i ekscitaciju atoma pogodne sredine - detektora, te da se na bazi toga vrši detekcija i određivanje energije upadnih fotona.

Za detekciju γ -zračenja kao najpogodniji su se pokazali poluprovodnički detektori u kojima dobijeni elektroni troše svoju energiju na stvaranje parova elektron - šupljina u osetljivoj zapremini detektora. Tako formirani slobodni nosioci nanelektrisanja skupljaju se elektrostatickim poljem, a odgovarajući električni impuls registruje radiotehničkom aparaturoom. Spektroskopija γ -zračka omogućena je činjenicom da je visina tog impulsa srazmerna broju slobodnih nosilaca nanelektrisanja, a ovaj opet energiji γ -fotona.

Spektar monohromatskog γ -zračenja

Kakav odgovor daje detektor u sklopu spektrometra upadom monoenergijskih γ -fotona, tj. kakva je funkcija odziva - zavisnost broja impulsa po jedinici energijskog intervala od energije? Odgovor na to daje sl.5.



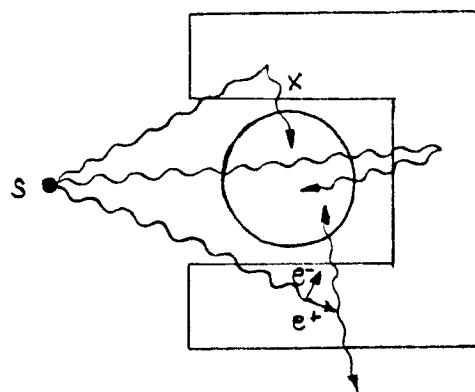
SLIKA 5. Funkcija odziva za foton energije E_γ

Izvršeni fotoefekat izaziva pojavu linije, tzv. fotovrha ili piks totalne apsorpcije u spektru, na energiji upadnih γ -fotona E_γ . Pošto se na osnovu položaja tog fotovrha u spektru vrši identifikacija upadnog γ -fotona, odnosno njegovog emitera, bilo bi dobro da je to sve. No, kako je izbacivanjem fotoelektrona došlo do pregrupisavanja elektrona u atomskom omotaču detektora što je praćeno emisijom karakterističnog x-zračenja, može se u spektru javiti još neka linija niže energije. Naime, ako to x-zračenje uspe napustiti detektor pre no što biva apsorbovano, javljaju se tzv. "escape"-vrhovi na energijama koje su za energiju "pobeglog" karakterističnog X-zračenja niže od energije γ -kvanta. Srećom, primenom detektora velikih dimenzija kakvi se i iz drugih razloga zahtevaju, to se retko dešava, i "x-escape" vrhovi praktično nisu smetnja pri eksperimentalnom radu.

Veći problem predstavljaju Comptonovi uzmačni elektroni, sa kontinualnom raspodelom energija od nulte do maksimalne (E_{max}) jer izazivaju u spektru smetajući fon sa oštrom Comptonovom ivicom na energiji - za energiju rasejanog fotona pod uglom π - nižom od energije fotovrha.

U slučaju dovoljno velike energije upadnog fotona, na pomenu-tu distribuciju, u spektru se može superponirati još nekoliko pratećih linija, a kao rezultat interakcije u kojoj je stvoren par elektron-positron. Positron vrlo brzo gubi svoju kinetičku energiju krećući se kroz materiju, tako usporen zahvata elektron i anihilira se s njim, uz nastajanje 2γ -kvanta od po $0,511$ MeV. Ako do anihilacije pozitrona sa elektronom dode u samom detektoru, a jedan od njih ili oba izbegnu detekciju, tj. napuste detektor pre no što budu apsorbovani (a što se dešava jer se emituju pod uglom od 180°) tada se u spektru pojavljuje pik na energiji za $m_e c^2$ odnosno $2m_e c^2$ nižoj od energije upadnih γ -zraka ("escape" jednog ili oba anihilaciona fotona).

Na funkciju odziva, odnosno na usložnjavanje, ove već ne jednostavne slike spektra monohromatskog γ -zračenja, utiče i okolina, materijal koji zaštićuje detektor. U ovom materijalu može takođe doći do fotoefekta, Comptonovog efekta i par-efekta, prema sl.6.



SLIKA 6. Efekti u okolnim materijalima

Kao posledica fotoefekta u zaštitnom materijalu oko detektora nastaju karakteristični X-zraci koji mogu dospeti u detektor i time usloviti pojavu pika na energiji karakterističnih X-zraka tog materijala (najčešće Pb) u spektru.

Fotoni, rasejani prilikom Comptonovog efekta u okružujućem materijalu pod velikim uglom ($\theta > 120^\circ$) imaju dovoljnu energiju da mogu, dospevši u detektor, dati odgovarajući pik.

Anihilacioni kvant energije $0,511 \text{ MeV}$ nakon par-efekta izazvanog visokoenergetskim γ -fotonom u zaštitnom materijalu može takođe dospeti u detektor. Apsorbujući se u njemu, on izaziva pojavu pika u spektru na energiji anihilacione radijacije $m_e c^2$.

Zbog statističke prirode procesa stvaranja slobodnih nosilaca nanelektrisanja u detektoru, svi vrhovi u spektru imaju konačnu širinu.

5.4. POLUPROVODNICKI DETEKTORI

Efikasnost i moć razlaganja detektora

Osnovni zahtevi pri izboru detektora za spektrometriju γ -zračenja jesu visoka energetska rezolucija i velika efikasnost detekcije fotona.

Energetska rezolucija ili moć razlaganja R izražava sposobnost detektora da razlikuje (odnosno mogućnost da razdvoji) dve energetski bliske linije. Dve linije u spektru se smatraju razdvojenim ako su jedna u odnosu na drugu pomerene bar za punu širinu linije na poluvisini (FWHM)

$$R = \frac{\Delta E}{E} \left[\cdot 100\% \right]$$

Pod absolutnom efikasnošću ϵ detektora podrazumeva se verovatnoća da će emitovano zračenje biti registrovano i izražava se odnosom broja detektorom registrovanih i od nekog izvora emitovanih fotona:

$$\epsilon = \frac{N_{det}}{N_{emit}}$$

Ovako definisana efikasnost je kompleksna - uračunava dve međusobno zavisne i uslovno separirane komponente: geometrijsku efikasnost i svojstvenu, "intrinskičnu" efikasnost detektovanja. Geometrijska efikasnost se definiše kao deo emitovanog fluksa γ -fotona (određen prostornim uglom Ω) koji pada na detektor, a "intrinskična" efikasnost ϵ_{int} kao broj koji pokazuje koliki će broj upadnih fotona biti registrovan u detektoru:

$$\epsilon_{int} = \frac{N_{det}}{N_{up}}$$

Za izotropan izvor, važi:

$$\epsilon = \epsilon_{intr} \cdot \frac{\Omega}{2 \cdot \pi}$$

Ukupna efikasnost se odnosi na vrh totalne apsorpcije. Odredena je geometrijom izvor-detektor i medijumom između izvora i detektora, a intenzivno varira i sa energijom upadnih γ -zraka, naročito za one sa energijom ispod 150 keV.

Scintilacioni i poluprovodnički detektori

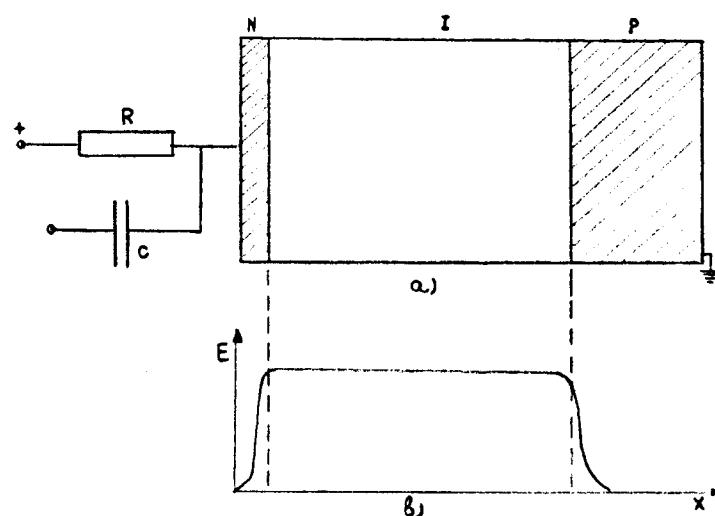
Obzirom na složen spektar, visoku energiju i malu ionizacionu sposobnost γ -zraka, postavljene zahteve za kvalitetnu spektrometriju, mogu, manje ili više, zadovoljiti samo dva tipa detektora: neorganski scintilacioni NaI(Tl) i poluprovodnički Ge(Li) i HPGe detektori. Scintilacioni detektori se odlikuju velikom efikasnošću, ali imaju slabu energetsku rezoluciju. Za poluprovodničke detektore važi, uopšteno govoreći, obrnuto: oni imaju (zahvaljujući prvenstveno niskoj energiji koja je potrebna za produkciju para elektron-šupljina) po pravilu znatno veću rezoluciju (i do 100 puta), ali manju efikasnost od scintilacionih. Ipak se, zbog dobre rezolucije, upotreba poluprovodničkih detektora favorizuje, a istraživačke aktivnosti u foton-spektrometriji usmeravaju na otklanjanje zamerki u vezi sa efikasnošću. Ispituju se razne tehnološke mogućnosti za povećanje verovatnoće apsorbcije γ -zraka koje su dospele u detektor:

- a) Biraju se oni poluprovodnički materijali koji imaju veći redni broj (znajući da je presek foto-apsorpcije srazmeran Z^5). To je ono što daje prednost Ge u odnosu na Si i čini perspektivnim za dalja razmatranja materijale poput CdTe ili InSb.
- b) Razvijaju se tehnologije povećanja osetljive zapremine detektora tj. debljih slojeva kompenzirane oblasti u poluprovodniku. Povećanje osetljive zapremine direktno povećava verovatnoću fotoefekta, ali istovremeno, time se omogućava i višestruko Comptonovo rasejanje tj. verovatnoća apsorpcije pune energije fotona. Ovo poslednje utiče da se, pored poboljšanja efikasnosti, dobija i povoljniji odnos pik / Compton u spektru.

Ge(Li) i HPGe detektori

Ge(Li) detektor je poluprovodnički detektor P-I-N tipa. Efikasnu zapreminu u njemu predstavlja I - ("intrinsic") sloj u kojem je uspostavljena ravnoteža donorskih i akceptorskih primesa. Taj sloj se dobija procesom jonskog driftovanja.

Prvo se difuzijom litijuma (čiji joni imaju veliku pokretljivost i difunduju 10^7 puta brže od drugih donora) u kristal germanijuma (koji se i u slučaju velike čistoće ponaša kao poluprovodnik p-tipa) formira P-N spoj. Potom se primenom dovoljno visokog napona (nekoliko kV) na inverzno polarizovane elektrode, litijumovi joni driftuju u p-deo poluprovodnika do postizanja velike zapremine kompenzirane oblasti, tj. I - oblasti koja se ponaša kao kristal besprimesne čistoće. U I - sloju je ukupna gustina nanelektrisanja jednaka nuli, a električno polje je zbog toga konstantno. Pošto je specifični otpor I - oblasti znatno veći od specifičnog otpora P ili N dela, ceo napon se javlja duž I - sloja, a električno polje naglo pada ka nuli na krajevima, sl.7.b. Zbog toga zapremina I - sloja predstavlja osetljivu zapreminu detektora.



SLIKA 7. a) Shema Ge(Li) detektora
b) Zavisnost jačine električnog polja
u detektoru od x-koordinate

Da ne bi došlo do narušavanja kompenzacije dobijene driftovanjem, tj. da se spriči rekombinacija i zahvat nosilaca nanelektri-

sanja, Ge(Li) detektor se mora permanentno održavati na temperaturi tečnog azota (77K). Praktično to se vrši postavljanjem detektora u vakuum kriostat preko koga se ostvaruje kontakt sa rezervoarom tečnog azota.

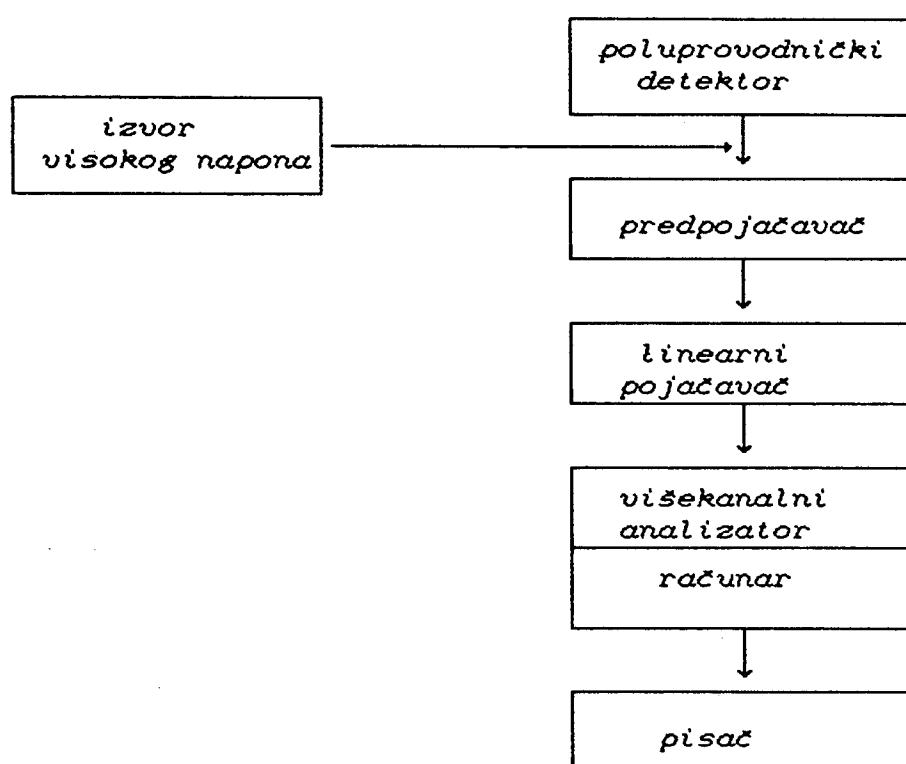
HPGe (high purity) germanijumski detektor predstavlja čisti (visoko besprimesni) kristal Ge, koji se u celoj svojoj zapremini ponaša kao I - sloj. Primena čistih Ge detektora bila je dugo ograničena na spektroskopiju x- i nisko-energetskih γ -zraka zbog teškoća u tehnologiji proizvodnje dovoljno krupnih Ge-kristala, odnosno kristala dovoljno velike efikasne zapremine.

Tek odskora je prevaziden ovaj problem i omogućeno dobijanje velikih, čistih Ge-kristala zapremine preko 90 cm³ koji imaju dovoljnu efikasnost i za spektroskopiju visokoenergetskog γ -zračenja slabog intenziteta. Tako ovaj detektor preuzima primat po svom kvalitetu, jednostavnom funkcionisanju i nezahtevnosti.

Konvencionalni poluprovodnički detektori velike aktivne zapremine prave se kao koaksijalni detektori u dve geometrije: pravi koaksijalni i koaksijalni sa jednim zatvorenim krajem. Razlike između ova dva tipa detektora mogu biti bitne kada se mere uzorci male aktivnosti, postavljeni blizu detektora. U takvim slučajevima, detektor sa jednim zatvorenim krajem ima prednost jer, neposredno naspram uzorka nema neosetljivog sloja pa je apsorpcija fotonu, naročito niskoenergetskih, uniformnija u osetljivoj zapremini kristala.

5.5 POLUPROVODNIČKI SPEKTROMETARSKI SISTEM

Blok-shema aparатурног система за snimanje i obradu spektra γ -zračenja predstavljena je na sl.8.



SLIKA 8. Blok - shema poluprovodničkog spektrometarskog sistema

Dakle uz detektor γ -zračenja, poluprovodnički spektrometarski sistem čine još:

1) Izvor stabilnog visokog napona

Visoki napon služi za inverznu polarizaciju, P-I-N spoja. On treba da obezbedi brzo skupljanje slobodnih nosilaca nanelektrisanja u detektoru i spreči njihovu rekombinaciju.

2) Prepojačavač

Količina nanelektrisanja nastala u detektoru apsorpcijom γ -kvanta je veoma mala, pa je i odgovarajući strujni signal u spoljašnjem kolu, odnosno odgovarajući naponski signal na radnom ot-

porniku veoma slab. Takav naponski signal ne bi se mogao detektovati bez prethodnog pojačanja, pa se zato prvo uvodi u pretpojačavač. Pretpojačavač se smešta neposredno uz detektor, a prvi stepen pojačanja koji on vrši, nije veliki. Njega obično čini FET (field effect transistor) ulazno kolo, a izlaz je tako podešen da se signal može dalje prenositi koaksijalnim kablom. Funkcija pretpojačavača je dakle da omogući prenos slabih signala sa detektora koaksijalnim kablom do glavnog pojačavača bez izmene njihove visine i forme. Osnovni zahtevi koji se postavljaju pri izboru pretpojačavača su nizak nivo šuma i odgovarajuća brzina brojanja impulsa, odnosno vreme oblikovanja impulsa.

3) Linearni pojačavač

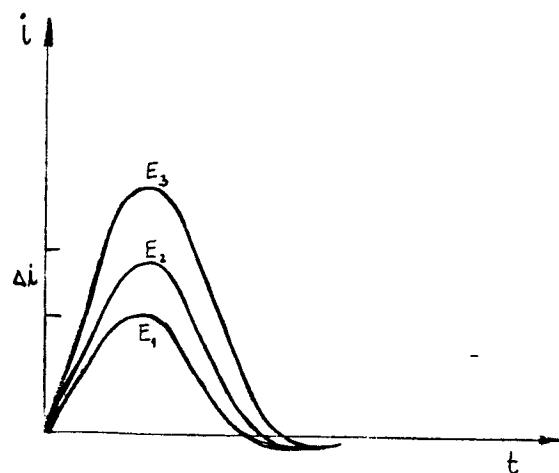
Značajno naponsko pojačanje signala vrši se u glavnom pojačavaču. Bez obzira na svu raznolikost električnog sklopa, ovaj uređaj mora raditi u takvom režimu da daje linearno pojačanje tj. povećava amplitudu impulsa srazmerno prvobitnoj visini. Osim pojačanja, linearni pojačavač uobičjava signale za dalju analizu i dovedi ih u formu optimalnog odnosa signal/šum. Dobar pojačavač podrazumeva visok koeficijent pojačanja, malu integralnu nelinearnost, visoku temperturnu i vremensku stabilnost, pile-up i dead-time korekciju.

4) Višekanalni analizator

Sa linearног појачаваџа, сиљали се даље преносе на вишеканални анализатор - аналогно дигитални конвертор (ADC) са меморијом.

Višekanalni analizator razvrstava, sortira impulse по visini (amplitudama) односно energiji - kanalima, dajući spektar. Naime, analizirajući odziv detektora (sl.9) koji na upad fotona energije E_i odgovara srazmernim strujnim impulsom $i = f(vremena t)$ amplitude i_i , višekanalni analizator beležи koliki broj signala pada unutar određenog intervala (prozora) ili kanala Δi na koje je izdejrena osa strujnog impulsa. Sirina ovog kanala odgovara nekom energetskom intervalu ΔE upadnih γ -fotona, odnosno svakom kanalu odgovara određena energija. Spektar koji daje višekanalni analizator predstavlja onda zavisnost broja signala unutar određenog kanala u funkciji položaja kanala, odnosno zavisnost broja signala po jedi-

ničnom energetskom intervalu u funkciji energije γ -zraka. Ovaj spektar je predstavljen sl.9.



SLIKA 9. Funkcija odziva detektor-a

Analogno digitalni konvertor pretvara analogni signal u digitalni broj. Izlazne veličine se smeštaju u memoriju koja ima toliki broj mesta koliki je (maksimalan) broj kanala na koje se spektar može podeliti.

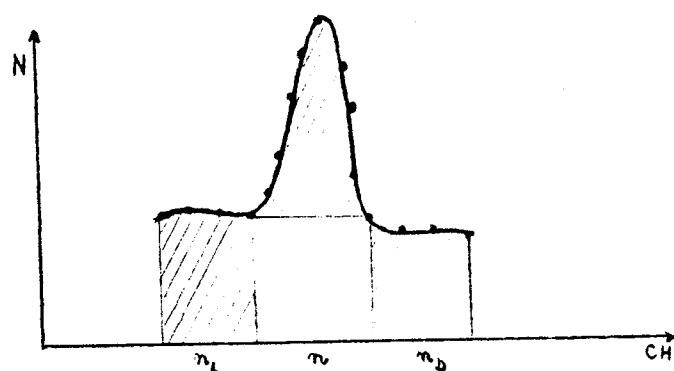
Spektar se može vizuelno posmatrati na osciloskopu i kompjuterski numerički obraditi.

5.6 KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA γ -SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA

Princip kvalitativne analize spektra je jednostavan: linija totalne apsorpcije se identificuje, tj. korespondira sa karakterističnim γ -prelazom nekog radionuklida, određivanjem njenog položaja u spektru. Položaj linije pak, nalazi se direktnim očitavanjem rednog broja kanala nad kojim je njena centroida. Pridruživanje odgovarajuće energije svakom kanalu vrši se posredstvom energijske kalibracije, odnosno snimanjem spektra standardnih izvora - uzoraka čistih radioizotopa sa tačno poznatim energijama njihovih intenzivnih linija.

Kvantitativna γ -spektrometrijska analiza podrazumeva određivanje specifične aktivnosti, a potom mase i koncentracije radioizotopa u merenom uzorku.

Merenje aktivnosti se svodi na nalaženje broja impulsa pod identifikovanim pikom totalne apsorpcije. No, kako su ovi pikovi superponirani na kontinuum koji potiče od Comptonovog rasejanja, potrebno je od ukupnog odbroja pod vrhom totalne apsorpcije oduzeti odbroj kontinuma za isti broj kanala. Odbroj kontinuma pod fotopikom izračunava se približno nalaženjem srednje vrednosti backgrounda nad n_L kanala levo i n_D kanala desno od njega i svodenjem na n kanala nad kojima leži pik. (sl.10.)



SLIKA 10. Određivanje neto - odbroja fotopika

odgovarajućom masom i masenim udelom u uzorku, lako se izvode ako se podesi od:

1) korespondencije mase m sa brojem jezgara radioizotopa N:

$$N = \Theta \cdot \frac{N_A}{M} \cdot m \quad (15)$$

gde je Θ - izotopska obilnost datog radioizotopa

N_A - Avogardov broj

M - atomska masa

2) korespondencije aktivnosti A sa brojem neraspadnutih jezgara radioizotopa N u nekom momentu koju daje fundamentalni zakon radioaktivnog raspada:

$$A = \lambda N = \frac{0,693}{T_{1/2}} N \quad (16)$$

Objedinjujući (14), (15) i (16), dobija se za masu:

$$m = \frac{M}{\lambda \cdot \Theta \cdot N_A \cdot e \cdot J_\gamma \cdot t} \cdot P \quad (17)$$

Medutim, usled nepouzdanosti sa kojom se navode vrednosti konstanti J_γ , λ i Θ , a naročito zbog problema sa poznavanjem efikasnosti za date uslove merenja, određivanje aktivnosti i mase traženog elementa na ovaj način, ne mora se odlikovati velikom tačnošću. Svi ovi izvori grešaka mogu se eliminisati ako se ima na raspolaganju dobro odabrani standardni uzorak - uzorak sa tačno poznatom koncentracijom ispitivanog elementa, određenom drugom metodom.

Neka je masa tog elementa m u standardnom uzorku ukupne mase m_{st} , tj. neka je njegova koncentracija u standardu c

$$c = \frac{m}{m_{st}}$$

Nepoznata koncentracija tog elementa c_x koji je sadržan masom m_x u ispitivanom uzorku ukupne mase m_{uz}

$$c_x = \frac{m_x}{m_{uz}}$$

može se odrediti u odnosu na koncentraciju u standardu, primenom

jednačine (17), što daje:

$$\frac{c_x}{c} = \frac{m_{st}}{m_{uz}} \cdot \frac{m_x}{m} = \frac{m_{st} \cdot t_{st}}{m_{uz} t_{uz}} \cdot \frac{P_{uz}}{P_{st}}$$

ili: $c_x = c \cdot \frac{(m \cdot t)_{st}}{(m \cdot t)_{uz}} \cdot \frac{P_{uz}}{P_{st}}$ (18)

P_{uz} i P_{st} su neto odbroji u karakterističnom fotopiku datog izotopa испитиваног и standardnog uzorka snimanih istim detektorom i sa istom geometrijom. Poslednje navedeno je neophodan uslov za nepromenjivost efikasnosti u ova dva uporedo izvedena merenja, a to je pretpostavka na kojoj je izvedena jednačina (18). Nažalost, ovaj uslov nije uvek i zadovoljen. Za realnu identičnost efikasnosti pri merenju uzorka i standarda dobar bi standard morao zadowoljavati još niz drugih uslova, npr: sličnu gustinu, makrohemski sastav, agregatno stanje, zapreminu, oblik itd. sa испитиваним uzorcima. Cinjenica da priprema dobrog standarda zahteva dosta sredstava i istraživačkog napora, predstavlja ograničavajući faktor za primenu ove principijelno jednostavne relativne γ -spektrometrijske metode za određivanje mase elementa.

5.7 GRESKE U POLUPROVODNICKOJ γ -SPEKTROMETRIJI

Slično drugim nuklearnim analitičkim metodama, osnovni izvori grešaka u γ -spektrometriji su:

a) sistematske greške uzrokovane:

- nekontroliranim oscilacijama, nestabilnošću parametara vezanih za aparaturu i uslove merenja, te
- nekorektnostima pri kalibraciji i etaloniranju

b) slučajne greške, uslovljene statističkim karakterom γ -radioaktivnog raspada i interakcije γ -fotona sa materijom.

Pod pretpostavkom da su, razradom metoda i eksperimentalne tehnike, eliminisani svi ozbiljniji izvori sistematskih grešaka, (vezanih za uzorkovanje, transport uzorka i preparacionu proceduru), greške iz prva dva tipa izvora ne prevazilaze odgovarajuće drugih metoda. To znači da su procenjene kao manje od 1-2% od merenih količina i kao takve, daju pečat tačnosti primenjene metode.

Slučajne greške uslovljene statističkim karakterom nuklearnih procesa ne mogu se otkloniti, ali je cilj pri svakom merenju odabratи takve uslove i parametre merenja koji će ih svesti na što je moguće manju meru i time direktno uticati na povećanje preciznosti metode.

Zbog statističke prirode, svaki γ -raspad jezgra i interakcija γ -fotona sa medijumom detektora je nezavisan dogadaj. Prema tome, može se govoriti samo o srednjoj vrednosti tih dogadaja koja bi se dobila registrovanjem velikog broja njih. No, kako je merenje vremenski ograničeno, registrat će se neki broj npr. raspada k koji će odstupati od prave srednje vrednosti \bar{k} . Verovatnoća $P(k)$ da bude registrovano k umesto \bar{k} raspada data je Poasonovom distribucijom:

$$P(k) = \frac{(\bar{k})^k e^{-\bar{k}}}{k!}$$

Ta verovatnoća sve više opada ukoliko k više odstupa od \bar{k} , odnosno ukoliko je veća devijacija d definisana kao:

$$d = k - \bar{k}$$

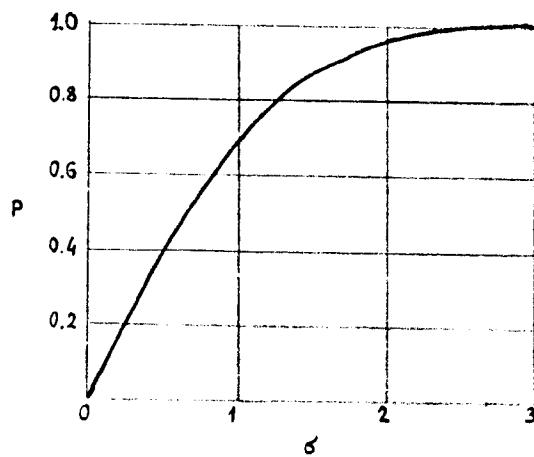
Definiše se i tzv. standardna devijacija σ koja je jednaka kvadratnom korenju srednje vrednosti kvadrata devijacije vrlo velikog broja merenja

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum f_i d_i^2}{\sum f_i}}$$

gde $i \rightarrow \infty$, a f_i je broj merenja kome odgovara devijacija d_i . Može se pokazati da je za Poasonovu raspodelu

$$\sigma = \sqrt{\bar{k}}$$

Takođe se može pokazati da je standardna devijacija σ neposredno vezana sa verovatnoćom da pri jednom merenju rezultat k bude u okviru unapred date devijacije d. Na sl.11. je data zavisnost takve verovatnoće P od σ . [23]



SLIKA 11. Verovatnoća da rezultat merenja bude u granicama broja standardnih devijacija x

Iz dijagrama se vidi da je verovatnoća da se u jednom merenju dobije k koje odstupa od \bar{k} do 1σ jednaka 0,683 do 2σ 0,973 itd. Karakteristične tačke na dijagramu i odgovarajući nazivi za devijacije odnosno greške su:

VEROVATNOĆA DA
U JEDNOM MERENJU
REZULTAT BUDE U
OKVIRU X,

X

NAZIV DEVIJACIJE
ILI GRESKE

0,5	0,6745	VEROVATNA DEVIJACIJA
0,6826	1	STANDARDNA DEVIJACIJA
0,9	1,6449	90 POSTOTNA GRESKA
0,9544	2	-
0,99	2,5758	99 POSTOTNA GRESKA
0,9973	3	-

Uobičajen način izražavanja greške merenja je preko standarde devijacije $\sigma = \sqrt{\bar{k}}$, odnosno približne vrednosti standardne devijacije $\sigma \approx \sqrt{k}$ jer je pojedinačnim merenjem dostupna samo vrednost k, a ne i \bar{k} .

Relativna greška δ je tada:

$$\delta = \frac{\sigma}{k} = \frac{\sqrt{k}}{k} = \frac{1}{\sqrt{k}}$$

Ovo ukazuje da iako greška raste sa k, relativna greška opada sa k.

Da bi se smanjilo odstupanje k od \bar{k} , merenje treba da bude dovoljno dugo da bi i vrednost k bila što viša. Ovo dolazi do izražaja kada se meri intenzitet J - broj npr. registrovanih γ -fotona u jedinici vremena:

$$J = \frac{k}{t} \quad \sigma_k = \sqrt{J \cdot t} \quad \delta_J = \frac{\sigma_k}{t} = \sqrt{\frac{J}{t}}$$

$$\delta_k = \delta_J = \frac{1}{\sqrt{J \cdot t}}$$

Odavde je vidljivo da na smanjenje relativne greške i time implicitno na povećanje tačnosti merenja utiče produženje vremena merenja i povećanje brzine brojanja J. Ta činjenica nalaže dugotrajno merenje i izbor detektoru velike osjetljive zapremine i efikasnosti.

Pri merenjima se mora uzeti u obzir i činjenica da detektor ne detektuje samo željene procese (fotoefekat) nego i niz drugih procesa koji stvaraju pozadinu ili fon. Visina fona može se odrediti na osnovu registracije detektora u odsustvu procesa koji se ispituje. U svakom slučaju, merena veličina x je funkcija više parametara ili rezultata nekoliko nezavisnih merenja ($a_1, a_2, a_3, \dots, a_n$).

$$x = f(a_1, a_2, a_3, \dots, a_n)$$

što znači da se njena standardna devijacija σ_x računa kao:

$$\sigma_x = \left[\sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial a_i} \right)^2 \sigma_i^2 \right]^{1/2} \quad (19)$$

Tako npr. ako je P_{uz} - odbroj pod nekim fotopikom meren za uzorak urana, a P_F odbroj pod tim istim fotopikom koji u odsustvu uzorka daje prirodna radioaktivnost okolne sredine, čisti odbroj koji odgovara radioizotopu u uzorku P biće:

$$P = P_{uz} - P_F$$

a njegova standardna greška σ_p , shodno jednačini (19):

$$\sigma_p = \sqrt{\sigma_{P_{uz}}^2 + \sigma_{P_F}^2}$$

Ovo je zapravo opšti izraz za standardnu devijaciju zbiru ili razlike dve veličine.

Ako je broj impulsa P pod pikom totalne apsorpcije razdvajan od Comptonovog rasejanja po izrazu (13), tada za njegovu standarnu devijaciju σ_p , primenom jednačine (19) sledi:

$$\sigma_p = \left[N_p + \left(\frac{n}{2} \right)^2 \left(\frac{N_L}{n_L^2} + \frac{N_D}{n_D^2} \right) \right]^{1/2} \quad (20)$$

(Varijable su: N_p , N_L , N_D , a $\sigma_N^2 = N$; $\sigma_{N_L}^2 = N_L$ i $\sigma_{N_D}^2 = N_D$)

Odgovarajući izraz za standardnu grešku izračunate aktivnosti je:

$$\sigma_A = \frac{\left[N_p + \left(\frac{n}{2} \right)^2 \left(\frac{N_L}{n_L^2} + \frac{N_D}{n_D^2} \right) \right]^{1/2}}{m \cdot t \cdot J_\gamma \cdot \epsilon} = \frac{\sigma_p}{\text{const}}$$

pod pretpostavkom da se sasvim pouzdano (ili sa zanemarljivo malom greškom) znaju vrednosti svih veličina u imenici izraza. Za $m \cdot t$ to stoji, ali se u odnosu na J_γ i ϵ može staviti kritička zamerka: za J_γ jer se u različitim literaturnim izvorima nalaze različite vrednosti, a za ϵ zbog sistematskih grešaka uključenih u kalibraciju spektrometra na efikasnost.

Ista primedba (i pojačana neizvesnošću sa kojom se uzimaju konstante λ i Θ) može se staviti i za način obračunavanja standardne devijacije σ_m pri određivanju mase radioizotopa po jednačini (17):

$$\sigma_m = \frac{M \left[N_p + \left(\frac{n}{2} \right)^2 \left(\frac{N_L}{n_L^2} + \frac{N_D}{n_D^2} \right) \right]^{1/2}}{\lambda \cdot \Theta \cdot N_A \cdot J_\gamma \cdot t} = \frac{\sigma_p}{\text{const}}$$

Korekcija na udeo koji u ukupnu grešku određivanja aktivnosti i mase unosi nepouzdanost vrednosti J_γ mogla bi se lako uvesti, jer se taj podatak navodi u literaturi. Međutim, određivanje ili procena greške efikasnosti je prilično problematična. Ipak, nadimo grešku aktivnosti $A = \frac{P}{\text{const} \cdot \epsilon \cdot J_\gamma}$ primenom jednačine (19), uzimajući da je izmeren odbor P i izračunata (po izrazu (20)) njegova standardna devijacija σ_p i relativna greška $\delta_p [\%]$, te da je iskorišten tablični podatak za relativnu grešku γ -prinosa $\delta_{J_\gamma} [\%]$ i procenjena relativna greška efikasnosti $\delta_\epsilon [\%]$. Tada je:

$$\sigma_A = \sqrt{\left(\frac{1}{\epsilon J_\gamma} \right)^2 P + \left(\frac{P}{J_\gamma \epsilon} \right)^2 \sigma_\epsilon^2 + \left(\frac{P}{J_\gamma^2 \epsilon} \right)^2 \sigma_{J_\gamma}^2}$$

odnosno, znajući da je: $\sigma_p = \sqrt{P}$; $\delta_p = \frac{1}{\sqrt{P}}$; $\delta_\epsilon = \frac{\sigma_\epsilon}{\epsilon}$;

$$\delta_{J_\gamma} = \frac{\sigma_{J_\gamma}}{J_\gamma}$$
; $A \sim \frac{P}{\epsilon J_\gamma}$ konačno sledi prilično jednostavan izraz:

$$\delta_A = \frac{\sigma}{A} = \sqrt{\delta_P^2 + \delta_c^2 + \delta_J^2} \quad (21)$$

Po istom principu, ukupna relativna greška pri određivanju mase po jednačini (17) je:

$$\delta_m [\%] = \frac{\sigma_m}{m} = \left[\delta_P^2 [\%] + \delta_c^2 [\%] + \delta_J^2 [\%] \right]^{1/2} \quad (22)$$

Naćelno bi se mogla uključiti i greška za λ i Θ , ali njihove vrednosti nisu lako dostupne, i njihov efekat je obično mali.

Slično, relativna greška koncentracije c_x na osnovu njegove poznate koncentracije u standardu (iz izraza $c_x = \text{const} \frac{P_{\text{uz}}}{P_{\text{st}}}$) bila bi:

$$\delta_{c_x} [\%] = \left[\delta_P^2 [\%] + \delta_{P_{\text{st}}}^2 [\%] \right]^{1/2} \quad (23)$$

Ako se koncentracija elementa u uzorku određuje iz n različitih analitičkih pikova, srednja vrednost koncentracije c od n rezultata koji daju koncentracije c_i sa sopstvenom standardnom devijacijom σ_i , nalazi se kao otežana sredina, prema formuli:

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n c_i / \sigma_i^2}{\sum_{i=1}^n 1 / \sigma_i^2}, \quad (24)$$

a njena standardna greška σ_c prema obrascu:

$$\sigma_c = \frac{1}{\left[\sum_{i=1}^n 1 / \sigma_i^2 \right]^{1/2}} \quad (25)$$

Očigledno, određivanje koncentracije elementa iz što više njegovih linija, odnosno specijalno određivanje koncentracije urana i torijuma iz što više linija njihovih nizova u ravnoteži, može biti dobar način smanjivanja statističke greške ove metode. Stoga će ova preporuka u daljem radu biti uvažena.

6. SPECIFIČNOSTI γ -SPEKTROMETRIJE PRIRODNIH UZORAKA

γ -spektri teških prirodnih radioaktivnih elemenata - radioaktivnih nizova su veoma složeni. Tome doprinosi veliki broj mogućih γ -prelaza u jezgrima velikog broja članova tri prirodna radioaktivna niza, a koji su najčešće istovremeno, simultano prisutni u prirodnom uzorku. Ova osobenost nameće γ -spektrometriji uzoraka iz prirode strog zahtev za detektorom izuzetno visoke rezolucije.

S druge strane, koncentracije prirodnih radioizotopa u Zemljinoj kori su veoma male i difuzno raspodeljene. Npr. koncentracija urana varira od $7 \cdot 10^{-8}$ do $8 \cdot 10^{-5}$ % [32]. Ta činjenica, udružena sa onom o veoma dugom vremenu poluraspada začetnika radioaktivnih nizova, navodi na zaključak da je aktivnost prirodnih uzoraka veoma niska. Stoga je njihovo γ -spektrometiranje vezano za još neke probleme i zahteve:

- 1) Neophodan je detektor velike efikasnosti, a to znači i velike osetljive zapreme. Za poluprovodničke Ge-detektore, to podrazumeva osetljivu zapreminu veću od 70 cm^3 . Povećanje zapremine osetljivog sloja detektora zapravo vezano implicira dve prednosti: povećanje efikasnosti i odnosa pik / Compton.
- 2) Niska radioaktivnost prirodnih uzoraka ne bi mogla biti registrovana na fonu okružujuće sredine bez obezbeđenja uslova niskošumnog merenja (low-level counting).

Pod fonom ili pozadinskim zračenjem podrazumeva se svako zračenje koje ne potiče od merenog uzorka. Njega čini kosmičko zračenje i zračenje prirodnih radionuklida koji se u malim količinama nalaze u okolnim telima, uračunavajući materijale koji okružuju detektor, pa i sam detektor. Danas se na to superponiraju veštacki izvori radioaktivnog zagadenja npr. različiti fisioni produkti proizvedeni radom nuklearnih elektrona i drugih postrojenja ili eksperimentalnim vazdušnim nuklearnim eksplozijama.

Zbog velikog dometa γ -zraka, fon dominantno uslovljava prag detekcije osetljive instrumentalne tehnike, odnosno minimalni

detektibilni nivo zračenja bitno se snižava obezbedenjem efikasne zaštite od pozadinskog zračenja. Kvalitetna zaštita od svih vrsta parazitnih zračenja može se izvesti a) kao pasivna (apsorpciona) - pomoću debljih slojeva (zaklona) materijala velike gustine ili b) kao dodatna elektronska (aktivna) - sistemom brojača koji okružuju detektor i čine s njim antikoincidentnu spregu.

3) Radi postizanja što nižeg praga detekcije slabe prirodne radioaktivnosti, potrebno je i optimizirati sve parametre merenja. Stoga se merenje vrši vremenski maksimalno_dugo (u nekom racionalnom smislu, a i limitirano stabilnošću asocirane elektronike) i koriste uzorci velikih dimenzija. Uzorci se stavljaju u nosače određenog oblika (najčešće cilindričnog ili Marinelli-geometrije) i postavljaju neposredno uz površinu detektora. Sve ovo povećava osetljivost merenja, ali istovremeno povlači i niz kontraefekata. Uzorci konačne zapremine mereni u bliskoj geometriji neminovno intenziviraju neželjene pojave kao što su:

a) *samoapsorpcija*, odnosno gubitak jednog dela zračenja apsorpcijom u materijalu samog uzorka - izvora. Pošto su različiti materijali različito transparentni za γ -zrake zavisno od hemijskog sastava i gustine, pojava samoapsorpcije utiče na varijacije efikasnosti od uzorka od uzorka, pri istoj geometriji i za jednu energiju γ -fotona. Ovo zahteva korekcije za koje su proračuni složeni i specifični za svaki detektor, pa se češće zamenuju semiempirijskim i empirijskim metodama kalibracije.

b) *apsorpcija fona od strane uzorka*;

Jedan deo pozadinskog zračenja, prolazeći kroz uzorak, može biti apsorbovan u njemu pre no što stigne do detektora. Kako se u uzorku iz prirode odreduje koncentracija aktivnosti najčešće onih izotopa čije su linije prisutne i u fonu, ovaj efekat može izazvati ozbiljne sistematske greške. Efekat je tim izraženiji što su manje energije γ -zraka, uzorci deblji, veća gustina i redni broj uzorka i veći prostorni ugao u kome uzorak pokriva detektor. Procena greške koju u merenje niskih nivoa aktivnosti uno-

si apsorpcija fona od strane izvora uzorka može se naći nekim teorijskim aproksimacijama i eksperimentalno - tako da se izvor zameni neaktivnim materijalom istog hemijskog sastava, strukture i gustine (naručno, ako takvog ima).

Uz poštovanje ovih specifičnih zahteva, γ -spektrometrija može biti veoma pogodna metoda za određivanje sadržaja prirodnih radioaktivnih elemenata prvenstveno zato što je:

- nedestruktivna, jednostavna i brza
- omogućava rad sa kilogramskim masama uzorka što povećava verovatnoću da će analizirani element, iako prisutan u tragovima, prevazići prag detekcije, a istovremeno problemu homogenosti raspodele tog elementa u uzorku i njegovoj reprezentativnosti daje marginalni značaj
- omogućava određivanje koncentracije svih γ -emitera samo jednim činom merenja
- omogućava egzaktno utvrđivanje egzistiranja ili neegzistiranja radioaktivne ravnoteže u nizu, odnosno ukazuje na kariku u lancu raspada gde je ona narušena.

Metodološke nesavršenosti γ -spektrometrije vezane su uz problem kvantifikacije efekta samapsorpcije i efikasnosti u vezi sa njom, za teškoće u vezi pribavljanja kvalitetnih standarda, za optimizaciju geometrije uzorak-detektor, način integracije spektralne linije i generalno za redukciju svih vrsta sistematskih i slučajnih grešaka. Sudeći prema literaturi, na ta pitanja nije dat konačan odgovor.

7. PRIMENJENI MERNI UREĐAJ I USLOVI MERENJA

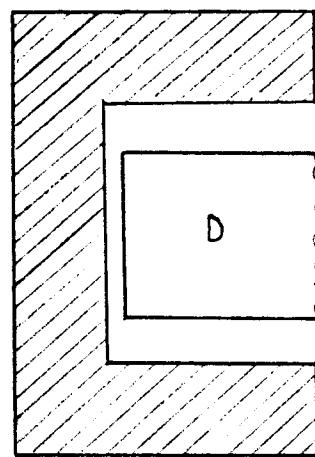
U radu je korišten poluprovodnički HPGe detektor koji svojim karakteristikama zadovoljava zahteve registracije slabe radioaktivnosti prirodnih uzoraka. To je detektor firme "Canberra" tip 7229, cilindričnog oblika, koaksijalne izvedbe, sa jednim zatvorenim krajem. On ima veliku osetljivu zapreminu (90 cm^3), te shodno tome i visoku relativnu efikasnost - oko 25% u odnosu na standardni NaJ(Tl) detektor istih dimenzija i povoljan odnos pik-Compton. Takođe se odlikuje i odličnom energijskom rezolucijom FWHM (Full Weight Half Maksimum) - 1,8 keV na 1332 keV. Detektor je smešten u vakuumsku komoru kriostata gde se tokom merenja kontinualno održava na temperaturi ispod tačke isparavanja tečnog azota.

Low-level counting merenja su obezbedena postavljanjem pasivne (apsorpcione) zaštitne komore oko detektora. Zidovi komore su izrađeni od predratnog gvozdenog lima izvadenog iz potopljenog švedskog broda, pa stoga pouzdano nisu kontaminirani dugoživućim fisionim proizvodima. Debljina zidova je 25 cm, a korisna zapremina od 1 m^3 dozvoljava smeštaj i detektora i Dewarsovog suda. Ispitivanja [15] su pokazala da se ovom zaštitnom komorom postiže znatna redukcija pozadinskog zračenja koja ne potiču od samog materijala komore i radona u komori, npr. faktor redukcije linije ^{40}K je oko 700. Za stabilizaciju varijacija osnovnog zračenja tokom vremena usled klimatskih efekata, obezbedena je dobra ventilacija. Električni impulsi sa detektora su, preko pretpojačavača "Canberra" tip 2001, dovodi u linearni pojačavač "Canberra" tip 1413 na oblikovanje i pojačavanje.

Spektri su registrovani 8192-kanalnim analizatorom firme "Canberra"-series 35 plus, sa polovinom memorijske grupe (4096 kanala), a analiza je izvršena računarskim programom "Sampo".

Merenja uzoraka su izvedena u geometriji Marinelli koja obezbeduje maksimalnu prostornu efikasnost jer uzorak u velikom prostornom uglu ($> 2\pi$) obuhvata detektor (sl.12). Ispitivani uzorci minerala, fosfatnog dubriva i zemljišta su sušeni na 105° , spraše-

ni u avanu i homogenizovani. Kako su za merenje uzimani uzorci velike mase, reprezentativnost i homogenost uzorka nije bila problematična. Prahom je punjen plastični Marinelli nosač tako da ravnomerno i kompaktno (treskanjem ili sabijanjem) popuni celokupnu zapreminu kako bi se postigla ponovljiva i ujednačena gustina pakovanja. Nosač je zatvaran plastičnom folijom i postavljan neposredno uz kapu detektora u cilju postizanja luke reproducibilnosti geometrije snimanja svih uzoraka i maksimalne efikasnosti registracije fotona emitovanih iz uzorka. Odabran je nosač od plastike jer je to radioaktivno-čist materijal sa malim Z što smanjuje apsorpciju i rasejavanje zračenja. Za sve uzorke korišten je isti nosač, što znači da su svi uzorci imali istu zapreminu, a masa je, zbog različitih gustina ispitivanih materijala, varirala. Dimenzije korištenog Marinelli nosača su takve da je u njih stalo od 0,46 - 0,57 kg uzorka. Pre merenja, koncertrovani uzorci su držani hermetički zatvoreni u plastičnim posudama oko mesec dana da bi se uranov niz uravnotežio ako je do poremećaja ravnoteže došlo emaniranjem (tj. migracijom gasovitog radona iz mineralnog uzorka u okolnu sredinu).



SLIKA 12. Geometrija Marinelli;
Srađirano - uzorak
D - detektor

Uzorci su snimani od 30 - 90 ks, zavisno od njihove aktivnosti, što je dovoljno dugo vreme da se u spektru može odrediti broj impulsa u odabranim analitičkim pikova sa greškom manjom od 4% [10].

Kako su ispitivani prirodni uzorci, bila je neophodna korekcija snimljenog spektra na nivo prirodne radioaktivnosti okoline koju detektor u zaštitnoj komori registruje kao fon. Za razdvajanje spektra prirodnog fona od spektra uzorka, izvršeno je blanko snimanje sa praznim Marinelli nosačem u istoj geometriji, tokom 70 ks. Iz tako dobijenog spektra fona, izračunat je broj impulsa u svakom analitičkom piku i taj broj, sveden na vreme snimanja uzorka, oduziman je od broja impulsa u odgovarajućim pikovima uzorka. Naravno pre bilo kakvog merenja, morala je biti izvedena kalibracija spektrometra na energije i intenzitete. Fitovanje kalibracionog grafika izvedeno je na osnovu zadatih kalibracionih tačaka (linearnom interpolacijom za energije odnosno log-log interpolacijom za intenzitete) pomoću računarskog programa Sampo. Prednost primene ovog programa je ta što on vrši i kalibraciju na oblik pika, odnosno pri obradi površine pika koristi prekalibrisane parametre za podešavanje oblika pika, što bitno povećava tačnost, konzistentnost i brzinu podešavanja (fitovanja).

**Matematički metodi i algoritmi koje koristi
računarski program Sampo**

Programom Sampo se rešavaju četiri glavna matematička problema analize:

- traženje γ -pikova tj. određivanje centroide (u kanalima) spektralnih pikova
- kalibracija oblika pika tj. određivanje parametara koji definisu oblik spektralnog pika
- fitovanje pikova tj. određivanje površine spektralnih pikova na osnovu prekalibrisanih parametara oblika pika i
- identifikacija nuklida prisutnih u spektru i određivanje njihovih odgovarajućih aktivnosti

Sampo identificuje pik (po statističkom kriterijumu) na onom kanalu za koji je odnos drugog izvoda funkcije odbroja i njegove standardne devijacije (SIGNIFICANCE) veći od ulaznog parametra SIGN.-praga osetljivosti koji približno kazuje koliko je standardnih devijacija pikova iznad backgrounda (Comptonovog kontinuma).

Što se tiče oblika pika, on bi, meren idealnim poluprovodnič-

kim detektorom, trebao biti Gausova funkcija zbog statističke prirode proizvodnje nosilaca nanelektrisanja. Stvarno, on to nije jer nekompletna kolekcija nanelektrisanja uzrokovana nečistoćama materijala detektora i površinskim efektima kao i šumom i nestabilnošću prateće elektronike te slučajni suming na visokim iznosima odbroja, teže da prošire pik i rastegnu ga, specijalno na niskoenersetskoj strani. Sampo uračunava te efekte u funkciju oblika pika i prekalibrise parametre oblika koristi pri fitovanju pika. Oblik pika se daje kao funkcija tri parametra: širine centralnog Gausovog dela i rastojanja centroide pika do tačaka na kojima se gornji i donji "rep" glatko pridružuje Gausovom delu. Kalibracija na oblik se izvodi izražavanjem parametara oblika kao funkcije broja kanala, a na osnovu nekoliko statistički dobrih, izolovanih singuletnih pikova.

Fitovanje pikova, Sampo izvodi metodom najmanjih kvadrata tj. minimiziranjem otežinjene sume kvadrata fitovanih odstupanja. Minimiziranje χ^2 se vrši iterativnim gradijentim tipom minimizacijskog algoritma i to alternativno (po izboru korisnika) linearnim ili nelinearnim metodom. U linearnom metodu, centroide pikova su fiksirane, a minimizacija se izvodi u odnosu na visine pikova i parametre backgrounda. U nelinearnom metodu i centroide pikova su slobodne (promenljive) što čini minimizacioni problem mnogo složenijim odnosno njegovo rešavanje zahteva primenu dugotrajnog iterativnog gradijentnog algoritma. U tom slučaju procena greške fitovanja data je kao koren iz dijagonalnih elemenata inverzije matrice drugih izvoda χ^2 funkcija.

Pri našim merenjima odabran je linearni fit-mod za singuletnе i nelinearni fit-mod za multipletne pikove.

Odbroj backgrounda (Comptonovog kontinuma) Sampo nalazi integraljenjem funkcije backgrounda u intervalu: centroida pika $\pm 2\sigma$. Rezultat se množi koeficijentom normalizacije prema backgroundu pod idealnim Gausovim pikom. Ovaj metod obezbeđuje vrednost nezavisnu od širine fitovanog intervala i daje background za svaki član multipleta zasebno.

Identifikacija nuklida nije vršena programom Sampo jer za naše potrebe (a i u skladu sa istraživačkim tipom i razvojnom fazom rada) postojeća programska biblioteka nije bila dovoljna.

8. KALIBRACIJA γ -SPEKTRA NA ENERGIJE I INTENZITETE

8.1 ENERGIJSKA KALIBRACIJA γ -SPEKTRA

V A Z U D O

Položaj linije u spektru markira se rednim brojem kanala nad kojim leži njena centroida - vrh, maksimum. Centroida je geometrijski "centar teže" pika i ona nije obavezno locirana na celobrojnom kanalu, niti je pik, u odnosu na nju, obavezno simetričan. No, tačnost određivanja položaja linije uslovljena je statistikom, tj. brojem skupljenih impulsa.

Dobra statistika pika zahteva toliko dugo snimanje spektra koliko je potrebno da broj impulsa pod pikom bude reda veličine 10^4 . Tada greška određenja maksimuma linije obično ne prevaziđa 1% od njene širine na poluvisini (FWHM).

Da bi se iz pročitanog broja kanala nad kojim leži centroida nekog pika, mogla odrediti energija korespondirajućeg γ -fotona, vrši se prethodno energijska kalibracija spektra. Dakle, svrha energijske kalibracije je definisanje korespondencije između kanala i energije.

Kalibracija na energije se izvodi snimanjem γ -spektara nekoliko standardnih izvora - uzoraka čistih izotopa sa tačno poznatim energijama (i greškama njihovog određivanja) najintenzivnijih linija. Potreban broj linija zavisi od željene tačnosti, linearnosti višekanalnog analizatora i energijskog opsega koji se kalibriše. Obično je nekoliko linija na svakih 1000 keV dovoljno.

Snimani su spektri standardnih izvora ^{60}Co , ^{137}Cs i ^{139}Ba (γ -REFERENCE SOURCE SET, The Radiochemical Centre Amersham). Odabrani su tako da svojim linijama "pokrivaju" što širu spektralnu oblast i obuhvate najveći deo one koja je od interesa za analizu urana i torijuma u prirodnim uzorcima tj. one oblasti u kojoj leže njihove glavne γ -linije.

Dobijeni su rezultati (Tabela 7):

IZVOR	E[keV] TABLICNO	$J_{\gamma}[\%]$	CENTROIDA [KANALA]	FWHM [KANALA]
^{133}Ba	80,989	34,2	90,2	2,7
	276,388	7,1	489,0	2,5
	302,851	18,4	543,2	2,9
	355,999	68,2	651,4	2,8
	358,841	8,9	708,1	2,2
^{137}Cs	661,660	85,2	1276,3	3,4
^{60}Co	1173,237	99,9	2320,8	3,5
	1332,501	99,9	2645,9	3,4

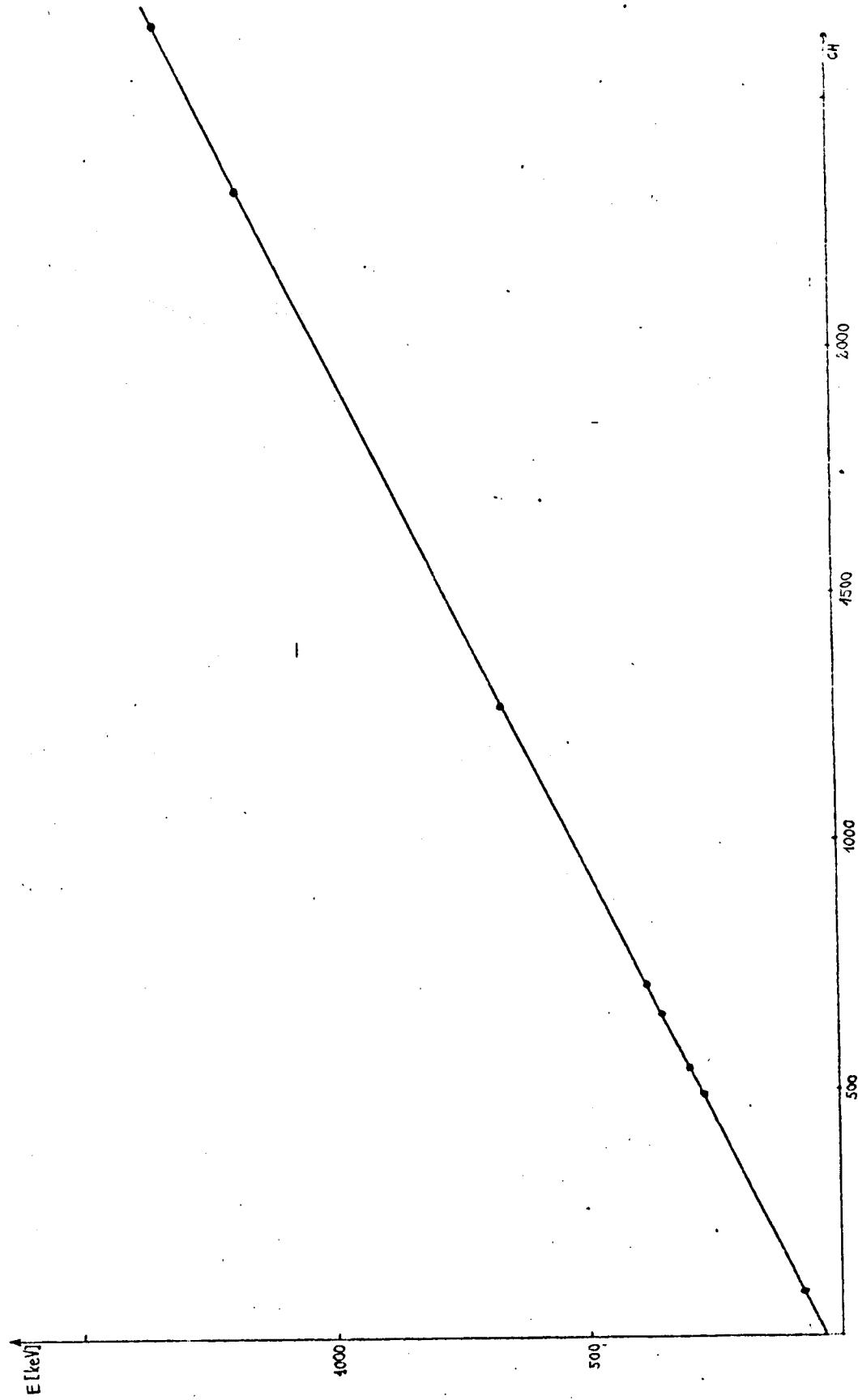
TABELA 7. Kalibracija spektrometra na energije

Dakle, svakoj tabličnoj energiji pridružen je kanal i sugerisana greška u njegovom nalaženju (1% od FWHM [kanala]). Ta se greška naravno može i izračunati nakon utvrđivanja funkcije CH (broj kanala) = $f(E)$, a što program Sampo i čini na osnovu "ubačenih" neodređenosti energija.

Sampo vrši linearu interpolaciju između svake dve date kalibracione tačke, a ispod prve i iznad poslednje, linearu ekstrapamaciju od dve najblize tačke. Na sl.13 predstavljen je kalibracioni grafik za energije, dobijen provlačenjem prave linije između prve i poslednje kalibracione tačke. Pomoću takvog grafika se najjednostavnije vrši provera linearnosti mernog sistema. Svaka nelinearnost bi se detektovala kao odstupanje tačke (u granicama svoje greške u keV) od prave linije. Linearost energijske kalibracije se mora uvek proveravati, a odstupanja od par keV smatraju se ozbiljnim, zahtevaju ispitivanje uzroka i njihovo eliminisanje.

Upotrebom 4096 kanala (polovine memorije) višekanalnog analizatora za snimanje spektralne oblasti od 0 do 2 MeV, implicira se energijska kalibracija od oko 0,5 keV po kanalu. Ovo omogućuje, obzirom na rezoluciju korištenog detektora, da FWHM pika odgovara 3-4 kanala (tabela 7.), a što opet obezbeđuje kvalitetnu obradu spektra.

Energijska kalibracija spektra predstavlja preduslov za kvantitativnu analizu spektra γ -zračenja. Slično tome, kalibracija na efikasnost detekcije predstavlja preduslov za kvantitativnu analizu - određivanje intenziteta spektralnih linija.



SLIKA 13. Kalibracija γ -spektra na energije

8.2 KALIBRACIJA NA EFIKASNOST DETEKCIJE

Smisao kalibracije detektora na efikasnost jest definisanje verovatnoće detekcije γ -kvanta u funkciji njegove energije. Ona se načelno izvodi snimanjem spektra kalibracionog ili referentnog izvora poznate aktivnosti.

Međutim, u spektrometriji prirodnih uzoraka (dakle velikih uzoraka) javlja se problem u vezi sa nalaženjem odgovarajućeg referentnog izvora. Naime, dobar kalibracioni izvor morao bi:

- 1) imati tačno određenu aktivnost u dovoljno, ravnomerno raspoređenih energijskih tačaka (po jednu na otprilike svakih 100 keV), a gusto u niskoenergetskoj oblasti, gde funkcija $\epsilon = f(E)$ ima maksimum;
- 2) verno oponašati sve, za verovatnoću detekcije, bitne osobine ispitivanih uzoraka.

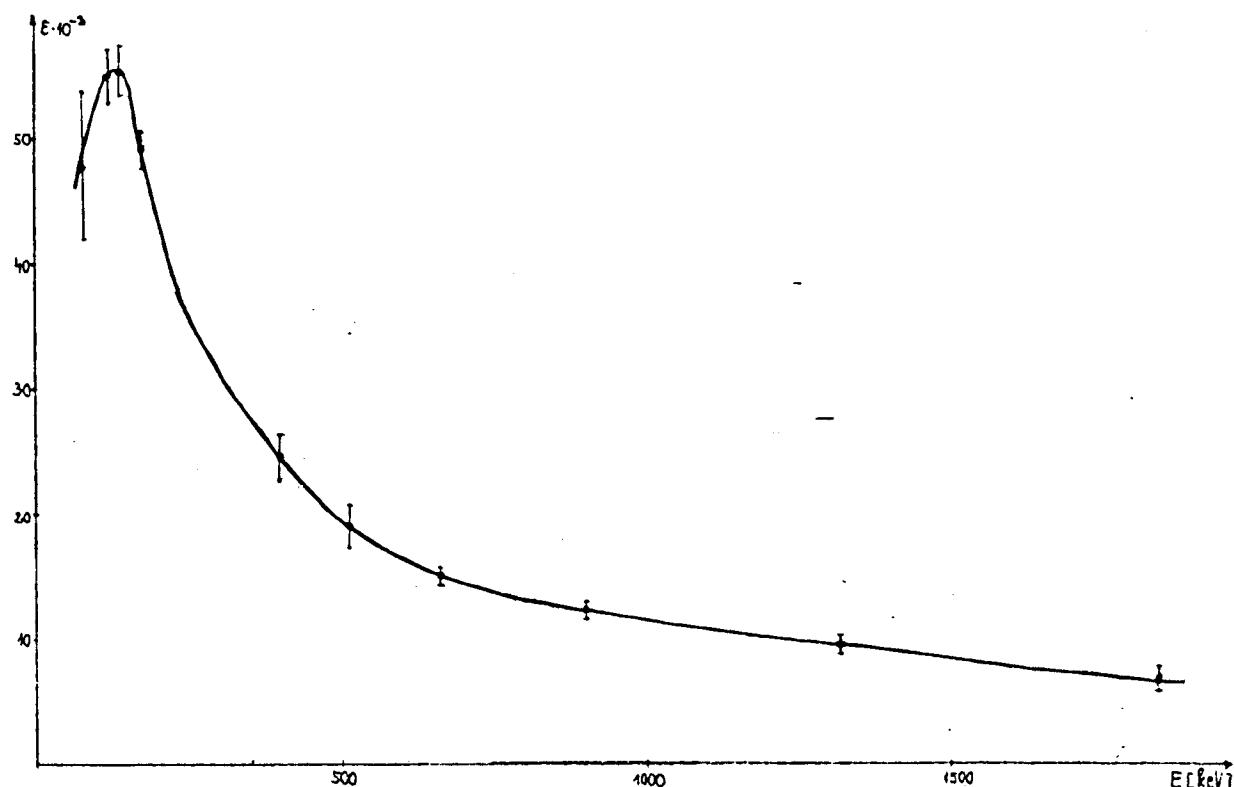
Ovo poslednje zato jer efikasnost detekcije ne podrazumeva samo

- verovatnoću detekcije vezanu sa veličinu osetljive zapremine detektora i verovatnoću skupljanja nastalih nosilaca nanelektrisanja u detektoru, nego i
- verovatnoću detekcije uslovljenu specifičnošću geometrije uzorak-detektor, a posebno
- verovatnoću transmisije γ -zraka od mesta nastanka do mesta detekcije.

U slučaju "debelih" uzoraka sa kakvima se ovde radi, na transmisiju bitno utiče transparentnost materijala samog uzorka za γ -zrake, odnosno stepen moguće samoapsorpcije.

Stoga kalibracija na efikasnost detekcije koja je, za naše potrebe određivanja koncentracije urana i torijuma, izvršena na osnovu referentnog uzorka peska smatra se više preliminarnim, nego idealnim rešenjem. Grafik na sl.14. prikazuje dobijenu zavisnost efikasnosti od energije γ -zraka. On je konstruisan na osnovu Tabele 8. koja sadrži energije detektovanih γ -linija uzorka peska (sa

njihovim neodredenostima u zagradi) i njima odgovarajućih poznatih efikasnosti (sa njihovim greškama određivanja u zagradi).



SLIKA 14. Kalibracioni grafik za efikasnost detekcije

No, kako se mereni uzorci razlikuju po hemijskom sastavu i drugim osobinama od kalibracionog uzorka peska, kako kalibracione tačke ne odgovaraju linijama, ni izotopima čiji će se intenzitet odrediti u uzorcima i kako je na raspolaaganju bilo nedovoljno kalibracionih tačaka u niskoenergetskoj oblasti spektra, kasnije je izvršena rekalibracija odnosno dokalibracija spektrometra na efikasnost za energijsku oblast ispod 130 keV. To je izvedeno na osnovu snimljenog spektra standardnog uzorka fosfata u kojem je koncentracija urana prethodno pouzdano odredena u drugoj laboratoriji. Način na koji je taj standard poslužio kao sekundarni referentni kalibracioni izvor biće opisan u jednom od narednih pogлавlja.

$E[\text{keV}]$	$\epsilon \cdot 10^{-9}$
88,0341(11)	48(7)
122,0612(15)	55,2(18)
136,4730(15)	55,8(20)
165,853(7)	49,5(14)
391,690(7)	24,4(21)
513,996(16)	19,0(18)
661,660(3)	17,7(6)
898,065(17)	12,3(5)
1173,237(4)	10,7(3)
1132,501(5)	9,7(3)
1836,077(18)	6,67(23)

TABELA 8. Kalibracija spektrometra na intenzitetu

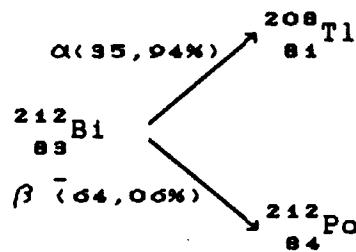
9. PROBLEMI SPEKTRALNIH INTERFERENCI U γ -SPEKTRU STANDARDNOG UZORKA

Prvostepena istraživanja u nalaženju pouzdane metode za određivanje koncentracije urana i torijuma u prirodnim uzorcima, izvršena su analiziranjem γ -spektra etalona - uzorka fosfata (šifrovanih kao F 125) za koga je prethodno u Institutu "Boris Kidrić" u Vinči utvrđeno da sadrži (125 ± 12) ppm urana.

Osnovni zadatak te kvalitativne analize bio je:

- 1) odabiranje najpogodnijih spektralnih linija γ -zračenja s obzirom na
 - a) njihov intenzitet u realnim eksperimentalnim uslovima i
 - b) spektalnu čistoću
- 2) utvrđivanje prisustva spektralnih interferencijskih razmatranje mogućnosti njihove korekcije.

U tu svrhu prvo je proučen spisak svih mogućih γ -prelaza svih članova sukcesivnog raspada ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th . Račvanja u nizu tj. alternativni tip raspada s verovatnoćom manjom od 0,1% nisu uzimana u razmatranje jer, objektivno, γ -prelazi koji ih prate nemogu (bez obzira na tabličnu vrednost J_{γ}) imati dovoljan intenzitet da bi, u uslovima snimanja prirodnih uzoraka, mogli biti vidljivi u spektru (i prelazima za koje je $J_{\gamma} = 100\%$, registrovani intenzitet bi bio $100 \cdot (0,1) \leq 0,1\%$). Od svih mogućih grananja u sva tri radioaktivna niza, tako je preostalo da se mora imati u vidu samo ono u Th-nizu:



(Napomena: u U-Ac nizu ova granica eliminacije grananja lanca povećana je na 3%, imajući na umu malu izotopsku obilnost ^{235}U , dak-

le i trace-level prisutno u prirodnim uzorcima).

Potom je, prema TABLE OF RADIOACTIVE ISOTOPES, sačinjen spisak odabranih γ -prelaza za sve članove svakog radioaktivnog niza posebno, prema kriterijumu:

- a) da su energije tih γ -prelaza u okviru intervala 30-1800keV, tj. u okviru mernog opsega detektora i odabranih instrumentalnih uslova
- b) da njihov tablični intenzitet (J_{γ}) bude najmanje 0,1%. Ovo treba shvatiti kao apsolutno donju granicu, ali je ona po potrebi pomerana naviše, npr. za ^{235}U -niz je (u skladu sa pomenutim obrazloženjem) multiplicirana čak 10 puta.

Tabele 9., 10. i 11. daju pregled tako odabranih linija karakterisanih pripadajućim energijama $E[\text{keV}]$ i teorijskim intenzitetima $J_{\gamma} [\%]$.

Sa * su označene linije koje su se, pri podešenim mernim uslovima ($m=478,9\text{g}$ $t=68,5\text{ks}$) registrovale u spektru standarda. Uočljivo je da su registrovane sve navedene linije u ^{238}U -nizu, ali nijedna više, nijedna nenavedena. To znači da za koncentracije urana od oko 125 ppm (kolika je u standardu), strogo važi pretpostavljeni kriterijum: u γ -spektru su vidljive sve linije za koje je $J_{\gamma} > 0,1\%$. (Linija ^{214}Bi na 426,50keV, čiji je $J_{\gamma} = 0,1\%$, ne registruje se).

Kako u drugim uzorcima koje treba analizirati, očekujemo sličnu ili manju koncentraciju, sigurno je da će napravljeni izbor linija biti dovoljan.

Iz spiska linija ^{235}U -niza, pri istim uslovima, vidljive su samo najintenzivnije linije, tako da se izbor linija može i suziti, uvodeći kriterijum $J_{\gamma} > 3\%$ (umesto $J_{\gamma} > 1\%$).

Istovremeno, od predloženih linija Th-niza, registruje se samo par najintenzivnijih, ali kako unapred ne znamo koncentraciju torijuma u standardu, iz toga ne možemo za sada ništa više zaključiti, nego da je ona vrlo mala.

IZOTOP	$T_{1/2}$	E[keV]	$J_\gamma [\%]$
$^{232}_{\text{Th}}$	$1,405 \cdot 10^{10}$	59	0,2
$^{228}_{\text{Ra}}$	6,7 god	-	-
$^{228}_{\text{Ac}}$	6,13 h	99,55	1,3
		105,36	2,0
		129,03	2,9
		209,39	4,1
		270,26	3,8
		328,07	3,5
		338,42 *	12,4
		409,62	2,2
		463,10	4,6
		562,65	1,0
		581,52	<3
		755,28	1,3
		772,28	1,1
		794,79	4,6
		835,60	1,7
		911,16 *	29
		964,64 *	5,8
		968,97 *	17,4
		1459,19	1,1
		1496,0	1,0
		1588,23	3,6
		1630,47	1,9
$^{228}_{\text{Th}}$	1,91313 god	84,26	1,2
$^{224}_{\text{Ra}}$	3,665 d	240,76	3,9
$^{220}_{\text{Rn}}$	55,6 s	-	-
$^{218}_{\text{Po}}$	0,145 s	-	-
$^{212}_{\text{Pb}}$	10,64 h	238,58 *	43,6
		300,03	3,4
$^{212}_{\text{Bi}}$	60,55 min	39,85	1,1
		727,25	6,6
		785,51	1,1
		1620,66	1,5
$^{212}_{\text{Po}}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$ s	-	-
$^{208}_{\text{Tl}}$	3,07 min	74,97	3,6
		84,80	1,3
		277,28	6,8
		510,61 *	21,6
		583,02 *	86
		763,06	1,6
		860,30	12

TABELA 9. Odabrane γ -linije torijumovog niza

IZOTOP	$T_{1/2}$	E[keV]		$J_\gamma [\%]$
$^{235}_{\text{92}}\text{U}$	$6,85 \cdot 10^8$ god	88,96	*	3,4
		93,35	*	5,5
		105,36		1,9
		109,18		1,5
		143,79	*	10,5
		163,38	*	4,7
		185,74	*	53
		202,14		1,0
		205,33	*	4,7
$^{231}_{\text{90}}\text{Th}$	25,52 h	84,20		6,6
$^{231}_{\text{91}}\text{Pa}$	$3,248 \cdot 10^4$ god.	283,67		1,6
		300,07	D *	2,4
		302,67		1,7
		330,07		1,3
$^{227}_{\text{89}}\text{Ac}$	21,7728 god.	99,7		2,0
$^{227}_{\text{89}}\text{Th}$	18,7176 dana	160,0		1,4
		50,14		8,5
		88,47		3,1
		235,97	*	11,2
		256,24	*	6,7
		329,84		2,7
$^{229}_{\text{88}}\text{Ra}$	11,43 d	94,91		8,9
		97,91		2,8
		144,18	*	3,3
		154,18	*	5,6
		269,39	*	13,6
		323,88	*	3,9
		338,28	*	2,8
		444,94		1,3
$^{219}_{\text{85}}\text{Rn}$	3,96 s	271,13	*	9,9
$^{215}_{\text{84}}\text{Po}$	$1,78 \cdot 10^{-3}$ s	401,70	*	6,6
$^{211}_{\text{82}}\text{Pb}$	36,1 min	-		-
		404,86	*	3,8
		427,00		1,7
		831,86	*	3,8
$^{211}_{\text{89}}\text{Bi}$	2,13 min	350,10	*	12,8
$^{207}_{\text{81}}\text{Tl}$	4,77 min	-		-

TABELA 10. Odabrane γ -linije uran - aktinujumovog niza

IZOTOP	$T_{1/2}$	E [keV]	$J_\gamma [\%]$
$^{238}_{\text{U}}$	$4,51 \cdot 10^9$ god	-	-
$^{234}_{\text{Th}}$	24,10 d	63,29 92,35	* 3,8 2,7
		92,78 } D	2,7
		112,80	* 0,2
$^{234}_{\text{Pa}}$	1,18 min ⁺	98,43	* 0,2
		766,41	* 0,2
		1001,00	* 0,6
$^{234}_{\text{U}}$	$2,44 \cdot 10^5$ god.	-	-
$^{230}_{\text{Th}}$	$7,7 \cdot 10^4$ god.	67,68	* 0,4
$^{228}_{\text{Ra}}$	1600 god.	186,1	* 3,3
$^{222}_{\text{Rn}}$	3,823 d	510	0,1
$^{222}_{\text{Po}}$	3,05 min	-	-
$^{214}_{\text{Pb}}$	26,8 min	53,17	* 1,1
		241,92	* 7,5
		258,94	* 0,6
		274,56	* 0,3
		295,09	* 19,2
		351,87	* 37,1
		462,05	* 0,2
		480,32	* 0,3
		487,13	* 0,4
		533,50	* 0,2
		580,06	* 0,4
		785,83	* 1,1
		837,99	* 0,6
$^{214}_{\text{Bi}}$	19,7 min	273,70	* 0,2
		386,83	* 0,4
		388,95	* 0,4
		405,73	* 0,2
		426,50	* 0,1
		454,83	* 0,3
		469,86	* 0,13
		609,31	* 46,1
		665,44	* 1,6
		703,07	* 0,5
		719,83	* 0,4
		768,35	* 4,9
		806,16	* 1,2
		821,17	* 0,2
		934,04	* 3,1
		964,07	* 0,4
		1051,95	* 0,3
		1070,02	* 0,3

TABELA 11. Odabrane γ -linije uran - radijumovog niza

²¹⁴ ₈₃ Bi		1120,27	*	15,0
		1133,65	*	0,3
		1155,18	*	1,7
		1207,67	*	0,5
		1238,11	*	5,9
		1280,95	*	1,5
		1377,66	*	4,0
		1385,30	*	0,8
		1401,48	*	1,4
		1407,97	*	2,5
		1509,22	*	2,2
		1538,49	*	0,4
		1543,35	*	0,4
		1583,22	*	0,7
		1599,30	*	0,3
		1661,26	*	1,2
		1683,99	*	0,2
		1729,58	*	3,1
		1764,49	*	15,9
		1847,41	*	2,1
²¹⁴ ₈₄ Po	$1,64 \cdot 10^{-4}$ s	-	-	-
²¹⁴ ₈₄ Po	22,3 god	46,52	*	4,1
²¹⁰ ₈₃ Bi	5,012 d	-	-	-
²¹⁰ ₈₃ Po	138,378 d	-	-	-

TABELA 11. *Nastavak*

(Napomena: D = nerazdvojeni dublet; ${}^+ \beta$ -raspadom ²³⁴Th može nastati i drugi izomer ²³⁴Pa ($T_{1/2} = 6,7$ h) sa više intenzivnih γ -prelaza, ali je njegova verovatnoća nastanka samo 0,15%.)

Koliko su "upotrebljive" ove odabrane linije moglo bi se proceniti nakon što se testira:

- 1) da li se položaj linije u spektru poklapa sa linijama drugih izotopa
- 2) da li je rezolucija detektora dovoljna da tu liniju razdvoji od drugih potpuno (kao singuletni pik) ili delimično (u vidu multipleta)
- 3) da li je intenzitet linije dovoljan da se snižavanjem koncentracije izotopa koji je emituje, ona brzo ne utopi u fluktuacije fona.

Kod ispitivanja spektralnih interferencija treba uzeti u razmatranje ne samo linije, unutar jednog radioaktivnog niza, nego sva tri zajedno jer to odgovara njihovoj realnoj, prirodnoj pre-

zentaciji. Takođe treba uključiti eventualne smetnje od lakših prirodnih radioaktivnih elemenata koji su čest ili neminovan kontaminitet prirodne sredine (kao što je npr. ^{40}K sa linijom na 1460,75 keV), interferirajući efekat linije anihilacionog zračenja na 511 keV, ili x-zračenja u niskoenergetskoj oblasti. Radi lakšeg uočavanja spektralnih interferenci napravljen je nov spisak odabranih linija, surstanih prema rastućim energijama (Tabela 12.).

E[keV]	$J_{\gamma}[\%]$	IZOTOP	NAPOMENA
39,85	1,1	^{212}Pb	
46,52	4,1	^{240}Pb	*
50,14	8,5	^{227}Th	
53,17	1,1	^{214}Pb	*
59	0,2	^{232}Th	
63,28	3,8	^{234}Th	*
67,68	0,4	^{230}Th	*
72,87	1,3	^{211}Bi	• interferira sa x-zracima Pb
74,97	$3,6 \times 0,36$	^{208}Tl	• - -
84,20	6,6	^{231}Th	
84,26	1,2	^{228}Th	F - -
84,80	$1,3 \times 0,36$	^{208}Tl	
88,47	3,1	^{227}Th	D - -
88,96	3,4	^{235}U	
92,35	2,7	^{234}Th	D * - -
92,78	2,7	^{234}Th	T(?)
93,35	5,5	^{235}U	D(?)
94,91	8,9	^{229}Ra	
97,91	2,8	^{229}Ra	- -
98,43	0,2	^{234}Pa	T *
99,55	1,3	^{228}Ac	

TABELA 12. Odabrane γ - linije sva tri prirodna niza surstane po rastućim energijama

105,36	2,0	^{235}U	D
105,36	2,0	^{228}Ac	
109,18	1,5	^{235}U	
112,80	0,24	^{234}Th	*
129,03	2,0	^{228}Ac	
143,79	10,5	^{235}U	D *
144,18	3,3	^{229}Ra	
153,89	1,0	^{228}Ac	D *
154,18	5,6	^{229}Ra	
160,0	1,4	^{227}Ac	
163,38	4,7	^{235}U	*
185,74	53	^{235}U	D *
186,10	3,3	^{228}Ra	
205,33	4,7	^{235}U	*
209,39	4,1	^{228}Ac	
235,97	11,2	^{227}Th	*
238,58	43,6	^{212}Pb	*
240,76	3,9	^{224}Ra	D *
241,92	7,5	^{214}Pb	
256,24	6,7	^{227}Th	*
258,94	0,6	^{214}Pb	*
269,39	13,6	^{229}Ra	*
270,26	3,8	^{228}Ac	D *
271,13	9,9	^{219}Rn	
273,70	0,2	^{214}Bi	D *
274,56	0,32	^{214}Pb	
277,28	6,8x0,36	^{208}Tl	
283,67	1,6	^{231}Pa	
295,10	19,2	^{214}Pb	
300,0	3,3	^{212}Pb	D
300,1	2,4	^{231}Pa	
302,67	1,7	^{231}Pa	T(?)
323,88	3,9	^{229}Ra	*

TABELA 12. Nastavak

328,07	3,5	^{228}Ac
329,84	2,7	^{227}Th
330,07	1,3	^{231}Pa
338,28	2,8	^{229}Ra
338,42	12,4	^{228}Ac
350,1	12,8	^{211}Bi
351,87	37,1	^{214}Pb
386,63	0,4	^{214}Bi
388,95	0,4	^{214}Bi
401,7	6,6	^{229}Ra
404,86	3,4	^{211}Pb
405,73	0,2	^{214}Bi
409,62	2,2	^{228}Ac
427,0	1,7	^{211}Pb
444,94	1,3	^{229}Ra
454,8	0,32	^{214}Bi
462,05	0,2	^{214}Pb
463,10	4,6	^{228}Ac
469,86	0,13	^{214}Bi
480,32	0,3	^{214}Pb
487,13	0,4	^{214}Pb
510,0	0,1	^{222}Ra
510,61	21,6x0,36	^{208}Tl
533,50	0,2	^{214}Pb
562,65	1,0	^{228}A
580,06	0,4	^{214}Pb
581,52	<3	^{228}Ac
583,02	86x0,36	^{208}Tl
609,311	46,1	^{214}Bi
665,44	1,6	^{214}Bi
703,07	0,5	^{214}Bi
719,83	0,4	^{214}Bi

interferira sa
anihilacionim
zračenjem

D •

TABELA 12. *Nastavak*

727,25	6,6	^{212}Bi
766,41	0,7	^{234}Pa *
768,35	5	^{214}Bi ↓
772,28	1,1	^{228}Ac
785,51	1,1	^{212}Bi } D *
785,83	1,1	^{214}Pb } D
794,79	4,6	^{228}Ac
806,155	1,2	^{214}Bi *
821,14	0,2	^{214}Bi *
831,1	12,8	^{211}Pb *
835,60	1,7	^{228}Ac
837,99	0,6	^{214}Pb *
860,30	12x0,36	^{208}Tl
911,16	29	^{228}Ac *
934,04	3,2	^{214}Bi *
964,07	0,4	^{214}Bi } D *
964,64	5,8	^{228}Ac } D ↓
968,97	17,4	^{228}Ac ↓
1001,0	0,7	^{234}Pa *
1051,95	0,3	^{214}Bi *
1070,02	0,3	^{214}Bi *
1120,27	15,0	^{214}Bi *
1133,65	0,3	^{214}Bi *
1155,2	1,7	^{214}Bi *
1207,67	0,5	^{214}Bi *
1238,8	5,9	^{214}Bi *
1280,95	1,5	^{214}Bi *
1377,66	4,0	^{214}Bi *
1385,30	0,8	^{214}Bi *
1401,48	1,4	^{214}Bi *
1407,97	2,5	^{214}Bi ↓
1459,19	1,1	^{228}Ac • interferira sa ^{40}K
1496,0	1,1	^{228}Ac
1509,2	2,2	^{214}Bi *

TABELA 12. Nastavak

1538,49	0,4	^{214}Bi	*
1543,35	0,35	^{214}Bi	*
1583,22	0,7	^{214}Bi	*
1588,2	3,6	^{228}Ac	
1594,78	0,26	^{214}Bi	
1599,30	0,33	^{214}Bi	*
1620,7	1,5	^{212}Bi	
1630,47	1,9	^{228}Ac	
1661,26	1,2	^{214}Bi	*
1683,99	0,24	^{214}Bi	*
1729,59	3,1	^{214}Bi	*
1764,49	15,9	^{214}Bi	*
1838,37	0,38	^{214}Bi	*
1847,41	2,12	^{214}Bi	*
1873,11	0,23	^{214}Bi	*

TABELA 12. *Nastavak*

Napomena: * - vidljive u spektru standarda

D;T - nerazvojeni dublet odnosno triplet

— program SAMPO obraduje kao multiple

• - postoji linija, ali je neizvesno da li potiče od
 γ -zračenja datog izotopa ili od prekrivajućeg
x-zračenja (ili zračenja negog drugog porekla)

S druge strane, ako linija nekog potomka u ^{238}U , ^{235}U ili Th-nizu "prode" kroz ovaj test kvaliteta, ona nesumnjivo može poslužiti za pouzdano nalaženje koncentracije tog potomka, ali za određivanje koncentracije U, odnosno Th, "upotrebljiva" je samo u slučaju dokazane nenarušene radioaktivne ravnoteže u tom nizu. Ovo upućuje na dalje pravilo selekcije podobnih linija:

- prvo, potražiti pogodne (prema gornjim kriterijumima) linije samog ^{238}U , ^{235}U odnosno ^{232}Th
- drugo, ako takvih nema, odabratи najpogodnije linije doradijumskih produkata raspada niza (znajući da se radioaktivna ravnoteža najverovatnije narušava na stepenu

- radijuma)
- i treće, ako ni takvih nema, odabratи najpogodniju liniju Ra ili njegovih produkata raspada, ali uz obavezu proverе radioaktivne ravnoteže.

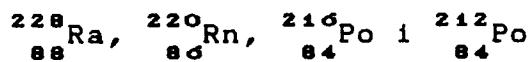
Postoji još jedna mogućnost "upotrebe" spektralno - čistih i intenzivnih linija. Naime, ako jedan član niza ima takve linije u različitim delovima spektra, mogla bi se, na osnovu izračunate aktivnosti iz visokoenergetske linije odreditи efikasnost na energiji niskoenergetske linije, dakle u oblasti gde je efikasnost, po pravilu, slabo definisana. Ako se još, proverom dokaže postojanje radioaktivne ravnoteže u nizu, onda postoji dovoljan broj tačaka za izvođenje precizne kalibracije na efikasnost u kritičnoj oblasti ($<130\text{keV}$).

Sledeći ova uputstva, analizirane su karakteristike odabranih linija tri radioaktivna niza na osnovu snimljenog spektra standarda s ciljem:

- a) da se predloži jedna ili par linija na osnovu kojih bi se najpouzdanije odredile koncentracije aktivnosti urana i torijuma.
- b) da se ispita mogućnost dokalibracije (rekalibracije) niskoenergetske oblasti na efikasnost.

9.1 SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE γ -LINIJA TORIJUMOVOG NIZA

Već u prvoj eliminaciji, isključeni su iz razmatranja sledeći članovi torijumovog niza:



jer nemaju (po energijama i/ili intenzitetu) odgovarajuće γ -prelaze koji prate njihov α - ili β -raspad.

Najbogatiji izbor linija ima $^{228}_{\text{Ac}}$, a po nekoliko "obećavajuće" intenzivnih $^{212}_{\text{Pb}}$, $^{212}_{\text{Bi}}$ i $^{208}_{\text{Tl}}$. U spektru standardnog fosfata vidljivo je samo 5 linija koje odgovaraju potomcima raspada torijuma i to su one sa najvećim teorijskim intenzitetom:

3 linije $^{228}_{\text{Ac}}$ na 911,16 keV ($J_{\gamma} = 29\%$)
968,97 keV ($J_{\gamma} = 17,4\%$)
338,42 keV ($J_{\gamma} = 12,4\%$),

i 2 linije njegovih produkata raspada:

$^{212}_{\text{Pb}}$ na 238,58 keV [$J_{\gamma} = 43,6\%$]
i $^{208}_{\text{Tl}}$ na 583,0 keV [$J_{\gamma} = (86 \times 0,36)\%$, zbog grananja lanca].

Pik koji se javlja na energiji od 964 keV verovatno potiče od $^{214}_{\text{Bi}}$ (964,07 keV, $J_{\gamma} = 0,4\%$) a ne od $^{228}_{\text{Ac}}$ (964,64 keV, $J_{\gamma} = 5,8\%$) jer se, pri ovoj koncentraciji torijuma u uzorku, linije sličnog intenziteta ne registruju (npr. nema linije $^{212}_{\text{Bi}}$ na 727,25 keV, $J_{\gamma} = 6,6\%$).

Razmatrajući spektralne interference, prema Tabeli 12, vidljivo je da:

- a) linija $^{228}_{\text{Ac}}$ na 338,43 keV predstavlja nerazdvojni dublet sa linijom $^{228}_{\text{Ra}}$ na 338,28 keV, $J_{\gamma} = 2,8\%$; a
- b) program Sampo obraduje kao multiplete:
 - liniju $^{228}_{\text{Ac}}$ na 968,97 keV u dubletu sa složenom

linijom ^{228}Ac - ^{214}Bi na 964 keV
 - liniju ^{212}Pb na 238,58 keV u tripletu sa linijom ^{227}Th
 na 236 keV i složenom linijom ^{224}Ra - ^{214}Pb na 241 keV
 - a liniju ^{208}Tl na 583,02 keV u dubletu sa linijom
 ^{214}Pb na 580,06 keV; pri tome postoji, obzirom na
 rezoluciju primjenjenog detektora, opravdana sumnja da
 ni sama linija nije čista, tj. da je nerazdvojni
 dublet sa linijom ^{228}Ac na 581,52 keV, $J_{\gamma} < 3\%$.

Stoga, bez obzira što udeo interferirajućih linija u odnosu na razmatrane nije veliki, niti greška koju pri fitovanju multipleta unosi računarski program Sampo može biti ključni ograničavajući faktor, ne preporučuje se proračunavanje koncentracione aktivnosti torijuma na osnovu tih linija. Ovo posebno zato što postoje linija kojoj nije nadena zamerka - linija ^{228}Ac na 911,16 keV, $J_{\gamma} = 29\%$.

Dakle, za pouzdano određivanje koncentracije torijuma u prirodnim uzorcima predlaže se linija: ^{228}Ac na 911,16 keV, $J_{\gamma} = 29\%$ jer je:

- dovoljno intenzivna,
- spektralno potpuno čista,
- u, za registraciju, pogodnom delu spektra i
- kako je aktinijum gornji (preradonski) član raspada u torijumovom nizu i ima kratko vreme poluraspada, ne uslovljava bezuslovno postojanje sekularne radioaktivne ravnoteže.

Za neke svrhe mogu biti korisna i sledeća zaključna razmatranja koja se tiču spektralnih karakteristika drugih (u standardnom uzorku neregistrovanih) γ linija torijumovog niza:

1) Zbog postojanja spektralnih interferenci (Tabela 12) treba isključiti linije:

- ^{228}Ac na 270,26 keV, $J_{\gamma} = 3,8\%$
- 327,07 keV, $J_{\gamma} = 3,5\%$
- 964,64 keV, $J_{\gamma} = 5,8\%$
- ^{224}Ra na 240,76 keV, $J_{\gamma} = 3,9\%$

${}^{212}\text{Pb}$ na 300,03 keV, $J_{\gamma} = 3,3\%$

${}^{212}\text{Bi}$ na 785,51 keV, $J_{\gamma} = 1,1\%$

${}^{208}\text{Tl}$ na 510,61 keV, $J_{\gamma} = (21,6 \times 0,36)\%$

- i u niskoenergetskom delu: ${}^{238}\text{Ac}$ na 99,55 keV, $J_{\gamma} = 1,3\%$
 ${}^{228}\text{Th}$ na 84,26 keV, $J_{\gamma} = 1,2\%$
 ${}^{208}\text{Tl}$ na 84,79 keV, $J_{\gamma} = 1,3\%$

2) Ako pitanje ravnoteže nije sporno, sadržaj torijuma u uzorku je relativno visok i želi se povećati preciznost merenja, koncentracija torijuma se može odrediti kao srednja vrednost koncentracija nadenih iz sledećih singuletnih fotopikova:

${}^{228}\text{Ac}$ na 209,4 keV, $J_{\gamma} = 4,1\%$

${}^{212}\text{Bi}$ na 727,3 keV, $J_{\gamma} = 6,6\%$

${}^{228}\text{Ac}$ na 794,8 keV, $J_{\gamma} = 4,6\%$

${}^{208}\text{Tl}$ na 860,3 keV, $J_{\gamma} = 12 \cdot 0,36\%$

${}^{228}\text{Ac}$ na 911,2 keV, $J_{\gamma} = 29\%$

${}^{228}\text{Ac}$ na 1630,5 keV, $J_{\gamma} = 1,9\%$

(U slučaju nepostojanja ravnoteže, izostaviti linije ${}^{212}\text{Bi}$ i ${}^{208}\text{Tl}$. Sumnje na poremećaj ravnoteže Th-niza usled emaniranja torona, lako se otklanjaju hermetizacijom uzorka na par minuta, zahvaljujući veoma kratkom vremenu poluraspada torona - 55,3s).

3) U uslovima većih koncentracija torijuma u uzorku, moglo bi biti, zbog čistoće, interesantne linije niskoenergetske oblasti:

${}^{212}\text{Bi}$ na 39,85 keV, $J_{\gamma} = 1,1\%$

${}^{232}\text{Th}$ na 59 keV, $J_{\gamma} = 0,2\%$

i ${}^{228}\text{Ac}$ na 129,03 keV, $J_{\gamma} = 2,9\%$.

I to sa aspekta mogućeg određivanja efikasnosti za te energije. Uzmememo li da, iz linije ${}^{228}\text{Ac}$ na 911 keV odredena aktivnost aktinijuma, odgovara aktivnosti torijuma, odnosno u slučaju neporemećene sekularne ravnoteže niza aktivnosti bizmuta, efikasnost detekcije na nabrojanim linijama bila bi odredena odnosom merenog

odbroja pod tim linijama i tako izračunate aktivnosti:

$$\epsilon(E) = \frac{P(E)}{A \cdot J_{\gamma}(E) \cdot m \cdot t}$$

U slučaju nepotvrđene radioaktivne ravnoteže torijumovog niza, kada uslov: $A(Bi) = A(Th)$ postaje sporan, efikasnost na liniji ^{212}Bi na 39,85 keV i dalje bi se mogla odrediti, ali sad iz uslova $A(Bi \text{ na } E_1) = A(Bi \text{ na } E_2)$. Ovo omogućava postojanje čiste i teorijski dovoljno intenzivne linije bizmuta u energetskoj oblasti gde je efikasnost bolje definisana (slabije zavisna od energije γ -zraka) - ^{212}Bi na 727,25 keV, $J_{\gamma} = 6,6\%$.

Napomena: Najnovija istraživanja [44] ukazuju da dvema γ -linijama koje prate α -raspad ^{232}Th treba pripisati energiju 63,9 odnosno 140,8 keV umesto dosad navodnih 59 i 126 keV. Ovo je utvrđeno analizom γ -spektra ^{232}Th pomoću HPGe detektora nakon radiohemijske separacije od produkata njegovog raspada.

Međutim, u našim uslovima, u γ -spektru standardnog uzorka ne registruju se linije ni na ranijim literaturnim ni novopredloženim energijama. Linija na 63 keV pripisuje se ^{234}Th ($J_{\gamma} = 3,8\%$ iz ^{238}U - niza).

9.2 SPEKTRALNE KARAKTERISTIKE γ -LINIJA URANOVIH NIZOVA

Slična razmatranja kao u torijumovom nizu, pokazuju da je situacija u slučaju urana znatno komplikovanija. Za određivanje koncentracije urana stoji na raspolaganju veliki broj γ -linija koje prate α - i β -raspad radioizotopa u čak dva niza: ^{238}U ili uran - radijumovom i ^{235}U ili uran - aktinijumovom nizu. Uprkos tome, kvalitativnom analizom γ -spektra uranovog standardnog uzorka pokazuje se da je teško i, bez manjkavosti, gotovo nemoguće napraviti izbor par pouzdano reprezentabilnih linija za kvantitativnu analizu.

Spektralne karakteristike γ -linija uran-radijumovog niza

Polazni izotop - začetnik ovog niza ^{238}U nema ni jednu iole pogodnu γ -liniju (par intenzivnijih leži na nedostupnoj energetskoj oblasti < 20 keV) koja bi omogućavala direktnu procenu njegove koncentracije.

γ -prelazima koji prate β -raspad njegovih direktnih potomaka raspada ^{234}Th i ^{234}Pa odgovaraju u spektru po tri-četiri detektabilne linije, uglavnom umereno - slabog intenziteta za koje je pitanje da li bi se pri koncentracijama manjim od ove u standardu, (a koja se smatra visokom) uopšte registrovale. Od tih linija treba, zbog spektralnih interferenci prema Tabeli 12., eliminisati ^{234}Th dublet na 92,35 keV, $J_{\gamma} = 2,72\%$ i 92,78 keV, $J_{\gamma} = 2,69\%$ i ^{234}Pa na 98,43 keV, $J_{\gamma} = 0,2\%$, a liniju ^{234}Pa na 766,4 keV, $J_{\gamma} = 0,2\%$ uzeti sa rezervom jer je kompjuterski program fituje u dubletu.

Dakle, ostaju kao čiste, za razmatranje samo linije:

^{234}Th na 63,29 keV, $J_{\gamma} = 3,8\%$
na 112,80 keV, $J_{\gamma} = 0,24\%$ i
 ^{234}Pa na 1001,0 keV, $J_{\gamma} = 0,65\%$.

Ni sledećim članovima ^{238}U - niza: ^{234}U i ^{230}Th nisu svoj-

stveni, za analizu podobni, γ -prelazi. Oni zapravo daju γ -linije u odgovarajućoj energijskoj oblasti, ali zbog veoma velikog vremena poluraspada - dakle male specifične aktivnosti, njih odlikuje veoma slab intenzitet. Jedini izuzetak od ovoga jest linija ^{230}Th na 67,68 keV, $J_{\gamma} = 0,38\%$, dobro odvojena i jasno vidljiva u uslovima snimanja standarda. U uzorcima sa manjim sadržajem urana iz nje se verovatno ne bi, sa dovoljnom tečnošću ($\delta < 10\%$), mogla odrediti koncentracija urana, ali svakako ostaje interesantna za proveru (korekciju) efikasnosti u toj energetskoj oblasti.

I to bi, do radijuma, prelomnog potomka u nizu, od kojeg su mogući (i verovatni) poremećaji radioaktivne ravnoteže, sav izbor kako-tako pogodnih linija.

Osobina ovog niza je da prva polovina produkata raspada do radijuma daje samo mali (2%) deo ukupnog γ -zračenja celog niza. Glavni γ -emiteri u porodici ^{238}U su produkti raspada emanacije radijuma-radona: RaB = ^{214}Pb i RaC = ^{214}Bi .

I zaista, u odabranim uslovima merenja standarda F125, registruje se mnoštvo, i to uglavnom dovoljno intenzivnih i separiranih njihovih linija i to kroz celokupnu mernu oblast energija. Tačnije, u intervalu 240 - 1850 keV vidljivo je 12 linija ^{214}Pb i čak 40 linija ^{214}Bi , zapravo vidljive su sve njihove linije čiji je tabični $J_{\gamma} > 0,17\%$.

Od toga, ne bi trebalo (vidi Tabelu 12.) koristiti sledeće linije, jer pripadaju nerazdvojenim dubletima:

^{214}Pb na 241,92 keV; $J_{\gamma} = 7,5\%$

351,87 keV; $J_{\gamma} = 37,1\%$

462,05 keV; $J_{\gamma} = 0,2\%$

785,83 keV; $J_{\gamma} = 1,1\%$

^{214}Bi na 405,73 keV; $J_{\gamma} = 0,2\%$

964,07 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$

odnosno složene linije:

^{214}Bi na 273,70 keV, $J_{\gamma} = 0,2\% \text{ --- } ^{214}\text{Pb}$ na 274,56 keV, $J_{\gamma} = 0,32\%$ i

^{214}Bi na 785,51 keV, $J_{\gamma} = 1,1\% \text{ --- } ^{214}\text{Pb}$ na 785,83 keV, $J_{\gamma} = 1,1\%$

te izbegavati one koje pripadaju, pri računarskoj obradi, nepotpuno razdvojenim multipletima:

^{214}Pb na 258,94 keV; $J_{\gamma} = 0,6\%$
 295,10 keV; $J_{\gamma} = 19,2\%$
 580,06 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$

 ^{214}Bi na 386,63 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$
 388,95 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$
 768,35 keV; $J_{\gamma} = 5\%$
 1401,48 keV; $J_{\gamma} = 1,4\%$
 1407,97 keV; $J_{\gamma} = 2,5\%$
 1538,49 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$
 1543,35 keV; $J_{\gamma} = 0,35\%$

Preostale čiste linije ^{214}Pb bile bi samo: 487 keV; $J_{\gamma} = 0,4\%$
1 838 keV, $J_{\gamma} = 0,6\%$. No, one bi verovatno pri merenju uran-manje-sadržećih uzoraka bile nedovoljno intenzivne za tačno određivanje koncentracije (možda i utopljene u statističke fluktuacije fona) pa se ne preporučuju za primenu u kvantitativnoj analizi. Ali preostao je još veliki broj dobro odvojenih i dovoljno intenzivnih linija ^{214}Bi . To omogućuje da se koncentracija urana određuje na osnovu više spektralnih pikova (u smislu povećanja preciznosti), a za bržu, rutinsku analizu predlažu se kao reprezentativne tri najintenzivnije linije:

^{214}Bi na 609,311 keV; $J_{\gamma} = 46,1\%$
1120,27 keV; $J_{\gamma} = 15,0\%$
1764,49 keV; $J_{\gamma} = 15,9\%$

Ukoliko nivo sadržaja u uzorku dozvoljava, spisak se može proširiti sledećim singuletnim ^{214}Bi - linijama:

665 keV, $J_{\gamma} = 1,6\%$
 806 keV, $J_{\gamma} = 1,2\%$
 934 keV, $J_{\gamma} = 3,2\%$
 1155 keV, $J_{\gamma} = 1,7\%$
 1238 keV, $J_{\gamma} = 5,9\%$
 1280 keV, $J_{\gamma} = 1,5\%$
 1377 keV, $J_{\gamma} = 4,0\%$

1509 keV, $J_{\gamma} = 2,2\%$
1660 keV, $J_{\gamma} = 1,2\%$
1729 keV, $J_{\gamma} = 3,1\%$
1847 keV, $J_{\gamma} = 2,1\%$

Medutim, apriori uzimanje da rezultati dobijeni na osnovu mernja aktivnosti ^{214}Bi (odnosno ^{226}Ra i njegovih potomaka) predstavljaju meru sadržaja urana u uzorku, a bez prethodnog dokazivanja postojanja radioaktivne ravnoteže u nizu, može dovesti do ozbiljnih grešaka. Ako je došlo do narušavanja radioaktivne ravnoteže između urana i radijuma koja se ogleda u nedostatku radijuma, γ -radioaktivnost gornjih potomaka niza se oštro smanjuje, iako je uzorak bogat uranom, i obrnuto uzorci minerala obogaćenih radijumom, jako su γ -radioaktivni čak i ako i ne sadrže uran. Dakle, u prvom slučaju, ovakvim računom, odredili bi da urana u uzorku ima manje, a u drugom više nego što je njegov stvarni sadržaj.

Do narušavanja radioaktivne ravnoteže u prirodnim uslovima dolazi često selektivnim rastvaranjem, ispiranjem, taloženjem i akumuliranjem pojedinih radioizotopa (npr.Ra), fenomenom difuzije (npr.Rn), apsorpcije i desorpcije i uticajem spoljašnjih fizičko-hemijskih faktora: pritiska, temperature, vlažnosti okолног vazduha i pH vode, te raznih geoloških procesa (nastajanje mikropora i pukotina u stenama i sl.).

Tako, pri sačinjavanju recepture za γ -spektrometrijsko određivanje koncentracije urana na osnovu spektra γ -linija uran-radijumovog niza, treba poći od premlisa:

- iako do narušavanja radioaktivne ravnoteže može teorijski doći između bilo kog para - pretka i potomka (ukoliko im $T_{1/2}$ nije suviše kratko), najverovatnije je narušavanje na stadijumu radijuma
- smatrajmo da sekularna radioaktivna ravnoteža postoji među preradijumskim odnosno postradijumskim članovima zasebno,
- preradijumski članovi ovog niza imaju samo mali broj slabo-intenzivnih γ -linija, dok
- postradijumski članovi daju obilje intenzivnih singulentnih pikova.

Ovo nameće sledeće zaključke:

- 1) Ako je linija ^{294}Pa (preradijumski član) na 1001 keV, $J_{\gamma} = 0,65\%$ dovoljno intenzivna, iz njene se površine može direktno računati sadržaj urana, ne vodeći računa o postojanju ili nepostojanju ravnoteže;
- 2) Ako nije tako, koncentraciju urana računati iz neke linije ^{214}Bi , najbolje na 609,3 keV ($J_{\gamma} = 46,1\%$), ali rezultat smatrati korektnim tek nakon dokazivanja nenarušene ravnoteže $^{238}\text{U} - ^{226}\text{Ra}$.
- 3) Dokazati ili opovrći postojanje ravnoteže; (kasnije će biti objašnjeno kako je to moguće, na bazi samog γ -spektra)
- 4) Ako se utvrdi da ravnoteža ne egzistira, a nije ispunjen uslov pod 1), nemoguće je odrediti sadržaj urana na osnovu γ -spektra ^{238}U -niza.

U vezi sa drugim postavljenim zadatkom ove kvalitativne analize γ -spektara - ispitivanja mogućnosti određivanja efikasnosti detekcije u niskoenergetskom delu spektra, treba istaći značaj još dve γ -linije uran - radijumovog niza:

$$\begin{aligned} & ^{210}\text{Pb} \text{ na } 46,52 \text{ keV}; J_{\gamma} = 4,1\% \text{ i} \\ & ^{214}\text{Pb} \text{ na } 53,17 \text{ keV}; J_{\gamma} = 1,1\%. \end{aligned}$$

Obe linije se u spektru standarda javljaju kao dovoljno intenzivni singuleti, a kako potiču od postradijumskih članova njihova se aktivnost uzima identičnom aktivnosti ^{214}Bi na 609 keV.

Uz pomenute tri niskoenergijske linije preradijumskih članova (^{234}Th i ^{230}Th) čija se aktivnost uzima identičnom aktivnošću ^{234}Pa na 1001 keV, očigledno je nadeno dovoljno tačaka za dokalibraciju energijske oblasti ispod 130 keV.

Spektralne karakteristike γ -linija uran-aktinijumovog niza

Upoređujući spisak odabranih γ -linija uran-aktinijumovog niza iz Tabele 10. sa γ -spektrom standarda F 125 snimljenog pri optimiziranim mernim uslovima, zaključuje se:

- da se mnoge linije sa spiska ne registriraju unatoč visokoj koncentraciji urana u standardu (125 ppm) i rigoroznom

kriterijumu pri sačinjavanju ovog izbora linija ($J > 1\%$) i
- da teorijski najintenzivnijim linijama odgovara relativno
mali registrovani intenzitet.

Ova činjenica se objašnjava izuzetno niskom procentualnom
zastupljenosti ^{235}U u prirodnoj smeši izotopa - izotopska obilnost
 $\Theta(^{235}\text{U}) = 0,71\%$. Istovremeno, ta činjenica ukazuje na to da će se,
za druge prirodne uzorke sa manjim sadržajem urana (već kod ppm
koncentracije, biće pokazano) mnoge od tih linija utopiti u sta-
tističke fluktuacije fona.

Druga nepovoljna okolnost u vezi sa γ -spektrom ^{235}U - niza
jest da i od onih registrovanih, većina linija nije spektralno
čista. Jedine singuletnе registrovane linije u spektru snimljenog
standarda su:

^{235}U na 163,38 keV; $J_{\gamma} = 4,7\%$
205,33 keV; $J_{\gamma} = 4,7\%$

^{229}Ra na 323,88 keV; $J_{\gamma} = 3,9\%$

^{211}Pb na 831,1 keV; $J_{\gamma} = 12,8\%$

Pokazaće se da se one mogu koristiti (prve dve direktno, a
druge dve uz uslov radioaktivne ravnoteže uran-aktinijumovog niza)
za određivanje koncentracije urana sa zadovoljavajućom tačnošću
($\delta < 10\%$) za uzorke, po sadržaju urana, slične merenom standardu.
No, ne mogu se preporučiti kao generalan metod, jer verovatno,
shodno gore pomenutom, neće zadovoljavati za niže koncentrovane
uzorke.

Najintenzivnije linije ovog niza pripadaju nerazdvojnim
dubletima:

^{235}U na 143,79 keV, $J_{\gamma} = 10,5\% - ^{229}\text{Ra}$ na 144,18 keV, $J_{\gamma} = 3,3\%$
 ^{235}U na 185,74 keV, $J_{\gamma} = 53\% - ^{229}\text{Ra}$ na 186,1 keV, $J_{\gamma} = 3,3\%$
 ^{229}Ra na 269,39 keV, $J_{\gamma} = 13,6\% - ^{228}\text{Ac}$ na 270,26 keV, $J_{\gamma} = 3,8\%$
 ^{211}Bi na 350,1 keV, $J_{\gamma} = 12,8\% - ^{214}\text{Pb}$ na 351,87 keV, $J_{\gamma} = 37,1\%$

Koncentracija urana na osnovu tih složenih linija mogla bi se
odrediti samo izračunavanjem doprinosa svake komponente pojedinač-
no u njima. Kako, u izvesnim uslovima ovo može biti jedini način
da se γ -spektrometrijom odredi sadržaj urana, potrebno je naći na-

čin da se razreši problem spektralne interference nekog od ovih dubleta.

9.3 RESAVANJE PROBLEMA SPEKTRALNE INTERFERENCE (NA 186 keV)

Uslov da se izvrši raspodela izmerenog (neto) odbroja pod površinom dublet-pika po sačinjavajućim komponentama jeste postojanje u njegovoj blizini čiste linije jedne od njih (interferirajuće komponente) - tzv. linije komparatora.

Ovaj uslov je načelno ispunjen za složenu liniju $^{235}\text{U} - ^{226}\text{Ra}$ na 186 keV jer ^{226}Ra , odnosno njegov potomak raspada, izotop ^{214}Pb ima jaku, singuletnu liniju u blizini, tačnije na 295,10 keV, $J_{\gamma} = 19,2\%$. Ovaj, a ne druga dva intenzivna dubleta ^{235}U , odabran je i zato jer se prema vrednosti J_{γ} procenjuje da je udeo urana u njemu najveći.

Traženi broj impulsa koji u dubletu pripadaju uranu P_u u odnosu na ukupni registrovani odbor dubleta P_{u+Ra} , jednostavno je:

$$P_u = P_{u+Ra} - P_{Ra} \quad (26)$$

Odbor koji u dublet unosi radijum P_{Ra} nalazi se iz uslova jednakosti aktivnosti $A = \frac{P}{\epsilon \cdot J_{\gamma}}$ radijuma, odnosno njegovih potomaka raspada bez obzira iz kojeg analitičkog pika bile računate. Ovo naravno zahteva prethodno dokazivanje nenarušenosti radioaktivne ravnoteže niza na način koji će biti opisan u poglavljiju 10, ili bar pouzdano sprečavanje emaniranja radona hermetičkim zatvaranjem uzorka (u vremenu nekoliko $T_{1/2}$ Rn) pre merenja. Tada važi:

$$A_{Ra}(\text{u dubletu}) = A_{Pb}(\text{na } 295 \text{ keV}), \text{ što daje:}$$

$$P_{Ra} = \frac{J_{\gamma(Ra)} \cdot \epsilon_{Ra}}{J_{\gamma(Pb)} \cdot \epsilon_{Pb}} \cdot P_{Pb} = k \cdot P_{Pb} \quad (27)$$

odnosno:

$$P_u = P_{u+Ra} - k \cdot P_{Pb} \quad (28)$$

Zanemarujući grešku eksperimentalnog određivanja faktora k , preciznost određivanja broja impulsa P_u u dubletu, izražena je preko

standardne devijacije σ_{P_U} , primenom jednačine (19) kao:

$$\sigma_{P_U} = \sqrt{P_{U+Ra} + k^2 P_{Pb}} \quad (29)$$

odnosno uključujući i grešku proračuna backgrounda pod pikovima b_{U+Ra} i b_{Pb} :

$$\sigma_{P_U} = \sqrt{P_{U+Ra} + b_{U+Ra} + k^2(P_{Pb} + b_{Pb})} \quad (30)$$

Uračunavajući i grešku pri određivanju k sledi:

$$\begin{aligned} \sigma_{P_U} &= \left[P_{U+Ra} + k^2 P_{Pb} \left(1 + \frac{\sigma_{J_{\gamma}(Ra)}^2}{\gamma(Ra)} + \frac{\sigma_{\epsilon(Ra)}^2}{\epsilon(Ra)} + J_{\gamma(Pb)} \cdot \frac{\sigma_{J_{\gamma}(Pb)}^2}{\gamma(Pb)} + \epsilon_{Pb} \cdot \frac{\sigma_{Pb}^2}{Pb} \right) \right]^{1/2} = \\ &= \left[P_{U+Ra} + k^2 P_{Pb} \left(1 + \frac{J_{\gamma}(Ra)^2}{\gamma(Ra)} \delta_{J_{\gamma}(Ra)}^2 + \frac{\epsilon^2}{\epsilon(Ra)} \delta_{\epsilon(Ra)}^2 + J_{\gamma(Pb)}^2 \delta_{J_{\gamma}(Pb)}^2 + \epsilon_{Pb}^2 \delta_{Pb}^2 \right) \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (31)$$

Relativna standardna greška ovog određivanja odbroja urana bila bi onda $\delta_{P_U} = P_U \cdot \sigma_U \approx 6\%$.

Kriterijum za smanjenje te greške, odnosno postizanja dovoljne tačnosti je:

- a) $k = \frac{P_{Pb}}{P_{Ra}} < 1$ tj. broj impulsa interferirajućeg izotopa treba da je veći u čistom piku - komparatoru nego u razmatranom dubletu;
- b) $P_U \gg P_{Ra}$, odnosno broj impulsa određivanog izotopa u složenom piku treba da je bitno veći od broja impulsa interferirajućeg izotopa.

Prvi uslov je za dublet na 186 keV u standardnom uzorku ispušten (u našim uslovima merenja $k = 0,253$), a drugi samo delimično tj. važi: $P_U > P_{Ra}$, ali ne i $P_U \gg P_{Ra}$. Ovo čini tačnost određivanja koncentracije urana u ovom uzorku na osnovu dublet-fotopika na 186 keV prilično slabom, izraženo greškom od oko 20%.

Po pravilu, proračun koncentracije nekog izotopa rešavanjem spektralne interference uvek je vezan za veću grešku nego isti iz čistog fotopika. Zato ga treba primenjivati samo kad je to neizbežno, kad drugog rešenja nema.

9.4. PROBLEMI VEZANI ZA POTENCIJALNI SUMMING - EFEKAT

Dodatni izvor značajne, a egzaktno teško uračunljive greške pri γ -spektrometriji urana i torijuma vezan je za mogućnost slučajnih i pravih koincidencija tj. za mogućnost detekcije dva istovremeno emitovana γ -zraka iz raspada jednog ili više izotopa kao jedan. Energija tog "summing" impulsa odgovara zbiru energija istovremeno detektovanih fotona.

Veliki broj γ -emitera u uzorcima iz prirode, veliki broj mogućih γ -prelaza u svakom od njih, "volumni" uzorci i Marinelli - geometrija sa velikim prostornim uglom obuhvatanja detektora, preduslov su za intenziviranje ovog efekta. Pri ovim uslovima snimanja γ -spektra raste mogućnost istovremene detekcije bilo kog sa bilo kojim fotonom (slučajno sabiranje, slučajna koincidencija) a posebno mogućnost sabiranja γ -fotona emitovanih u kaskadi u šesti raspada nekog izotopa (pravi summing, prave koincidencije).

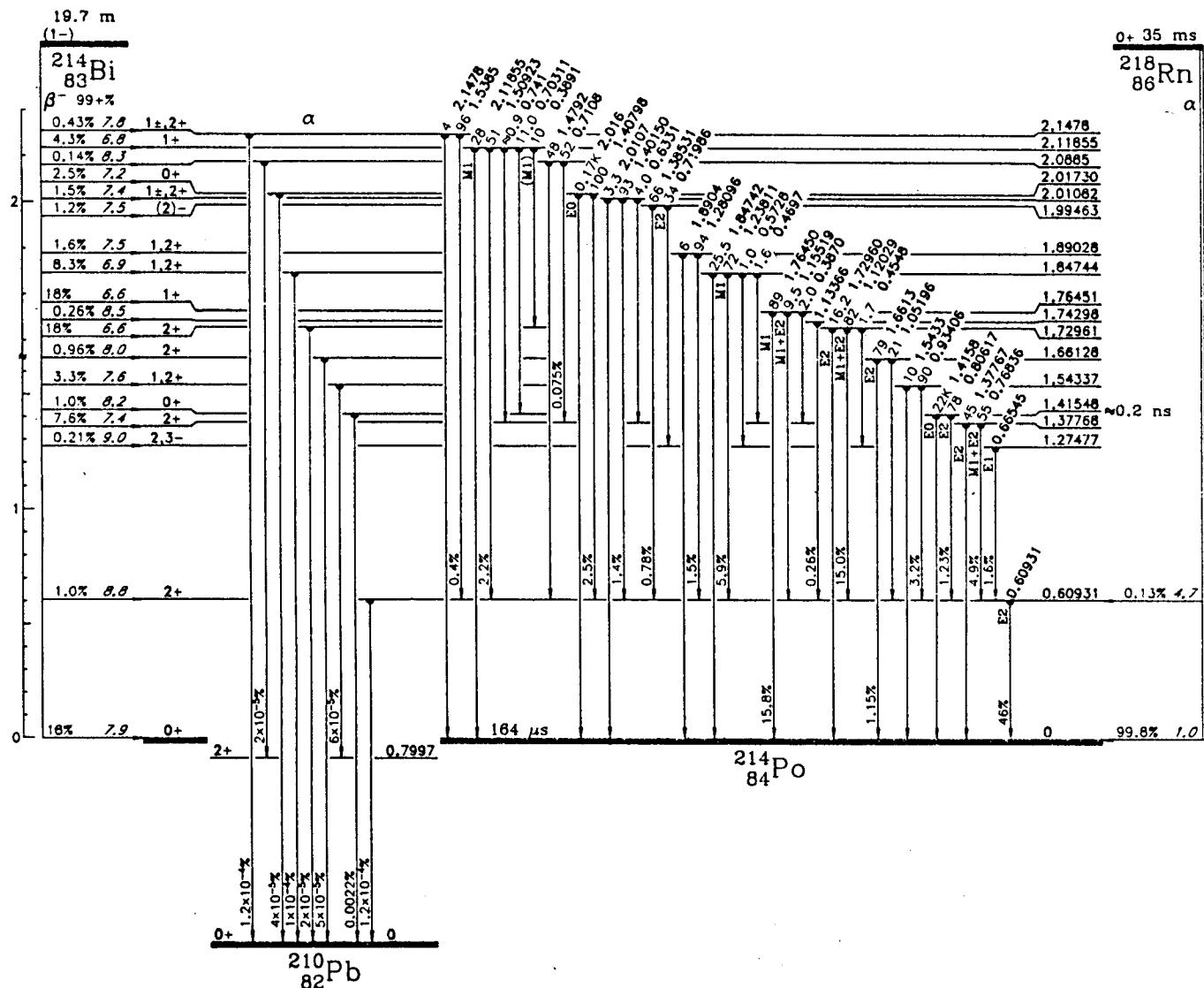
Razmatrajući sheme-raspada glavnih γ -emitera torijumovog i uranovih nizova, uočava se (slika 15 a,b,c) da ^{214}Bi i ^{214}Pb imaju puno kaskadnih prelaza. Kako se prelaz pobudenog jezgra ^{214}Bi u osnovno stanje najverovatnije vrši preko nivoa od 609 keV, mogu se kao primeri potencijalnih summinga navesti kombinacije: (u svakoj je foton energije 609 keV jedna komponenta).

$$\begin{aligned} 609 \text{ keV} (J_{\gamma} = 46\%) + 768 \text{ keV} (J_{\gamma} = 4,7\%) &= 1377 \text{ keV} (J_{\gamma} = 4\%) \\ + 934 \text{ keV} (J_{\gamma} = 3,2\%) &= 1543 \text{ keV} (J_{\gamma} = 0,4\%) \\ + 1052 \text{ keV} (J_{\gamma} = 0,3\%) &= 1661 \text{ keV} (J_{\gamma} = 1,2\%) \\ + 1120 \text{ keV} (J_{\gamma} = 15\%) &= 1729 \text{ keV} (J_{\gamma} = 3,1\%) \\ + 1155 \text{ keV} (J_{\gamma} = 1,7\%) &= 1764 \text{ keV} (J_{\gamma} = 15,8\%) \\ + 1238 \text{ keV} (J_{\gamma} = 5,9\%) &= 1847 \text{ keV} (J_{\gamma} = 2,1\%) \end{aligned}$$

itd.

Dakle, gotovo sve najintenzivnije linije ^{214}Bi , odnosno bukvalno sve prethodno preporučene kao spektralno čiste linije ^{214}Bi su pod sumnjom mogućeg summing efekta. Usled toga intenzitet merene linije može opadati ili rasti u odnosu na očekivani zavisno da li me-

rena linija predstavlja komponentu koja se sabira ili nastaje sabiranjem.

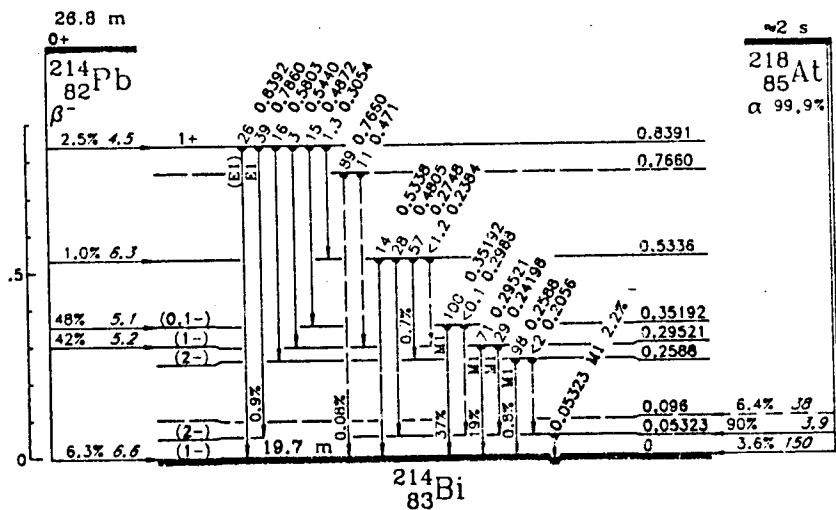


SLIKA 15.a) Shema raspada ^{214}Bi

Kaskadni γ -prelazi u shemi raspada ^{214}Pb ukazuju na sledeće potencijalne prave koincidencije:

$$\begin{aligned}
 53 \text{ keV } (J_\gamma = 1,1\%) + 242 \text{ keV } (J_\gamma = 7,5\%) &= 295 \text{ keV } (J_\gamma = 19,2\%) \\
 + 480 \text{ keV } (J_\gamma = 0,3\%) &= 533 \text{ keV } (J_\gamma = 0,2\%)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 786 \text{ keV } (J_\gamma = 1,1\%) = 839 \text{ keV } (J_\gamma = 0,6\%) \\
 259 \text{ keV } (J_\gamma = 0,6\%) + 580 \text{ keV } (J_\gamma = 0,4\%) & = 839 \text{ keV } (J_\gamma = 0,6\%) \\
 295 \text{ keV } (J_\gamma = 19,2\%) + 544 \text{ keV } (J_\gamma = 0,02\%) & = 839 \text{ keV } (J_\gamma = 0,6\%) \\
 351 \text{ keV } (J_\gamma = 37,1\%) + 487 \text{ keV } (J_\gamma = 0,4\%) & = 839 \text{ keV } (J_\gamma = 0,6\%)
 \end{aligned}$$



SLIKA 15.b) Shema raspada ^{214}Pb

Očigledno je da i ovde odabranim linijama bez interferenci (podvučene), mogući summing smanjuje pouzdanost.

U torijumovom nizu su npr. za ^{208}Tl tri najintenzivnije γ -linije uključene u kaskadu koja uslovljava koincidenciju:

$$583 \text{ keV } [J_\gamma = 86\%] + 277,3 \text{ keV } [J_\gamma = 6,8\%] = 860,3 \text{ keV } [J_\gamma = 12\%]$$

S ove tačke gledišta, a i sa stanovišta spektralne čistoće najpogodnija bi bila linija ^{208}Tl na 2614 keV [$J_\gamma = 99,7\%$], ali je ona iznad gornje granice mernog opsega spektrometra.

Za predloženu liniju ^{214}Bi na 727 keV moguća je koincidencija:

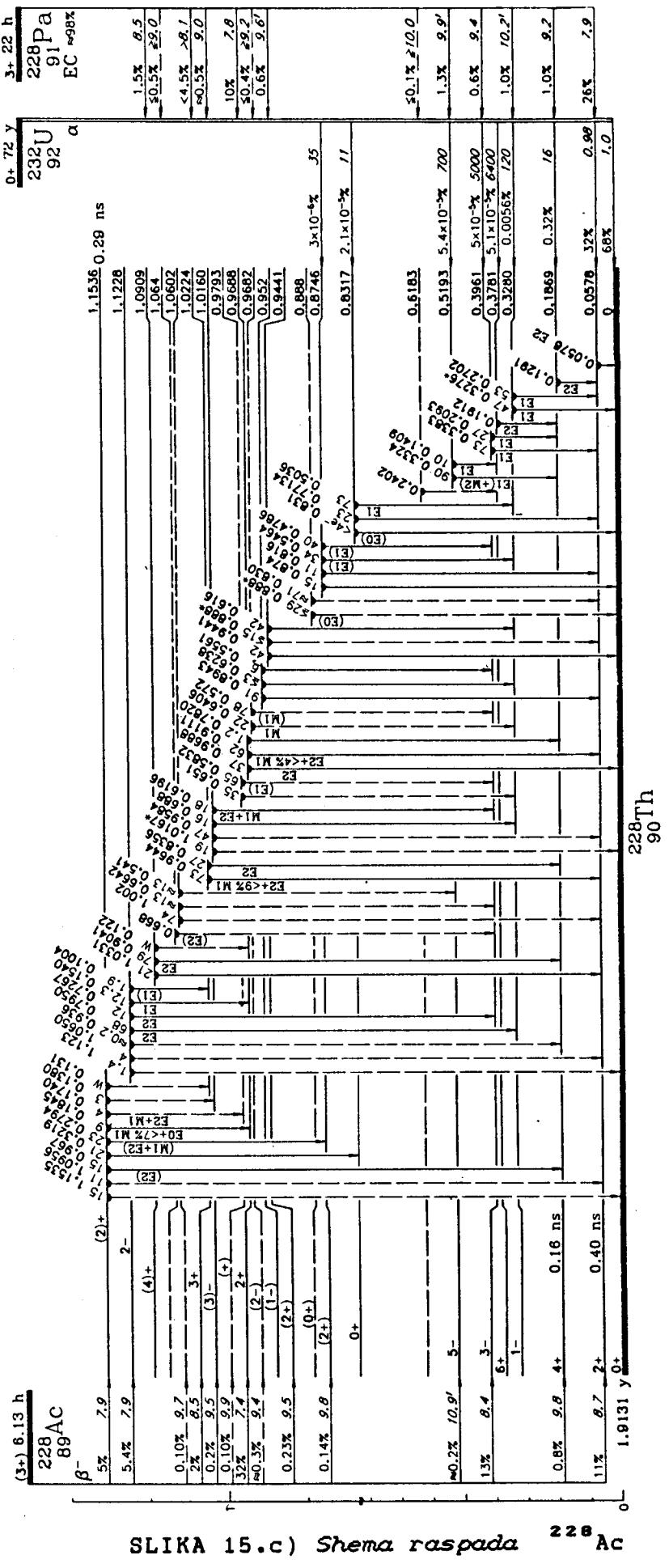
$$727 \text{ keV } [J_\gamma = 6,6\%] + 785 \text{ keV } [J_\gamma = 1,1\%] = 1512 \text{ keV } [J_\gamma = 0,3\%]$$

Među linijama ^{228}Ac važnije potencijalne koincidencije se mogu ilustrovati primerima:

$$129 \text{ keV } [J_\gamma = 2,9\%] + 209 \text{ keV } [J_\gamma = 4,1\%] = 338 \text{ keV } [J_\gamma = 12,4\%]$$

$$911 \text{ keV } [J_\gamma = 29\%] + 57,3 \text{ keV } [J_\gamma = 0,5\%] = 968 \text{ keV } [J_\gamma = 17,4\%]$$

U kojoj se meri realno javljaju summing - prave koincidencije može se proceniti samo komparacijom intenziteta više fotopikova jednog izotopa o čemu će biti reči kasnije. Za verovatnoću pojave slučajnih summinga već je evidentno da je mala, jer u γ -spektru od 100 pikova nisu identifikovana samo tri među kojima bi se eventualno mogla naći neka summing - kombinacija.



SLIKA 15.c) Shema raspada

10. PROVERA POSTOJANJA SEKULARNE RADI OAKTIVNE RAVNOTEŽE U UZORKU

Jedna od prednosti γ -spektrometrijske metode ispitivanja prirodne radioaktivnosti jeste i mogućnost da se direktno kvantitativnom analizom spektralnih pikova različitih izotopa-prodakata raspada radioaktivnog niza, dobije informacija o narušenoj ili ne-narušenoj sekularnoj radioaktivnoj ravnoteži u tom nizu.

Prema definiciji, sekularna ravnoteža postoji ako je aktivnost svakog od sucesivno proizvedenih članova raspada, jednaka aktivnosti dugoživućeg polaznog jezgra. Kako je rečeno, do narušavanja radioaktivne ravnoteže u mineralima i rudama urana uglavnom dolazi pod dejstvom raznih geochemijskih procesa koji dovode do rastvaranja i ispiranja radijuma iz minerala, odnosno njegovog migriranja i akumulacije na drugom mestu u vidu sekundarnih minerala. Stoga, radijuma u uzorku može biti više ili manje nego što odgovara njegovoj radioaktivnoj ravnoteži sa uranom.

Drugi najverovatniji uzrok narušavanja ravnoteže ^{238}U - niza je emaniranje radona tj. prelazak gasovitog radona iz uzorka u okolinu sredinu. U osnovi mehanizma emaniranja je uzmak jezgara radona pri njihovom radioaktivnom raspadu kojim dospevaju u sistem pora i kapilara minerala i odakle difunduju do njegove površine i dalje u okolinu. Sposobnost emaniranja nije specifična karakteristika minerala nego rezultat njegovog fizičkog stanja (poroznosti, krupnoće zrna, kompaktnosti strukture, adsorpcionih osobina) i stanja vanjske sredine (p , T , vlažnosti). Emaniranje radona ima za posledicu manji sadržaj radijuma i njegovih potomaka u uzorku od odgovarajućih ravnotežnih sa uranom.

Bilo bi dakle dovoljno uporediti aktivnosti računate na osnovu fotopikova samog urana (^{235}U) ili njegovih direktnih potomaka sa onima računatim na osnovu linije ^{226}Ra ili njegovih produkata raspada, pa, ako postoji slaganje u granicama greške merenja, potvrditi postojanje ravnoteže U - Ra i obrnuto. Najbolje je za poređenje koristiti, kvalitativnom analizom preporučene najpogodnije

linije, npr. za određivanje aktivnosti urana:

$$^{234}\text{Pa} \text{ na } 1001 \text{ keV}$$

a za određivanje aktivnosti Ra:

$$^{214}\text{Bi} \text{ na } 609 \text{ keV}$$

Odabrana je linija ^{234}Pa na 1001 keV, a ne linije ^{235}U na 163 keV i 205 keV jer je dokazano analizom uzorka zemljišta (o čemu će kasnije biti reči) da njen eksperimentalni intenzitet znatno sporije opada sa smanjivanjem koncentracije urana.

Za brzu, rutinsku proveru postojanja radioaktivne ravnoteže u uranovom nizu, mogao bi se ovaj postupak šablonizirati. Naime, ako je ravnoteža nenarušena, važi:

$$A_{^{214}\text{Bi}}(609 \text{ keV}) = A_{^{234}\text{Pa}}(1101 \text{ keV})$$

$$\text{tj. } \frac{P_{\text{Bi}}}{\epsilon_{609} J_{\gamma}(\text{Bi})} = \frac{P_{\text{Pa}}}{\epsilon_{1101} J_{\gamma}(\text{Pa})}$$

pa bi odnos broja impulsa pod fotopikovima na 609 keV i 1101 keV, morao zadovoljavati jednačinu:

$$\frac{P_{\text{Pa}}}{P_{\text{Bi}}} = \frac{\epsilon_{1001}}{\epsilon_{609}} \cdot \frac{J_{\gamma 1001}}{J_{\gamma 609}} = 0,010 \pm 0,008 (\delta = 22\%) \quad (32)$$

Kako neto odbroj sa relativnim greškama njihovog određivanja daje (kao rezultat) računarski program, provera ravnoteže ne zah-teva više od jednog delenja. Ravnotežu smatrati potvrdenom ako postoji slaganje u okviru greške merenja $\delta = 0,01\delta$, a

$$\delta = \sqrt{\frac{\delta_{P_{\text{Bi}}}^2}{P_{\text{Bi}}} + \frac{\delta_{P_{\text{Pa}}}^2}{P_{\text{Pa}}}}.$$

Slično, postojanje sekularne ravnoteže u Th-nizu može se proveriti poređenjem aktivnosti (odbroja) linija:

$$^{228}\text{Ac} \text{ na } 911 \text{ keV} \text{ i } ^{212}\text{Pb} \text{ na } 238,58 \text{ keV}$$

$$\text{Ravnoteža postoji ako je: } \frac{P_{\text{Ac}}}{P_{\text{Pb}}} = 0,22 \pm 0,04 (\delta = 20\%).$$

Medutim, za određivanje koncentracije torijuma, uslov ravnoteže nije ključni problem jer aktinijum koji daje najpogodnije γ -linije niza, svakako reprezentuje sadržaj torijuma, čak i kada je ravnoteža kasnije u lancu narušena.

Ovaj način provere ravnoteže može biti sporan samo za uzorke u kojima je koncentracija urana ispod ppm - nivoa jer tada, usled malih intenziteta linija koje neposredno odražavaju sadržaj urana (ako uopšte predu prag detekcije), tačnost merenja nije dovoljna.

U takvim slučajevima, provera ravnoteže U-Ra može se sprovesti analiziranjem odnosa broja impulsa ^{235}U i ^{226}Ra u dubletu na 186 keV [10] (u skladu sa poglavljem 9.3):

$$\begin{aligned} \frac{P_{^{235}\text{U}}}{P_{^{226}\text{Ra}}} &= \frac{A_{^{235}\text{U}} \cdot \epsilon_{186 \text{ keV}} \cdot J_{\gamma^{235}\text{U}} \cdot t}{A_{^{226}\text{Ra}} \cdot \epsilon_{186 \text{ keV}} \cdot J_{\gamma^{226}\text{Ra}} \cdot t} = \\ &= \frac{A_{^{235}\text{U}} \cdot J_{\gamma^{235}\text{U}}}{A_{^{226}\text{Ra}} \cdot J_{\gamma^{226}\text{Ra}}} = \frac{A_{^{235}\text{U}} \cdot J_{\gamma^{235}\text{U}}}{A_{^{238}\text{U}} \cdot J_{\gamma^{226}\text{Ra}}} \end{aligned} \quad (33)$$

jer u slučaju ravnoteže: $A_{^{226}\text{Ra}} = A_{^{238}\text{U}} \cdot$

Kako je, prema relacijama (15) i (16): $A = \frac{\lambda \cdot e \cdot N_A}{M} \cdot m$

$$\begin{aligned} \text{sledi: } \frac{P_{^{235}\text{U}}}{P_{^{226}\text{Ra}}} &= \frac{\lambda_{^{235}\text{U}} \cdot \epsilon_{^{235}\text{U}} \cdot N_A \cdot M_U \cdot m_U}{\lambda_{^{238}\text{U}} \cdot \epsilon_{^{238}\text{U}} \cdot N_A \cdot M_U \cdot m_U} \cdot \frac{J_{\gamma^{235}\text{U}}}{J_{\gamma^{226}\text{Ra}}} = \\ &= \frac{T_{1/2 \text{ } ^{238}\text{U}}}{T_{1/2 \text{ } ^{235}\text{U}}} \cdot \frac{\epsilon_{^{235}\text{U}}}{\epsilon_{^{238}\text{U}}} \cdot \frac{J_{\gamma^{235}\text{U}}}{J_{\gamma^{238}\text{U}}} = \frac{4,51 \cdot 10^9}{6,85 \cdot 10^8} \cdot \\ &\cdot \frac{0,796}{99,276} \cdot \frac{54}{4} = 0,62 \pm 0,16 (\delta = 26\%) \end{aligned} \quad (34)$$

Dakle, radioaktivna ravnoteža između ^{238}U i ^{226}Ra će se smatrati egzistirajućom, ako, u okviru greške merenja, odnos broja impulsa u fotopikovima ^{235}U i ^{226}Ra u dubletu na 186 keV bude 0,622.

Proračunom ovih koeficijenata za proveru postojanja radioaktivne ravnoteže u standardnom uzorku F 125, dobijeni su rezultati:

$$\text{za Th: } \frac{P_{\text{Ac}}}{P_{\text{Pb}}} = 0,40 \pm 0,04 \quad (\delta_1 = 9,3\%)$$

$$\text{za U} \quad \frac{P_{\text{Pa}}}{P_{\text{Bi}}} = 0,015 \pm 0,001 \quad (\delta_2 = 2,1\%) \quad i$$

$$\frac{P_{\text{U}}}{P_{\text{Ra}}} = 0,934 \pm 0,007 \quad (\delta_3 = 0,8\%).$$

Relativne greške određivanja tih koeficijenata računate su po obrascima:

$$\delta_1 [\%] = \left[\delta_{^{228}\text{Ac}}^2 \text{ (na 911 keV) [%]} + \delta_{^{212}\text{Pb}}^2 \text{ (na 239 keV) [%]} \right]^{1/2}$$

$$\delta_2 [\%] = \left[\delta_{^{234}\text{Pa}}^2 \text{ (na 1001 keV) [%]} + \delta_{^{214}\text{Bi}}^2 \text{ (na 609 keV) [%]} \right]^{1/2}$$

$$i \quad \delta_3 [\%] = \left[\delta_{^{235}\text{U}}^2 \text{ (na 186 keV) [%]} + \delta_{^{226}\text{Ra}}^2 \text{ (na 186 keV) [%]} \right]^{1/2}$$

pri čemu je $\delta_{^{235}\text{U}}$ na 186 keV odredena po jednačini (31), a $\delta_{^{226}\text{Ra}}$
na 186 keV = $\frac{1}{\sqrt{k}} \delta_{^{214}\text{Pb}}$ na 295 keV ($k = 0,25$).

Očigledno je da izračunati koeficijenti pokazuju sistematski uvećane vrednosti od ravnoteži - odgovarajućih. Unatoč tome, verovatnije je da ravnoteža uranovog i torijumovog niza u standardnom uzorku nije bitno narušena (na šta ukazuju i merenja u Vinči) nego da sami koeficijenti u odnosu na raspoložive vrednosti ϵ i J_γ nisu dovoljno tačno određeni.

Ovome u prilog idu i poslednji rezultati određivanja vrednosti J_γ za liniju ^{234}Pa na 1001 keV [46]. Ti se rezultati, dobijeni uz automatsku korekciju efekta samoapsorpcije i geometrije na bazi Monte-Carlo metoda dobro slažu sa najnovijim rezultatima Lawrence Livermore National Laboratory - 0,828%. U ovom radu korištena je uobičajeno u literaturi dosad navodena vrednost 0,63%.

Naravno, moguće su i greške u registrovanju površina kompariranih fotopikova, npr. smanjenje odbroja pod fotopikom ^{214}Bi na 609 keV usled summing efekta, pod fotopikom ^{212}Bi na 239 keV usled računarske obrade kao multiplet-linije, te greške procene udela ^{226}Ra u dubletu na 186 keV na osnovu linije ^{214}Pb na 295 keV s obzirom da i nju računarski program takođe obraduje u dubletu.

11. KVANTITATIVNA ANALIZA STANDARDNOG UZORKA

Dok je kvalitativna analiza spektra standarda F 125 omogućila izbor pogodnih linija i uslova merenja, kvantitativna analiza uzorka sa poznatim sadržajem urana, može poslužiti kao procena tačnosti primenjene γ -spektrometrijske metode.

Proračun koncentracije urana u standardu izvršen je iz više analitičkih pikova, i to:

^{235}U na	163,6 keV
	205,6 keV
	186,3 keV (dublet)
^{234}Pa na	1001 keV
i ^{214}Bi na	609 keV
	1120 keV
	1764 keV

Za nalaženje koncentracije torijuma bile su na raspolaganju samo dve pogodne linije:

^{228}Ac na	911 keV
i ^{212}Pb na	238,7 keV

Određivanje koncentracije je vršeno prema opisanoj generalnoj proceduri.

Od čistog odbroja detektora pod nekim fotopikom koji, fitovanjem linija obračunava računski program Sampo, prvo je oduziman odbroj koji pod taj fotopik unosi (osnovno) pozadinsko zračenje. To je neophodno jer γ -spektar uzorka iz prirode se superponira na γ -spektar prirodnog okruženja po principu "linija na liniju". Udeo pozadinskog zračenja - fona određivan je na osnovu prethodno snimljenog spektra praznog nosača - blanko uzorka, svodenjem na vreme merenja ispitivanog uzorka.

Na osnovu tako dobijenog odbroja P svakog fotopika nisu računate aktivnosti A , nego samo faktori koji ih ilustruju $\left(\frac{P}{\epsilon J}\right)_\gamma$, a

na osnovu njih masa urana odnosno torijuma m (prema jednačini (17)) i njihova koncentracija c u uzorku mase m_{uz} :

$$m = \frac{M}{\lambda \cdot \Theta \cdot N_A \cdot t} \cdot \frac{P}{\epsilon J_\gamma} \quad (35)$$

tj. $m = \text{const.} \cdot \frac{P}{\epsilon J_\gamma}$ (za ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th zasebno) $\quad (36)$

a $c = \frac{m}{m_{uz}}$ $\quad (37)$

Rezultati su dati u Tabeli 13.

Relativna greška ovog određivanja koncentracije je računata po izrazu:

$$\delta[\%] = \left[\delta_p^2[\%] + \delta_e^2[\%] + \delta_{J_\gamma}^2[\%] \right]^{1/2} \quad (38)$$

gde je:

- za grešku odbroja δ_p korišten podatak koji daje računski program, a shodno jednačini (20)
- za grešku δ_{J_γ} korišten tablični podatak, a
- za grešku δ_e procenjena granica do 10%.

Standardna devijacija σ_i svakog određivanja koncentracije pri kojem je dobijena vrednost c_i je izračunavana kao:

$$\sigma_i = \delta_{c_i} \cdot c_i \text{ [ppm]} \quad (39)$$

Konačni rezultat se onda može dati u formi:

- 1) aritmetička sredina ± srednja greška aritmetičke sredine što odgovara:

$$c_U = (123,9 \pm 5,6) \text{ ppm}, \\ c_{Th} = (1,8 \pm 0,3) \text{ ppm};$$

- ili 2) otežnjena srednja vrednost ± njena standardna devijacija (prema jednačinama (24) i (25)):

što odgovara: $c_U = (114,4 \pm 5,3) \text{ ppm}$,
 $c_{Th} = (1,6 \pm 0,2) \text{ ppm}$;

	IZOTOP	E[keV]	$J_{\gamma}[\%]$	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	FON[imp]	P[imp]	$\frac{P}{\epsilon \cdot J_{\gamma}} \cdot 10^5$
U	^{235}U	163,6	4,7	49,9	67	5590	23,84
	$^{235}\text{U}-^{226}\text{Ra}$	186,3	53	45,0	400	D:130100 U:62894	26,37
	^{235}U	205,6	4,7	41,5	-	4620	23,69
	^{214}Bi	609	46,1	18,1	400	332200	398,13
	^{234}Pa	1001	0,65	11,6	-	5003	663,5
	^{214}Bi	1120	15,0	11,0	84	66396	402,4
	^{214}Bi	1764	15,9	7,0	69	51131	459,4
Th	^{212}Pb	238,7	43,6	36,8	607	2994	1,87
	^{228}Ac	911	29	12,2	38	1205	3,40

	IZOTOP	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]	$\delta_p[\%]$	$\delta_{J_{\gamma}}[\%]$	$\delta_c[\%]$
U	^{235}U	163,6	$72,7 \pm 10,6$	$125,0 \pm 18,0$	5,1	10	15,0
	$^{235}\text{U}-^{226}\text{Ra}$	186,3	$80,4 \pm 11,4$	$137,5 \pm 19,4$	0,6*	10	14,1
	^{235}U	205,6	$72,2 \pm 10,9$	$124,1 \pm 18,5$	4,7	10	14,9
	^{214}Bi	609	1124 ± 122	$99,5 \pm 10,0$	0,2	1,7	10,1
	^{234}Pa	1001	2022 ± 350	$165,9 \pm 28,7$	2,1	14	17,3
	^{214}Bi	1120	1226 ± 126	$100,6 \pm 10,3$	0,4	1,7	10,2
	^{214}Bi	1764	1400 ± 143	$114,8 \pm 11,7$	0,5	1,7	10,2
Th	^{212}Pb	238,7	$5,7 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,2$	6,1	1,7	11,8
	^{228}Ac	911	$10,4 \pm 1,6$	$2,1 \pm 0,4$	7,1	14	18,6

TABELA 13. Kvantitativna analiza standardnog uzorka F 125;
 $m=479 \text{ g}$, $t=68,5 \text{ ks}$

NAPOMENA: * računata po jednačini (31); $\delta_{\epsilon} = 10\%$; Ako se za liniju ^{234}Pa na 1001 keV uzme $J_{\gamma} = 0,83\%$, sledi: $A(1001) = 1577 \text{Bq/kg}$ i $c(1001) = 129,4 \text{ ppm}$ što je bitno usaglašenije sa ostalim rezultatima.

Ovo pokazuje relativno dobro slaganje sa vrednošću koncentracije odredene za ovaj standard u Institutu "Boris Kidrič" u Vinči (125 ± 12) ppm. Međutim, za bolju karakterizaciju tačnosti ovde primjene metode, trebalo bi koncentraciju urana u standardu znati sa više pouzdanosti, tj. ona bi trebala biti odredena analitičkom metodom mnogo veće preciznosti i tačnosti od metode zasnovane na γ -spektrometriji prirodne radioaktivnosti.

Analiza slaganja izračunatih koncentracija iz pojedinačnog merenja (na osnovu jednog fotopika) sa deklarisanom koncentracijom urana u standardu pokazuje:

- najtačnije je određivanje iz direktnih linija ^{235}U na 163,6 i 205,6 keV; slaganje gotovo 100%
- proračun na osnovu linije ^{234}Pa na 1001 keV daje uvećan rezultat za oko 30%; (ova pozitivna odstupanja pokazaće se kao pravilo i u svim sledećim merenjima drugih uzoraka). Najverovatniji razlog ovome je pomenuta nepouzdanost korištenog publikovanog podatka za γ ove linije. Upotrebljavana je vrednost 0,65% sa sistematskom greškom od 17%, a u drugim literaturnim izvorima navode se varijabilne vrednosti: 0,59; 0,83; 0,92; 1,5%.
- proračun koncentracije urana rešavanjem spektralne interference na 186 keV daje rezultat u okviru srednje greške pojedinačnog merenja $\bar{\sigma} = \frac{\sum \sigma_i}{n} = \pm 15$ ppm (n = broj analitičkih pikova korišten za analizu);
- koncentracija urana računata na osnovu tri γ -linije ^{214}Bi je po pravilu nešto niža. Srednja vrednost koncentracije urana računata iz tri linije ^{214}Bi bila bi 105 ppm što je oko 84% od očekivane i nešto izvan donje granice intervala izračunate otežinjena srednje vrednosti. Ovo može biti indicija za sumnju, ali ne i ubedljiv dokaz da je radioaktivna ravnoteža uranovog niza u standardnom uzorku ipak blago narušena. Zato, za proračun srednje koncentracije urana nisu uključene ostale pogodne linije ^{214}Bi .

Ako se to ipak učini, kao što pokazuje Tabela 14, po opisanom postupku odredena srednja otežinjena koncentracija urana u standardnom uzorku računata iz 21 analitičkog pika, bila bi:

$$\bar{c} = (103,0 \pm 2,5) \text{ ppm}$$

Ako se pak određivanje koncentracije urana vrši samo na osnovu četrnaest linija ^{214}Bi dobija se rezultat:

$$\bar{c} = (100,0 \pm 2,7) \text{ ppm}$$

Poredenjem sa prethodnim rezultatom očigledno je da je ovim postupkom značajno poboljšana preciznost, ali je nažalost umanjena tačnost merenja pojačavanjem efekta sistematske greške vezane za pretpostavku o postojanju radioaktivne ravnoteže.

Primećuje se takođe da intenziteti pojedinačnih linija ^{214}Bi prilično divergiraju. Jedan od razloga može biti summing efekat. Npr. tri najintenzivnije linije (609, 1120 i 729 keV) čine kaskadni trio i usled mogućih koincidencija, intenzitet prve dve opada (i to više one sa nižom energijom), a treće (sumarne) raste (99,5; 100,6; 124,5 ppm). Intenziteti tih linija emitovanih u kaskadi iznose 79,9 odnosno 80,8% od intenziteta linije direktnog γ -prelaza.

Za proveru usaglašenosti i konsistentnosti podataka za koncentraciju iz svih tih spektralnih pikova, tj. za dokaz da taj eksperimentalni materijal nije suviše heterogen za zajedničku statističku obradu, računat je χ^2 test. Izračunato je da funkcija χ^2 (po stepenu slobode) definisana kao:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(\bar{c} - c_i)^2}{\sigma_i^2}}{n-1},$$

za 21 pik iznosi $(1,22)^2$. Kako je $\chi^2 > 1$ hipoteza o homogenosti korišćenih podataka postaje pomalo sporna i zahteva da se greška otežane srednje vrednosti množi sa $\sqrt{\chi^2}$. To bi za konačan rezultat koncentracije urana iz 21 analitičkog pika dalo:

$$\bar{c} = (103 \pm 3) \text{ ppm}.$$

Ako je od interesa (a u rudarsko-geološkim istraživanjima često jeste) poznavanje samo relativnog odnosa Th/U, on se na osnovu γ -spektra, može odrediti direktno bez ovakvog proračuna apsolutnih količina U i Th. Treba samo odabratи по једну reprezentativnu liniју ова два низа тако да чине пар линија што близијих енергија. Preporučује се оваки пар линија:

^{228}Ac na 911,1 keV (Th-niz) i ^{214}Bi na 934,1 keV (^{238}U -niz)

Tada je:

$$\frac{C(\text{Th})}{C(\text{U})} = 3,0457 \cdot \frac{J_{\gamma}(934 \text{ keV})}{J_{\gamma}(911 \text{ keV})} \cdot \frac{P(911 \text{ keV})}{P(934 \text{ keV})}$$

tj. u standardu F 125, odnos $\frac{\text{Th}}{\text{U}}$ = $0,026 \pm 0,004$.

Prema nekim autorima [47], ovako niska vrednost $\frac{\text{Th}}{\text{U}}$ odnosa može da ukaže na tantal-niobijev tip orudnjenja.

Simultano se γ -spektrometrijskim određivanjem sadržaja urana i torijuma, moguće je, po potrebi naći i sadržaj drugih (izvan nizova) prisutnih prirodnih radioaktivnih elemenata, npr. ^{40}K na osnovu linije 1460 keV, ili veštačkih radioizotopa - fisionih proizvoda kao što su ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{60}Co itd.

IZOTOP	E[keV]	$c \pm \sigma_c$ [ppm]
^{235}U	163	$125,0 \pm 18,8$
DUBLET	186	$137,0 \pm 19,4$
^{235}U	205	$124,1 \pm 18,5$
^{223}Ra	323	$116,0 \pm 17,8$
^{214}Pb	487	$99,7 \pm 13,8$
^{214}Bi	609	$99,5 \pm 10,0$
^{214}Bi	665	$77,8 \pm 8,0$
^{214}Bi	806	$100,9 \pm 10,2$
^{214}Pb	838	$116,5 \pm 12,2$
^{214}Bi	934	$98,6 \pm 10,0$
^{234}Pa	1001	$165,9 \pm 28,7$
^{214}Bi	1120	$100,6 \pm 10,3$
^{214}Bi	1155	$97,8 \pm 9,9$
^{214}Bi	1238	$98,6 \pm 10,0$
^{214}Bi	1280	$94,7 \pm 9,9$
^{214}Bi	1377	$113,0 \pm 11,4$
^{214}Bi	1509	$100,6 \pm 10,3$
^{214}Bi	1660	$94,6 \pm 9,8$
^{214}Bi	1729	$124,5 \pm 12,4$
^{214}Bi	1763	$114,8 \pm 11,7$
^{214}Bi	1847	$115,5 \pm 11,6$

TABELA 14. Koncentracija urana u standardnom uzorku računata iz svih čistih registrovanih fotopikova.

12. REKONSTRUKCIJA KALIBRACIONOG DIJAGRAMA ZA EFIKASNOST DETEKCIJE NA OSNOVU STANDARDNOG UZORKA

Iako je kalibracija spektrometra na efikasnost morala biti izvršena pre nego što su se mogli dati rezultati bilo kog merenja, računaru je saopšteno nedovoljno i, za merene uzorke, ne uvek sasvim zadovoljavajućih kalibracionih tačaka da bi log-log interpolacijom i ekstrapolacijom dovoljno pouzdano provukao krvu u niskenergetskom delu spektra gde funkcija $\epsilon = f(E_\gamma)$ ima oštar maksimum. Stoga je na osnovu snimljenog spektra standardnog uzorka fosfata F 125 izvršena korekcija kalibracione krive efikasnosti i dokalibracija energijskog intervala ispod 130 keV, polazeći od pretpostavke da je kalibracija visokoenergijske oblasti (gde je promena efikasnosti sa energijom blaga) tačno izvedena pomoću referentnog uzorka peska.

Uočeno je da se koncentracija urana računata iz linije ^{214}Bi na 1764 keV [$=(114,8 \pm 11,7)\text{ppm}$] odlično slaže sa izračunatom otežnjom srednjom vrednošću [$=(114,4 \pm 5,3)\text{ppm}$] i u saglasnosti je sa deklarisanom koncentracijom za taj standard [$=(125 \pm 12)\text{ppm}$]. To, i sam položaj te linije u spektru, navode na zaključak da je za nju efikasnost, kalibrisana na osnovu referentnog uzorka peska, dovoljno dobro odredena.

Ako prihvatimo, za ovaj standardni uzorak fosfata takođe deklarisanu tvrdnju, da sekularna ravnoteža uranovog niza egzistira, onda se može izvršiti poboljšavanje vrednosti za efikasnost detekcije za niže energije u svim tačkama na kojima se registruju intenzivne linije bilo kog člana uranovog niza. Tako se dobija Tabla 15.

Za 22 odabrane, čiste i energijski ravnomerno rasporedene (jedna na svakih otprilike 100 keV) γ -linije uranovog niza, efikasnost ϵ^* je prekalibrisana po izrazu (a na osnovu jednačina 36 i 37):

$$\epsilon^* = \text{const} (\text{za } ^{238}\text{U, odnosno } ^{235}\text{U}) \frac{P}{J_\gamma \cdot c}$$

gde je za c uzimano 114,8 ppm.

IZOTOP	E[keV]	ϵ [PO PESKU] $\cdot 10^{-3}$	ϵ^* [PO FOSFATU] $\cdot 10^{-3}$	$\frac{\delta \epsilon^*}{\epsilon} [\%]$
^{235}U	163	49,9	54,4 \pm 7,6	13,9
^{235}U	205	41,5	44,9 \pm 5,4	11,9
^{214}Pb	295	30,8	30,5 \pm 1,7	5,5
^{229}Ra	323	28,6	28,9 \pm 3,6	12,5
^{229}Ra	401	23,8	22,8 \pm 2,5	11,0
^{214}Pb	487	19,9	17,3 \pm 1,9	10,8
^{214}Bi	609	18,1	15,7 \pm 0,8	5,0
^{214}Bi	665	17,6	11,9 \pm 0,6	5,4
^{214}Bi	720	16,0	11,1 \pm 0,7	6,8
^{214}Bi	806	14,0	12,3 \pm 0,6	5,3
^{214}Pb	838	13,3	13,5 \pm 0,8	5,7
^{214}Bi	934	12,1	10,4 \pm 0,5	5,0
^{234}Pa	1001	11,6	15,6 \pm 2,8	17,8
^{214}Bi	1120	11,0	9,6 \pm 0,5	5,0
^{214}Bi	1155	10,8	9,3 \pm 0,5	5,2
^{214}Bi	1238	10,3	8,9 \pm 0,5	5,0
^{214}Bi	1280	10,0	8,4 \pm 0,5	5,3
^{214}Bi	1377	9,3	9,3 \pm 0,5	5,1
^{214}Bi	1509	8,4	7,4 \pm 0,4	5,2
^{214}Bi	1660	7,5	6,3 \pm 0,4	5,3
^{214}Bi	1763	7,0	7,0 \pm 0,4	5,0
^{214}Bi	1847	6,6	7,0 \pm 0,4	5,0

TABELA 15. Rekalibracione vrednosti za efikasnost detekcije

Relativna greška ovako dobijenih vrednosti je onda:

$$\delta_{\epsilon^*}[x] = \left[\delta_p^2[x] + \delta_c^2[x] + \delta_{J\gamma}^2[x] \right]^{1/2}$$

gde je uzimano: za $\delta_c = 4,6\%$, za $\delta_{J\gamma}$ tablični, a za δ_p računarski podatak, a standarna devijacija $\sigma_x = \delta_x \cdot \epsilon^*$

Ove korigovane vrednosti efikasnosti iskorištene su kao ka-

libracione tačke za rekonstrukciju kalibracionog dijagrama. Sl.16a pokazuje kako je kroz njih fitovana nova kalibraciona kriva, a sl.16b daje istu krivu u log-log skali za niskoenergetsku oblast.

Za prekalibraciju problematične niskoenergetske oblasti (do 130 keV) izabran je pouzdaniji metod koji se ne bazira na pretpostavci radioaktivne ravnoteže.

Naime u spektru standarda traženi su parovi intenzivnih i spektralno čistih linija jednog izotopa od kojih jedna leži u toj niskoenergetskoj, a druga što dalje u visokoenergetskoj oblasti. Kako se u spektru standardnog uzorka visoke radioaktivnosti registrovaog ogroman broj linija koje potiču od izotopa - članova uranovih nizova i manji broj linija torijumovog niza, mogao se sačiniti izbor ovakvih parova linija.

Neka jedan izotop ima pogodnu γ -liniju u visokoenergetskom delu spektra na energiji E_R . Ta linija će poslužiti kao referentna za odredivanje aktivnosti tog izotopa:

$$A(\text{na } E_R) = \frac{P(E_R)}{m \cdot t \cdot J_{\gamma}(E_R) \cdot \epsilon(E_R)} \quad (40)$$

gde je $P(E_R)$ mereni čisti odbor pod fotopikom na energiji te referentne linije, a $\epsilon(E_R)$ efikasnost za tu energiju prema kalibracionom grafiku.

Kako aktivnost jednog izotopa mora biti jednakma iz kojeg analitičkog pika računata

$$A(E_R) = A(E) \quad (41)$$

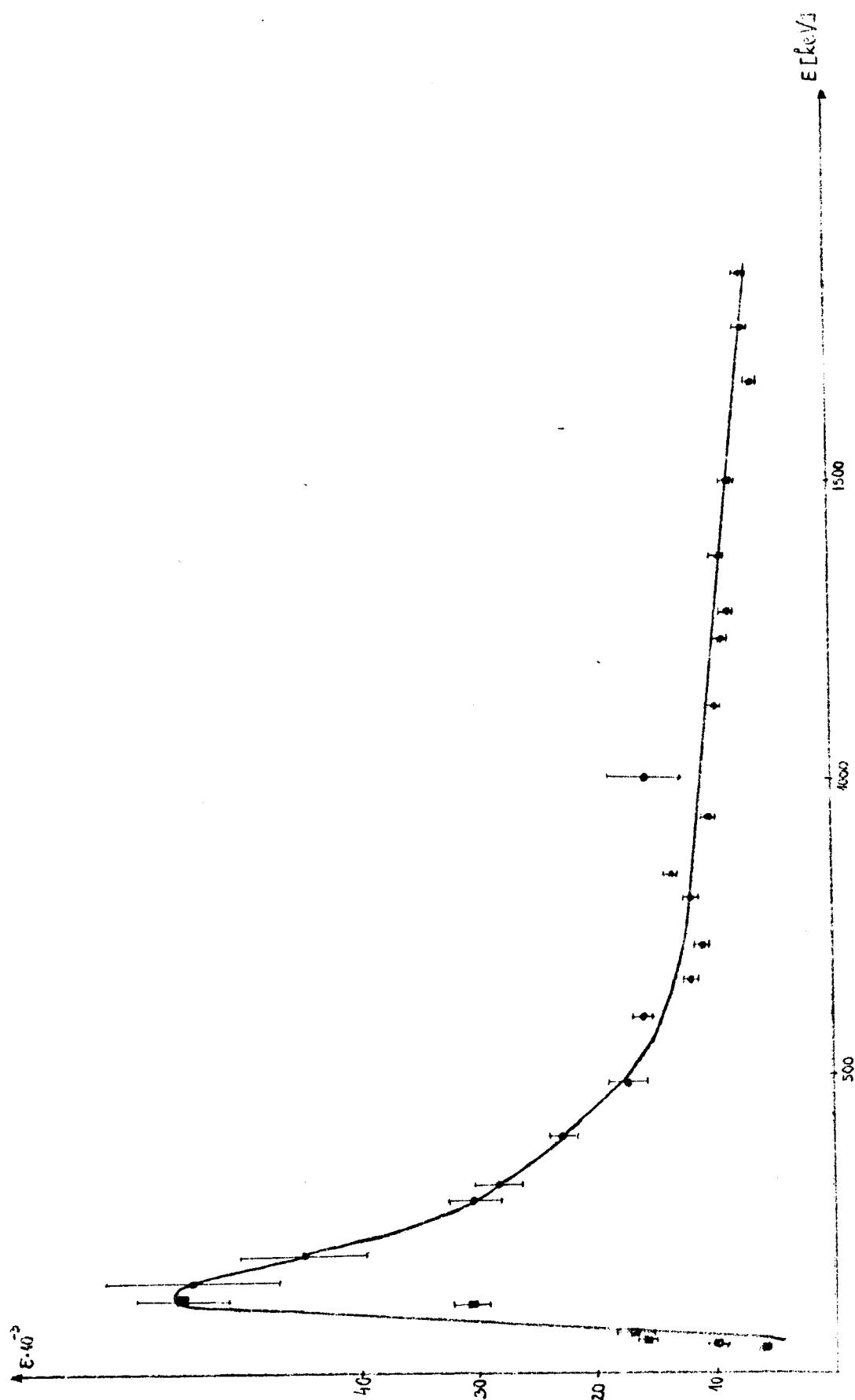
sledi za traženu efikasnost na niskoj energiji E na kojoj leži druga pogodna linija tog izotopa:

$$\epsilon(E) = \frac{P(E)}{m \cdot t \cdot A(E_R) \cdot J_{\gamma}(E)} \quad (42)$$

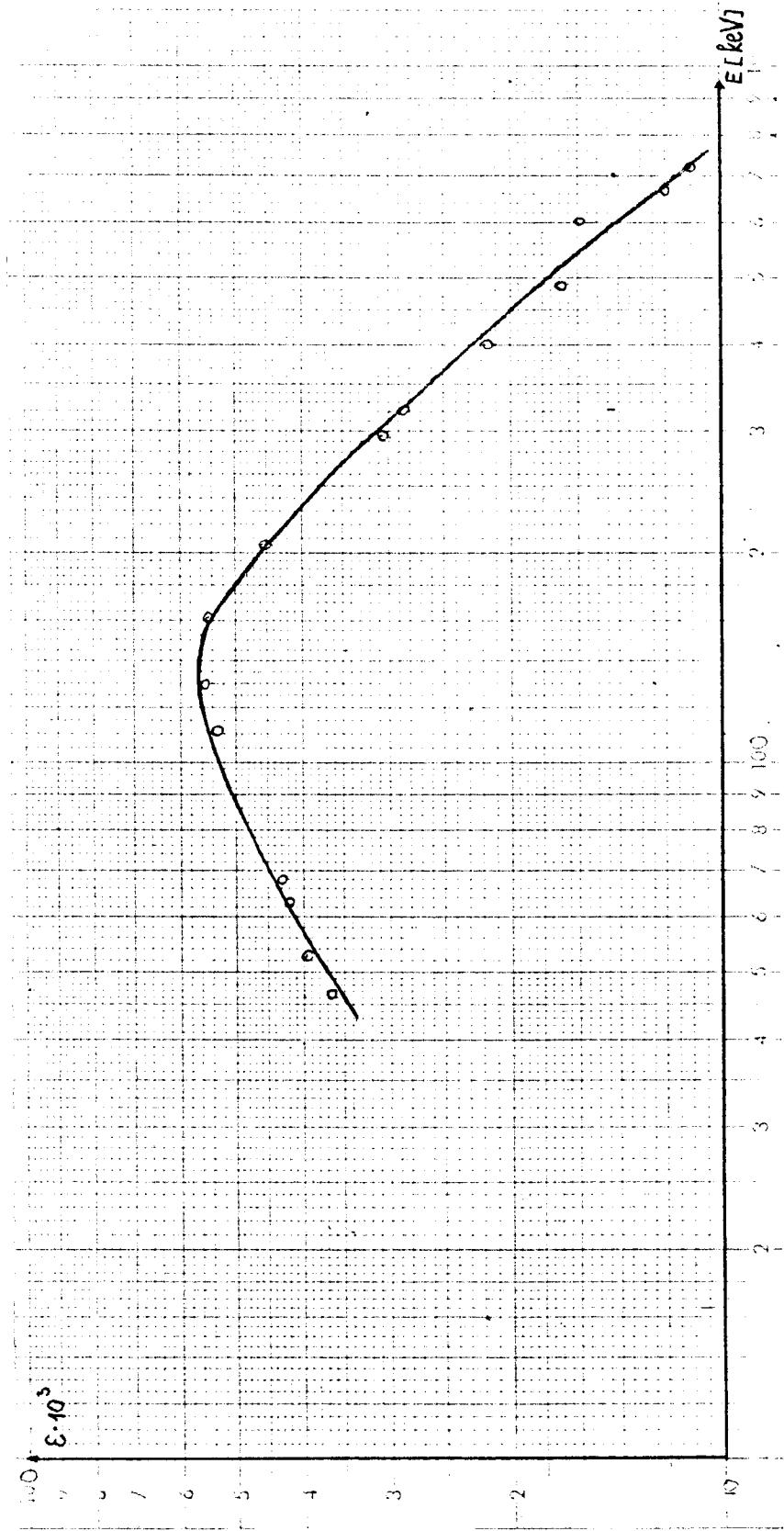
ili jednostavnije:

$$\epsilon(E) = \frac{P(E)}{P(E_R)} \cdot \frac{J_{\gamma}(E_R)}{J_{\gamma}(E)} \epsilon(E_R) \quad (43)$$

($\epsilon(E_R)$ je uzimano sa rekonstruisanog kalibracionog dijagrama).



SLIKA 16.a) Rekonstrukcija kalibracionog dijagrama za efikasnost na osnovu standardnog uzorka fosfata



SLIKA 16.b) Prekalibrisani dijagram za efikasnost niskoenergetske oblasti u log-log skali

U nedostatku odgovarajućeg para linija istog izotopa za direktnu komparaciju, moguće je kombinovati linije bilo kojih prerađumskih članova niza medusobno, odnosno bilo kojih radijumovih produkata raspada medusobno. Ovo zato jer i u slučaju narušavanja ravnoteže $^{238}\text{U} - ^{226}\text{Ra}$, ona ostaje očuvana među gornjim članovima i zasebno među donjim članovima niza.

Odabrani parovi linija i rezultati dokalibracije spektra ispod 130 keV dati su u Tabeli 16. Proračun efikasnosti iz navedena dva para linija ^{232}Th -niza nije izведен jer, zbog male koncentracije torijuma u standardnom uzorku fosfata (oko 1,6 ppm) niskoenersetske linije nisu registrovane. Zato ovo ostaje samo kao mogućnost za neke povoljnije slučajevе. Greška izračunate efikasnosti određivana je po izrazu:

$$\delta_{\epsilon(E)} = \left[\delta_{P(E)}^2 + \delta_{P(E_R)}^2 + \delta_{\epsilon(E_R)}^2 \right]^{1/2} \quad (44)$$

gde je za $\delta_{\epsilon(E_R)}$, procenjeno 5%.

Vidi se da se prekalibracione vrednosti efikasnosti za energije iznad 130 keV dobro slažu, dok su za energije ispod 130 keV ozbiljno niže od onih koje su dobijene kalibracijom pomoću referentnog uzorka peska. Nadeno je da je stvarna vrednost efikasnosti detekcije na 46,5 keV čak 6 puta manja od očekivane, na 53 keV četiri puta i tako redom, razlike između izračunatih i preliminarno kalibrisanih efikasnosti se smanjuju porastom energije da bi se na 129 keV poklopile. Izračunate vrednosti ε docrtane su u rekonstruisani kalibracioni grafik (sl.16a) znakom ■.

Ove razlike uzrokovane su verovatno različitim efektom samoapsorpcije u referentom uzorku peska i standardnom uzorku fosfata. Razlike u samoapsorpciji izražene su primarno kod ovakvih "debelih" uzoraka i to uglavnom za γ-fotone niske energije kao posledica različitog hemijskog sastava uzorka u smislu zavisnosti apsorpcionog koeficijenta μ od gustine materijala uzorka (poglavlje 5.2).

REFERENTNI PIKOVI						
NIZ	IZOTOP	E[keV]	J _γ [%]	IZOTOP	E _R [keV]	J _{γ(E_R)} [%]
²³² Th	²¹² Bi	39,85	1,1	²¹² Bi	727,25	6,6
²³⁸ U	²¹⁰ Pb	46,52	4,1	²¹⁴ Bi	1764,5	15,9
²³⁸ U	²¹⁴ Pb	53,17	1,1	²¹⁴ Bi	1764,5	15,9
²³² Th	²³² Th	59	0,2	²²⁸ Ac	911,16	29
²³⁸ U	²³⁴ Pa	63,29	3,8	²³⁴ Pa	1001	0,65
²³⁸ U	²³⁰ Th	67,68	0,4	²³⁴ Pa	1001	0,65
²³⁸ U	²³⁴ Th	112,80	0,24	²³⁴ Pa	1001	0,65
²³² Th	²²² Ac	129,03	2,0	²²⁸ Ac	911,16	29

NIZ	$\epsilon(E_R) \cdot 10^{-3}$	$\frac{A(E_R)}{P(E_R)} \cdot 10^5$	$\frac{\epsilon(E)}{P(E)} = \frac{1}{J_\gamma(E) A(E_R)} \cdot 10^{-3}$	$\epsilon \cdot (10^{-3})$ [PO PESKU]
²³² Th	15,9	21,23	-	-
²³⁸ U	7,0	459,4	$5,9 \pm 0,4$	36,5
²³⁸ U	7,0	459,4	$9,6 \pm 0,7$	38,7
²³² Th	12,2	20,58	-	-
²³⁸ U	11,6	663,5	$16,0 \pm 0,9$	41,6
²³⁸ U	11,6	663,5	$16,8 \pm 1,5$	42,8
²³⁸ U	11,6	663,5	$30,7 \pm 2,3$	53,4
²³² Th	12,2	20,58	$55,0 \pm 3,9$	55,5

TABELA 16. Korekcija efikasnosti niskoenergijske oblasti

Na smanjivanje vrednosti ϵ može imati uticaja i različit efekat fona od strane uzorka peska i fosfata. Jer, ako veliki uzorak apsorbuje zračenje fona, odbroj fona koji registruje detektor pri merenju uzorka je manji od odgovarajućeg pri merenju blanko-uzorka, a koji se oduzima od spektra uzorka pri obračunu čistog odbroja. Dakle korigovani čisti odbroj na ovaj efekat bi bio za različit iznos veći kod peska i fosfata. Međutim, kako uzorak standardnog fosfata ima dovoljnu aktivnost, odbroji uzorka i fona se na poziciji razmatranih niskoenergetskih fotopikova razlikuju i

do dva reda veličine, pa efekat apsorpcije fona od strane uzorka nije dominantan.

U svakom slučaju da bi bili sigurni da ovaj uzorak fosfata F 125 predstavlja dobar kalibracioni izvor za γ -spektrometriju drugih merenih uzoraka, napravljena je "štih-proba" - opisanim postupkom je proračunata efikasnost na 46,5 keV za nekoliko različitih merenih uzoraka (fosfatnog dubriva, zemljišta) i dobijeni vrlo usaglašeni rezultati: $(5,6; 5,0; 5,1; 9,9) \times 10^{-3}$ u odnosu na $5,9 \cdot 10^{-3}$ za F 125. Ovo doduše direktno dokazuje da je relativna efikasnost detekcije visokoenergijske u odnosu na niskoenergijsku oblast stalna, ali posredno i to da samoapsorpcija (dakle i globalni matriks u pogledu poroznosti, granulacije, gustine i makrohemijskog sastava) u merenim uzorcima bitno ne odstupa od referentnog uzorka F 125.

Pošto koncentracija torijuma u standardu nije bila deklarisana, a odredena je u odnosu na preliminarnu kalibraciju efikasnosti, proverena je sada prema prekalibrisanim vrednostima efikasnosti. Kako vidljive torijumove linije leže na višim energijama, nije uočena razlika, a potvrđeno je postojanje ravnoteže torijumovog niza u uzorku F 125.

I na kraju, generalno, može se dati sugestija, da ako se pri γ -spektrometriji ne raspolaže idealnim standardom, zbog velikog uticaja matrice u niskoenergetskoj oblasti, preporučuju se za analizu γ -linije što više energije.

13 ODREĐIVANJE MINIMALNE DETEKTABILNE KONCENTRACIJE U i Th

Pitanje je sad koliko zaključci izvedeni ovom analizom spektra standarda, mogu da se uopšte kao preporuka za analizu urana i torijuma u drugim prirodnim uzorcima imajući u vidu da je aktivnost većine prirodnih uzoraka slabija ili čak znatno slabija od aktivnosti ovog standarda. Ili drugačije: do koje vrednosti koncentracije urana u uzorku, ona može biti odredena ovom metodom na osnovu odabranog analitičkog pika? Dakle, nužno je proceniti kojom brzinom opada intenzitet koje linije (a sa njim i tačnost merenja) smanjivanjem sadržaja urana u uzorku i kada prestaje mogućnost detekcije te linije.

Zato je, na optimalno odabranim, korištenim mernim uslovima snimanja spektra standarda, procenjena donja granica koncentracije urana i torijuma koja se još može detektovati primjenom γ -spektrometrijskom metodom.

Jasno je da na prag osetljivosti ili minimalnu granicu detekcije ove metode, primarno utiče visina i fluktuacije osnovnog zračenja - fona. Stoga je u tu svrhu (i u cilju maksimalnog smanjivanja sistematskih grešaka tog porekla) na redukciji i stabilizaciji fona učinjeno sve što se u datim laboratorijskim uslovima moglo [15].

Za procenu praga detekcije, najčešće se koristi jednostavan kriterijum:

$$P_{\min} = 3 \sigma_F \quad (45)$$

što znači: proračun koncentracije može se još vršiti na osnovu neke analitičke linije, ako je odbroj pod čistom površinom fotopika (P_{\min}) najmanje tri puta veći od standardne devijacije fona na mestu posmatrane analitičke linije.

Drugi, pouzdaniji kriterijum za izračunavanje minimalne merljive koncentracije datog izotopa u uzorku [39] može se odrediti razmatranjem relativne greške određivanja neto odbroja - čiste površine P nekog fotopika koji potiče isključivo od apsorpcije γ -fotonata energije tog izotopa, a ne od statističkih fluktuacija fona P_F . Kako je:

$$P = P_p - P_F \quad P = P_p + \delta \quad (46)$$

gde je P_p odbroj pod fotopikom nakon obračuna Comptonovog kontinuma, sledi uz pretpostavku da je Comptonova površina ispod merenog fotovrha zanemariva:

$$\delta_p = \frac{\sigma_p}{P} = \frac{[P_p + P_F]^{1/2}}{P} \quad (47)$$

odnosno:

$$P^2 \delta^2 - P_p - P_F = 0 \quad P^2 \delta^2 - P \cdot P_p \cdot P_F = 0 \quad P^2 \delta^2 - P - 2P_F = 0 \quad (48)$$

Rešenje te kvadratne jednačine:

$$P = \frac{1 + \sqrt{1 + 4\delta^2 P_F}}{2\delta^2} \quad 1 + \frac{1 + 8\delta^2 P_F}{\delta^2} \quad (49)$$

može se učiniti minimalnim, izborom $\delta = \frac{1}{3}$ što odgovara 100% relativnoj grešci pri 99,7% "confidence level" ili 33% relativnoj grešci pri 68% "confidence level".

To onda daje traženi rezultat:

$$P_{min} = 4,5 + \sqrt{20,2 + 8,9 \cdot P_F} \quad (50)$$

Strogo, kriterijum je potpuno valjan ako je odbroj fona P_F određivan sa velikom tačnošću, a to znači ako je vreme snimanja fona mnogo duže od vremena snimanja uzorka $t_F \gg t$. Tako dobijeni odbroj fona treba potom svesti na vreme snimanja uzorka.

Iz izračunatih minimalnih neto odbroja odabranih analitičkih pikova prema ovom kriterijumu, tražena je minimalna detektibilna koncentracija urana i torijuma po jednačini:

$$c_{\min} = \frac{M}{\lambda \cdot \theta \cdot N_A \cdot t} \cdot \frac{P_{\min}}{\varepsilon J_{\gamma}} = \text{const.} (\text{za } ^{238}\text{U}, ^{235}\text{U}, ^{232}\text{U}) \cdot \\ \cdot \left[\frac{P_{\min}}{\varepsilon J_{\gamma}} \right]_{\text{za } E_{\gamma}} \quad (51)$$

Za uslove snimanja standarda: masa uzorka koliko treba da se napuni Morinelli nosač, vreme snimanja = 68,5ks, dobijeni su rezultati - Tabela 17.

Za energije (205,6 i 1001 keV) na kojima u spektru fona nije registrovan pik, procena odbroja je izvršena prema najmanjem registrovanom odbroju u najbližoj spektralnoj oblasti. Nepouzdanosti te procene pripisana je i visoka granica greške.

Iz izračunatog minimalnog odbroja za dublet na 186 keV, određen je minimalni odbroj koji pripada ^{235}U na osnovu zapažanja da je udeo [u impulsima] urana u odnosu na ukupan odbroj dubleta P_D , u uslovima radioaktivne ravnoteže, konstantan: $\frac{P_U}{P_D} = 0,48$. Stoga je prag detekcije urana iz dublet-pika računat u odnosu na minimalni odbroj $P_{\min}(U)$:

$$P_{\min}(U) = 0,48 \cdot P_{\min}(D) \quad (52)$$

Greška pri proračunu koncentracione osetljivosti pojedinih fotopikova tražena je uvažavajući samo statističku grešku brojanja impulsa pozadinskog značenja.

Greška određivanja minimalnog odbroja računata iz jednačina (45) i (50) je identična i konstantna:

$$\delta_{P_{\min}} = \frac{4,5}{\sqrt{20,2 + 8,9 P_F}} \delta_{P_F} \equiv \delta_{P_{\min}} = \frac{3 \delta_{P_F}}{2 \sqrt{P_F}} = \frac{3}{2} \quad (53)$$

pa je $\delta_{P_{\min}} = \frac{1}{2} \delta_{P_F}$. Prema vrednostima δ_{P_F} koje daje računarski program nadeno je:

$$\sigma_{c_{\min}} = \delta_{P_{\min}} \quad \text{i} \quad \delta_{c_{\min}} = c_{\min} \cdot \delta_{c_{\min}} \quad (54)$$

	IZOTOP	E[keV]	P _F [imp]	$\sigma_{P_F} = \sqrt{P_F}$	P _{min} = 3σ _{P_F}
U	²³⁵ U	163,6	67	8,2	24,5
	²³⁵ U- ²²⁶ Ra	186,3	400	20	60
	²³⁵ U	205,6	80*	8,9	26,8
	²¹⁴ Bi	609	400	20	60
	²³⁴ Pa	1001	10*	3,2	9,5
	²¹⁴ Bi	1120	84	9,5	27,5
Th	²¹⁴ Bi	1764	69	8,3	24,9
	²¹² Pb	238,7	607	24,6	73,9
	²¹² Bi	727,2	48	6,9	20,8
	²²⁸ Ac	911	38	6,2	18,5

	IZOTOP	$P_{min} = 4,5 + \sqrt{20,2 + 8,9 P_F}$	$\frac{P_{min}}{\sigma \cdot J \gamma} \cdot 10^5$	c _{min} [ppm]	A _{min} [mBq/kg]	δ _{P_{min}} [%]]
U	²³⁵ U	29,3	0,125	0,66±0,03	20,1	24,9
	²³⁵ U- ²²⁶ Ra	D: 64,3 U: 30,9*	0,013	0,07±0,01	2,1	4,4
	²³⁵ U	31,5	0,161	0,84±0,42	25,6	25*
	²¹⁴ Bi	64,3	0,077	0,02±0,01	0,6	1,3
	²³⁴ Pa	14,9	1,976	0,49±0,24	14,9	25*
	²¹⁴ Bi	32,2	0,195	0,05±0,01	1,5	7,5
Th	²¹⁴ Bi	29,7	0,266	0,07±0,02	2,1	14,7
	²¹² Pb	78,1	0,049	0,04±0,01	1,2	3,5
	²¹² Bi	25,6	0,245	0,19±0,03	5,8	7,3
	²²⁸ Ac	23,4	0,066	0,05±0,01	1,5	12,0

TABELA 17. Određivanje minimalnih detektabilnih koncentracija U i Th

Napomena: * procenjeno + izračunato po jednačini (47)

Pregled rezultata po tabeli pokazuje:

- dva kriterijuma određivanja praga detekcije daju usaglašene rezultate, s tim da je drugi strožiji
- koncentracija urana ne može se odrediti na osnovu γ -linija ^{235}U već na nivou koncentracije neposredno ispod ppm urana u uzorku.
- kada je koncentracija urana reda veličine 0,5 ppm, ona se više ne može odrediti ni iz linije ^{234}Pa na 1001 keV, dakle ni na jedan direktni način
- koncentracija urana, pod pretpostavkom $A_{^{238}\text{U}} = A_{^{226}\text{Ra}}$, može se γ -spektrometrijski odrediti iz γ -linija ^{214}Bi sve do koncentracije urana u tragovima u uzorku; npr. iz linije ^{214}Bi na 609 keV već iznad 0,02 ppm.

14 REZULTATI KVANTITATIVNE ANALIZE UZORAKA NEPOZNATOG SADRŽAJA I DISKUSIJA

Nakon svih preliminarnih razmatranja koji daju jasan zaključak ili sugestiju za kvalitetnu (optimalnu) varijantu merne tehnike, parametara merenja, kalibriranje aparature i obrade rezultata, metoda γ -spektrometrijske analize sadržaja urana i torijuma u prirodnim uzorcima testirana je na devetnaest zanimljivih uzoraka. I to:

- 1) Tvrđnja da je uran česta primesa u prirodnim fosfatima, provedena je na uzorku sirovog marokanskog fosforita sa ukupnim sadržajem fosfata P_2O_5 od 31%; uzorak je šifrovan kao POM
- 2) Znajući da se veštačka fosfatna dubriva industrijski dobijaju iz fosforne kiseline, a ona opet iz prirodnih sirovinih fosfata, u grubom je (orientaciono) procenjen faktor prenosa urana u tom industrijskom procesu na uzorku NPK 8:12:26 veštačkom dubriva [azot: fosfor(P_2O_5): kalijum (K_2O)] u kome je fosfor prisutan u vidu superfosfata (= kalcijum dihidrogenfosfat + kalcijum sulfat) i trostrukog superfosfata; uzorak je šifrovan kao NPK,
- 3) Potom je procenjivan transfer - faktor urana iz fosfatnih mineralnih dubriva u zemljište prvo na:
 - a) uzorku zemljišta dubrenom NPK dubrovom svake godine i to sa dozom fosfora približno dva puta većom nego u normalnoj proizvodnji: 100 kg N, 150 kg P_2O_5 i 150 kg K_2O po hektaru; uzorak je šifrovan kao ZE6;
 - b) uzorku zemljišta sa ekstenzivnog tropoljnog plodoreda, nedubrenog 40 godina (od 1948.godine); uzorak je šifrovan kao ZE 14;
 - c) na još 15 uzoraka zemljišta slabije ili intenzivnije dubrenim - dakle različitim dozama različitih vrsta mineralnog (a i organskog) dubriva. Ti su uzorci sa naznakom suštinskih karakteristika navedeni u Tabeli 18.

Svi su uzorci uzimani sa iste mikrolokacije - obradivog zemljišta sa stacionarnih ogleda dugog trajanja i to na dve dubine:
 1) 0-30 cm obradivog oraničnog sloja i 2) 40-60 cm dubine (dakle ispod sloja koji se tretira agrotehničkim merama).

Uzorak	Karakteristike	Dubina [cm]
1.	Kontrola - nedubreno od 1965.god	0-30
2.		40-60
3.	Dubreno sa 100 kg N i 100 kg K ₂ O	0-30
4.	po hektaru godišnje	40-60
5.	Dubreno sa po 100 kg N, K ₂ O i P ₂ O ₅	0-30
6.	po hektaru godišnje	40-60
7.	Dubreno sa 100 kg N, 50 kg K ₂ O i 150 kg P ₂ O ₅ po hektaru godišnje	0-30
8.	Dubreno sa 100 kg N, 150 kg K ₂ O i 150 kg P ₂ O ₅ po hektaru godišnje	40-60
9.	Dubreno sa 100 kg N, 150 kg K ₂ O i 150 kg P ₂ O ₅ po hektaru godišnje	0-30
10.	Dubreno sa po 150 kg N, K ₂ O i P ₂ O ₅ po hektaru godišnje	40-60
11.	Dubreno sa po 150 kg N, K ₂ O i P ₂ O ₅ po hektaru godišnje	0-30
12.	Nedubreno od 1965. ni organskim ni mineralnim dubrivima	0-30
13.	Nedubreno od 1965., ali dubreno fosfatima pre toga	0-30
14.	Nedubreno od 1965, dvopolje še- ćerna repa-pšenica	0-30
15.	Dubreno uobičajeno od 1965. (in- tenzivni tropoljni plodored)	0-30
16.(ZE6)	Dubreno svake godine sa 100 kg N, 150 kg K ₂ O i 150 kg P ₂ O ₅ po hek- taru. Dva puta intenzivnije nego u normalnoj proizvodnji	0-30
17.(ZE14)	Nedubreno od 1948. (ekstenzivni tro- poljni plodored)	0-30

TABELA 18. Karakteristike uzoraka zemljišta

Uzorci su zanimljivi prvenstveno sa ekološkog aspekta:

- uzorak fosfatne rudače zato jer je utvrđeno da u nekim fosfatima, uran može da se koncentriše, izomorfno zamjenjujući kalcijum i do 0,01 - 0,02%
- uzorak fosfatnog dubriva jer ima nagoveštaja da 70-90% ura-

- na iz fosfatne rudače kao sirovine za veštačka dubriva prelazi (ili može preći) preradom u fosfornu kiselinu, odnosno dubrivo;
- prvi uzorak zemljišta zato jer može da pokaže kako se dugo-trajna upotreba fosfatnog dubriva odražava na radioaktivnu kontaminaciju tog zemljišta s implikacijama na kontaminaciju čovekove životne sredine i biljaka uzgajanih na tom zemljištu
 - drugi uzorak nedubrenog zemljišta kao referentni da podvuče razlike u sadržaju urana i torijuma u odnosu na prethodni
 - ostali uzorci zemljišta treba da pokažu varijacije, eventualno odstupanje iz opsega vrednosti koncentracije urana koje po prirodi stvari omeduju izdvojena dva uzorka zemljišta: kao gornja i donja granica očekivanog rezultata.

Kako je za merenje radioaktivnosti zemljišta ključno mesto tj. lokacija sa koje se vrši uzorkavanje, uzorci su pripremani u saradnji sa Institutom za pedologiju Poljoprivrednog fakulteta u Novom Sadu. Svi uzorci su uzimani sa istog tipa tla - černozema koji ima specifične geomorfološke odlike i najčešći je tip tla našeg pedogeografskog regiona (uz smeđa bazna tla, peskovita tla i slatine - halomorfna tla itd.).

Za ispitivanje radioaktivnosti zemljišta takođe je bitno specificirati da li je uzorak uzet sa poljoprivrednog zemljišta (obradenog - pod kulturom - oranice ili livade) ili godinama neobradivenog zemljišta. Kod uzorkovanja poljoprivrednog zemljišta mora se voditi računa i da se uzorci uzimaju u jednom istom vegetacionom periodu (proleće ili jesen) zbog razlika u primjenjenoj agrotehnici i pripremi (dubini obrade) zemljišta za ozime i jare kulture. Takođe može biti od značaja i vrsta kulture koja je gajena prethodne sezone i ona za čije gajenje se zemljište priprema, a isto tako i gustina zasada odnosno količina proizvedene biljne hrane na uzorkovanom zemljištu. Ovo poslednje je u vezi sa mogućim transferom urana i torijuma unešenih sa fosfatnim dubrivom u zemljište i biljke na njemu gajene. Očekuje se da na ovaj transfer utiče tip, mehanički sastav i pH zemljišta, intenzitet dubrenja,

ali i sama biljna kultura odnosno izgled njenog korenovog sistema.

Jednako je važno standardizovati i dubinu sa koje se uzima uzorak zemljišta jer je moguća vertikalna migracija urana i torijuma iz dubriva kroz zemljište. Zna se da nepropusno (glinovito npr.) zemljište sprečava prodiranje bilo kakvih površinski ubačenih dodataka dublje od 5 cm neobradivanog tla, odnosno više od dubine obradivog sloja oranice. Vertikalnu migraciju sprečava ili tamponira i gusti površinski sloj razgranatog korenja livada npr., a i nataložena površinska biomasa. Pravilo je onda da se uzorkovanje vrši sa tri dubine: do 5 cm; 5-10 cm i 10-15 cm za neobradivano i do 10 cm, 10-20 cm i 20-30 cm za obradivano zemljište. Primetno se smatra da je masa od oko 1 kg uzorka dovoljno reprezentativna.

Na dinamiku urana i torijuma unetog u zemljište bitan uticaj mogu imati i karakteristični meteorološki uslovi datog geografskog područja sa kojeg se uzorkuje zemljište. Naime, pod uticajem vetrova deo unetih radionuklida može da se raseje ili raznese duž nekog usmerenog pravca sa površine tla u vidu prašine, ili da atmosferskim padavinama bude spran sa površine u dublje ili okolne slojeve (vertikalna i horizontalna migracija) i akumulira u vodenim tokovima.

U principu dakle treba očekivati da merena aktivnost uzorka zemljišta tj. merenjem određen sadržaj urana u njemu nije jednak dubrenjem unetoj aktivnosti odnosno fosfatnim dubrivotom unetoj količini urana. Merenjem koncentracije urana u zemljištu odreduje se samo razlika između unešene količine i one "izgubljene", izašle iz uzorka usled raznih efekata kao što su:

- uklanjanje sa površine zemljišta u obliku prašine
- spiranje atmosferskim padavinama (vodenim tokovima)
- prodiranje u dublje slojeve zemljišta
- emaniranje radona iz zemljišta
- apsorbovanje od strane poljoprivrednih kultura

Snimanje ovih uzoraka je izvedeno pod istim mernim uslovima kao i za standard, u istoj (Marinelli) geometriji snimanja i vremenom merenja sličnog trajanja, nešto produženom za uzorce zemljišta gde se očekivala manja aktivnost.

Prethodno je provereno da li je u uzorcima očuvana radioaktivna ravnoteža. Po postupku opisanom u poglavlju 10, proračunati su test-koeficijenti za sve uzorke, i za ilustraciju, navedene su neke dobijene vrednosti sa naznačenom relativnom greškom određivanja u Tabeli 19.

	TORIJUMOV NIZ		URANOV NIZ		DUBLET	
UZORAK (SIFRA)	$\frac{P_{Ac}}{P_{Pb}}$ $= 0,22 \pm 0,04$	$\delta_1 [\%]$	$\frac{P_{Pa}}{P_{Bi}}$ $= 0,010 \pm 0,002$	$\delta_2 [\%]$	$\frac{P_u}{P_{Ra}}$ $= 0,62 \pm 0,16$	$\delta_3 [\%]$
POM	0,20	21	0,015	2,1	0,926	1,7
NPK	0,20	8,3	0,016	2,2	0,888	1,7
ZE6	0,22	2,5	0,015	23	1,107	3,6
ZE 14	0,21	2,9	0,015	27	2,488	4,3

TABELA 19. Provera radioaktivne ravnoteže u uzorcima

Ravnoteža torijumovog niza je evidentna u svim uzorcima. Sistematski veće, ali međusobno poklapajuće vrednosti koeficijenata P_{Pa}/P_{Bi} , kako je ranije pretpostavljeno, verovatno su posledica velike nepouzdanosti u određivanju konstante J_γ za paladijumovu liniju na 1001 keV. Rasturanje vrednosti koeficijenata P_u/P_{Ra} posledica su velike greške u raspodeljivanju odbroja ispod dublet-linije na 186 keV na onaj koji unosi ^{235}U i onaj koji unosi ^{226}Ra , odnosno vezane su za procenu tog iznosa ^{226}Ra na osnovu linije ^{214}Pb na 295 keV. Tu treba napomenuti kao izvor moguće greške probleme vezane za različitu efikasnost detekcije na tim energijama, odnosno činjenicu da tu liniju ^{214}Pb računarski program uglavnom obračunava u dubletu. Greške raspodele broja impulsa u dubletu postaju izraženije za manje koncentracije urana usled lošije statistike brojanja.

Iz istih analitičkih pikova kao u standardnom uzorku izračunata je koncentracija urana relativnom metodom sa odgovarajućim greškama. Jedino kada direktna linija ^{235}U nisu bile vidljive u nekim uzorcima zemljista zbog male koncentracije urana pri kraćim vremenima snimanja, uzimana je neka druga linija ili je proračun vršen na osnovu 4 fotopika. Zapažena je regularnost da pri mernim uslovima kod kojih je intenzitet ^{235}U -linija ispod granice detek-

cije, linija ^{234}Pa na 1001 keV još ostaje dovoljno intenzivna za proračun koncentracije urana u okviru uobičajenih granica tačnosti. Pregled rezultata proračuna za svaki analitički pik posebno, a za sve merene uzorke daje Tabela 20.

NIZ	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
		1		2		3	
*	186	$1,6 \pm 0,1$	$2,81 \pm 0,14$	$2,1 \pm 0,1$	$3,7 \pm 0,22$	$2,2 \pm 0,1$	$3,83 \pm 0,21$
	609	$33,4 \pm 1,6$	$2,74 \pm 0,13$	$42,3 \pm 2,1$	$3,47 \pm 0,21$	$44,3 \pm 2,1$	$3,63 \pm 0,17$
	U	1001	$39,3 \pm 6,8$	$3,22 \pm 0,56$	-	-	-
	1120	$38,9 \pm 2,1$	$3,19 \pm 0,17$	$43,8 \pm 2,8$	$3,59 \pm 0,23$	$45,1 \pm 2,6$	$3,70 \pm 0,21$
	1764	$36,7 \pm 3,1$	$3,01 \pm 0,25$	$39,4 \pm 4,7$	$3,23 \pm 0,39$	$48,3 \pm 4,3$	$3,96 \pm 0,35$
Th	209	$43,1 \pm 7,6$	$10,8 \pm 1,9$	$47,0 \pm 8,4$	$11,7 \pm 2,1$	$53,9 \pm 4,4$	$13,5 \pm 1,1$
	727	$49,2 \pm 5,2$	$12,3 \pm 1,3$	$51,3 \pm 5,2$	$12,8 \pm 1,4$	$52,7 \pm 4,1$	$13,2 \pm 1,0$
	795	$48,9 \pm 8,8$	$12,2 \pm 2,2$	$47,4 \pm 8,8$	$11,9 \pm 2,2$	$50,8 \pm 4,4$	$12,7 \pm 1,1$
	860	$51,1 \pm 5,4$	$12,8 \pm 1,4$	$51,7 \pm 6,4$	$12,9 \pm 1,6$	$46,1 \pm 4,3$	$11,5 \pm 1,1$
	911	$46,8 \pm 7,8$	$11,7 \pm 1,9$	$48,4 \pm 8,4$	$12,1 \pm 2,1$	$51,8 \pm 3,2$	$12,96 \pm 0,84$
NIZ	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
		4		5		6	
	*	186	$1,9 \pm 0,1$	$3,39 \pm 0,19$	$2,1 \pm 0,1$	$3,76 \pm 0,20$	$2,3 \pm 0,1$
		609	$33,4 \pm 1,6$	$2,74 \pm 0,13$	$38,3 \pm 6,9$	$3,14 \pm 0,57$	$43,4 \pm 2,1$
	U	1001	$51,0 \pm 9,8$	$4,18 \pm 0,80$	$48,2 \pm 8,8$	$3,95 \pm 0,72$	-
Th	1120	$34,4 \pm 2,2$	$2,82 \pm 0,18$	$39,8 \pm 2,3$	$3,26 \pm 0,19$	$47,7 \pm 2,9$	$3,91 \pm 0,24$
	1764	$29,8 \pm 3,5$	$2,44 \pm 0,29$	$40,0 \pm 3,8$	$3,31 \pm 0,31$	$50,9 \pm 4,1$	$4,17 \pm 0,34$
	209	$45,9 \pm 4,0$	$11,47 \pm 0,97$	$52,7 \pm 4,0$	$13,2 \pm 1,0$	$57,8 \pm 4,5$	$14,4 \pm 1,1$
	727	$45,6 \pm 3,7$	$11,40 \pm 0,94$	$57,2 \pm 4,4$	$14,3 \pm 1,1$	$62,3 \pm 4,4$	$15,6 \pm 1,1$
	795	$40,8 \pm 4,0$	$10,2 \pm 1,0$	$52,7 \pm 4,8$	$13,2 \pm 1,2$	$51,4 \pm 5,4$	$12,9 \pm 1,4$
	860	$44,8 \pm 4,4$	$11,2 \pm 1,1$	$52,2 \pm 4,8$	$13,0 \pm 1,2$	$70,3 \pm 6,8$	$17,6 \pm 1,7$
	911	$45,5 \pm 3,0$	$11,38 \pm 0,75$	$51,1 \pm 3,3$	$12,72 \pm 0,83$	$61,1 \pm 4,0$	$15,3 \pm 1,0$

TABELA 20. Koncentracije aktivnosti [Bq/kg] i masene koncentracije [ppm] urana i torijuma u analiziranim uzorcima računate na osnovu pojedinačnih analitičkih pikova

Napomena: * - Aktivnost ^{235}U

NIZ	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
		7		8		9	
*	186	2,4±0,1	4,30±0,24	2,0±0,1	3,50±0,18	2,3±0,1	4,05±0,13
	609	44,9±2,2	3,68±0,18	39,3±1,8	3,22±0,15	40,6±2,0	3,33±0,16
U	1001	52 ±12	4,23±0,98	25,5±5,0	2,09±0,41	30,0±6,6	2,46±0,54
	1120	45,4±2,8	3,72±0,23	37,3±2,1	3,06±0,17	40,3±2,5	3,30±0,21
	1764	43,4±4,8	3,56±0,39	39,4±2,2	3,23±0,18	40,6±2,4	3,33±0,20
	209	61,2±5,2	15,3 ±1,3	49,8±3,8	12,46±0,96	54,6±8,9	13,6 ±1,1
	727	62,6±5,2	15,6 ±1,3	51,8±3,9	12,94±0,98	52,4±4,4	13,1 ±1,1
Th	795	61,2±5,8	15,3 ±1,5	45,9±4,0	11,48±0,99	53,7±5,0	13,4 ±1,2
	860	58,0±5,8	14,5 ±1,4	52,0±4,4	13,0 ±1,1	51,0±5,0	12,8 ±1,2
	911	61,2±4,0	15,3 ±1,0	49,2±3,2	12,30±0,79	52,3±3,4	13,07±0,86
		10		11		12	
*	186	2,2±0,1	3,82±0,20	2,2±0,1	3,78±0,20	2,2±0,3	3,94±0,55
	609	40,6±2,0	3,31±0,16	41,6±2,0	3,41±0,16	32±3	2,62±0,24
U	1001	43,3±8,5	3,55±0,70	34,8±7,7	2,85±0,63	48±17	3,9 ±1,4
	1120	40,4±2,3	3,27±0,19	40,4±2,3	3,31±0,19	32±4	2,62±0,33
	1764	41,2±2,2	3,38±0,18	40,1±2,3	3,29±0,19	-	-
	209	53,8±4,4	13,4 ±1,1	57,2±4,9	14,3 ±1,1	40±3	9,92±0,75
	727	47,2±3,8	11,79±0,96	53,4±4,4	13,4 ±1,1	39±8	9,7 ±1,0
Th	795	54,7±4,9	13,7 ±1,2	51,9±4,8	13,0 ±1,2	-	-
	860	50,4±4,8	12,6 ±1,2	45,7±4,4	11,4 ±1,1	-	-
	911	51,4±3,4	12,85±0,84	52,1±3,5	13,02±0,85	35±9	8,7 ±1,6
		13		14		15	
*	186	2,3±0,5	4,02±0,83	2,1±0,5	3,77±0,92	2,2±0,7	3,9 ±1,2
	609	33±3	2,71±0,24	32±3	2,62±0,25	32±2	2,62±0,17
U	1001	56±21	4,6 ±1,7	55±15	4,5 ±1,2	44±19	3,6 ±1,6
	1120	33±3	2,71±0,33	35±3	2,87±0,25	36±3	2,95±0,20
	1764	-	-	-	-	-	-
	209	42±3	10,42±0,86	44±3	10,91±0,78	42±3	10,42±0,86
	727	37±15	9,2 ±1,8	39±8	9,7 ±1,3	35±4	8,7 ±1,0
Th	795	-	-	-	-	-	-
	860	-	-	-	-	-	-
	911	37±10	7,9 ±1,8	33±6	8,18±1,24	32±7	7,9 ±1,6

TABELA 20. Nastavak

NIZ	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
		16		17		NPK	
*	186	2,6±0,4	4,61±0,68	3,1±0,4	5,46±0,78	46,3±6,5	81 ±12
	609	54,0±4,5	4,43±0,37	32,5±3,9	2,64±0,32	740±74	60,7 ± 6,1
U	1001	89 ±26	7,3 ±2,1	54 ±17	4,4 ±1,4	1280±220	105 ±18
	1120	57,2±5,9	4,69±0,48	33,2±3,7	2,70±0,30	749±77	61,4± 6,3
	1764	61,2±6,2	5,02±0,51	37,1±3,7	3,01±0,29	856±88	70,2± 7,2
Th	209	49,3±3,7	12,12±0,92	46,4±3,6	11,38±0,90	-	-
	727	48,0±3,6	11,81±0,89	46,5±3,5	11,42±0,88	-	-
	795	50,5±4,0	12,4 ±1,0	54,6±4,4	13,4 ±1,1	-	-
	860	40,8±3,5	10,03±0,88	45,2±4,0	11,1 ±1,0	-	-
	911	47,5±8,0	11,7 ±2,0	46,1±7,2	11,3 ±1,8	8,1±88	2,01±0,31

NIZ	E[keV]	A[Bq/kg]	c[ppm]
		POM	
*	186	54,8±7,8	96 ±14
	609	847 ±85	69,0±7,0
U	1001	1420 ±240	115 ±20
	1120	864 ±87	70,4± 7,1
	1764	988 ±100	80,5± 8,2
Th	209		-
	727		-
	795		-
	860		-
	911	3,0±0,6	0,74±0,16

TABELA 20. *Nastavak*

Sumarni rezultati: otežane srednje vrednosti koncentracije urana računate iz pet analitičkih pikova i torijuma računate iz pet linija sa naznačenim standardnim greškama tih srednjih vrednosti svih merenih uzoraka svrstani su u Tabelu 21.

Kolona sa $\sqrt{\chi^2}$ vrednostima pokazuje da su χ^2 funkcije više ili manje uvećane u odnosu na jedinicu i ukazuje da bi za taj broj puta grešku uz \bar{c} trebalo multiplicirati.

uzor.	U			Th		
	\bar{A} [Bq/kg]	\bar{c} [ppm]	$\sqrt{\chi^2}$	\bar{A} [Bq/kg]	\bar{c} [ppm]	
1.	34,8±1,0	2,85±0,08	1,18	48,4±3,0	12,10±0,74	
2.	45,1±1,3	3,70±0,11	1,04	49,8±3,2	12,46±0,80	
3.	45,6±1,3	3,49±0,11	1,17	51,2±1,8	12,81±0,45	
4.	35,1±1,1	2,88±0,09	1,64	44,7±1,7	11,17±0,42	
5.	42,2±1,5	3,46±0,12	1,03	52,8±1,8	13,20±0,46	
6.	46,6±1,3	3,82±0,11	1,27	60,0±2,1	14,99±0,54	
7.	46,7±1,5	3,83±0,12	1,28	61,2±2,3	15,31±0,57	
8.	39,0±1,0	3,20±0,08	1,65	49,6±1,6	12,40±0,42	
9.	43,6±1,0	3,57±0,08	2,40	52,8±1,9	13,19±0,48	
10.	41,7±1,1	3,42±0,09	1,13	51,2±1,8	12,79±0,46	
11.	41,7±1,1	3,42±0,09	1,10	52,1±1,9	13,02±0,47	*
12.	35,6±1,5	2,92±0,12	1,45	39,7±3,2	9,92±0,81	*
13.	39,2±1,8	3,22±0,15	1,68	41,7±3,2	10,42±0,81	*
14.	38,3±1,5	3,14±0,12	1,47	43,6±3,2	10,91±0,81	*
15.	38,3±1,6	3,14±0,13	1,80	41,7±3,2	10,42±0,81	
16.	57,0±3,0	4,67±0,25	1,10	46,1±1,8	11,53±0,45	
17.	36,2±2,1	2,97±0,17	1,60	46,8±1,9	11,69±0,48	*
NPK	837±39	68,7±3,2	1,36	8,1±1,2	2,01±0,31	*
POM	947±44	77,6±3,6	1,26	3,0±0,6	0,74±0,16	

TABELA 21. Otežinjene srednje vrednosti aktivnosti i koncentracija u analiziranim uzorcima

Napomena: * izračunato iz 1 linije

Diskutujući dobijene rezultate sa aspekta potvrde ili negiranja očekivanih vrednosti, moglo bi se sažeto reći:

- uzorak sirovog fosfata ima znatnu aktivnost, ali nije primerak tog tipa minerala u kome se uran maksimalno koncentriše (poznati su uzorci marokanskih fosforita sa koncentracijom U_3O_8 i do 0,018%);
- N:P:K mineralno dubrivo se pokazuje kao materijal sa visokim nivoom aktivnosti jer sadrži samo koji procenat manje urana od uzorka marokanskog fosfata. Međutim, kako ovaj uzorak dubriva nije direktno izlučen iz ispitivanog uzorka sirovog fosfata, transfer faktor se samo načelno može proceniti;

- međutim uzorak zemljišta, intenzivno dubren NPK dubrivotom pokazuje relativno mali sadržaj urana, odnosno radionuklida uranovih nizova, manji od očekivanog s obzirom na sadržaj urana u gnojivu i manji od očekivanog s obzirom na njegov sadržaj u nedubrenom zemljištu. Mała prosečna koncentracija urana u dubrenom zemljištu objašnjiva je mešanjem sa velikim količinama zemlje (oko 3,5 miliona kilograma) u oraničnom sloju, ali može biti posledica i raznih vidovala migracija urana npr. ispiranja vodom i prodiranja u okolne ili dublje slojeve zemljišta ili možda delimično uklanjanje transferom preko biljnih kultura koje se na njemu gaje. To istovremeno može biti uzrok male razlike u sadržaju urana u direktno dubrenom oraničnom zemljištu i zemljištu nedubrenog plodoreda koja je ovde utvrđena. Koncentracija torijuma u zemljištu je 2-3 puta veća od koncentracije urana. Koncentracija torijuma u zemljištu je takođe oko 5 puta veća od njegove koncentracije u NPK dubrivotu, što znači da je njegovo prisustvo u zemljištu drugog porekla.

I) Prvi generalni zaključak koji odavde sledi je da je mogućnost radioaktivne kontaminacije životne sredine usled primene veštackih fosfatnih dubriva mala (bez obzira na priličnu radioaktivnost samog NPK dubriva). Pri normalnoj proizvodnji koristi se prosečno 60-80 kg $P_{2}O_5$ po hektaru za plodno zemljište (tipa černozem i slično), a kod nas se ova dubriva koriste tek nešto više od 30 godina. Prosečna aktivnost U i Th u zemljištu kreće se od 30-50 Bq/kg, odnosno 40-50 Bq/kg respektivno. To sumarno nije malo, ali usled dispergovanosti na veliku masu matrice, prosečne vrednosti jesu male, i malo varijabilne od uzorka do uzorka.

Ako se na osnovu uzorka 1 i 16 proceni da je prirodna radioaktivnost bar 20 godina nedubrene zemlje (usled prisustva urana i torijuma) prosečno 80 Bq/kg, a na osnovu uzorka 5 da 20 godina primenjivana godišnja doza dubrenja od 100 kg $P_{2}O_5$ /ha izaziva pripaštaj prirodne radioaktivnosti od $\frac{10 \text{ Bq/kg}}{20 \text{ god}} \approx 0,5 \text{ Bq/kg}$ svake godine, sledi da će se postojeća aktivnost zemljišta udvostručiti tek nakon 160 godina ovog tempa dubrenja. Drugačije rečeno, postojeća aktivnost zemljišta bi se udvostručila za 5 godina ako bi se unosilo 3,2 t $P_{2}O_5$ /ha godišnje tj. 320 puta više od uobičajene primenjivane doze.

Može se sprovesti i ovakav proračun: Ako se zemljište u kome je prosečna koncentracija urana oko 1 ppm dubri maksimalnom dozom od 150 kg/h dubriva godišnje, a u dubriva se procenjuje da ima oko 100 ppm urana, značilo bi da u oraničnom sloju jednog hektara (dubine do 30 cm) čija je masa $M_o = V \cdot \rho \approx 3 \cdot 10^6$ kg ima redovno oko $m_u = 10^{-6} \cdot 3 \cdot 10^6 \approx 3$ kg urana, a da godišnji priraštaj mase urana u njemu usled dubrenja iznosi m_u (dubrivo) = $100 \cdot 10^{-6} \cdot 150 \approx 15$ g urana. Ili, drugačije, očekuje se da 30 godina ovakvog intenzivnog dubrenja može povisiti koncentraciju urana u zemljištu za ekstremno 15%.

Granične vrednosti kontaminacije životne sredine radioaktivnim materijalima su u našoj zemlji propisane Pravilnikom o maksimalnim granicama kontaminacije čovekove sredine i vršenju dekontaminacije "Sl.list SFRJ" broj 8 od 1987. godine. U ovom zakonu se eksplicitno propisuju gornje granice unošenja pojedinih radionuklida u čovetiji organizam, a iz njih se izvode granične koncentracije u vodi i hrani. Tim putem su procenjene granične kontaminacione vrednosti urana i torijuma i njihovih potomaka u zemljištu:

^{238}U - 1000 [Bq/kg]
 ^{232}Th - 60 [Bq/kg]
 ^{226}Ra - 100 [Bq/kg]
 ^{228}Ra - 200 [Bq/kg]

Komparacija izmerenih vrednosti urana sa ovim graničnim, pokazuje da su sadašnje količine ovih radionuklida u zemljištu još značajno niže, no ipak bi se njihova količina u fosfatnom dubriva mogla u perspektivi zakonom limitirati.

II) Nije uočljivo da različite doze dubriva u površinskom graničnom sloju zemljišta izazivaju signifikantne razlike u koncentraciji urana, iako se uočava tendencija blagog povećanja sadržaja urana prelaskom sa jednostrukom na dvostruku odnosno trostruku količinu unetog P_2O_5 . Za proveru postoji li korelacija tj. da li uočene razlike potiču od slučajnih uzroka ili su realni odraz (posledica) dejstva tretmana - dubrenja, sproveden je t-test. Rezonovano je ovako:

- 1) Uzorci 1, 4, 12 i 17 su uzorci površinskog poljoprivrednog

zemljišta koji fosfatima nisu dubreni bar 20 godina (ostale karakteristike smatramo sekundarnim),

2) Uzorci 7,9,11 i 16 su više godina dubreni sa po 150 kg P₂O₅ (ostale komponente tretmana ne razlikujemo u ovoj prvoj iteraciji),

3) Otežana srednja vrednost c_o koncentracije urana u prvoj skupini od četiri nedubrena uzorka je [2,88 ± 0,09] ppm; uračunata je korekcija standardnih devijacija na $\sqrt{\chi^2}$.

4) Otežana srednja vrednost c koncentracije urana u drugoj skupini od četiri intenzivno fosfatima dubrenog zemljišta je [3,64 ± 0,07] ppm.

5) Za testiranje signifikantnosti razlika ove dve aritmetičke sredine, nadena je vrednost t-funkcije: $t = \frac{c - c_o}{\sigma(c - c_o)}$ i dobijena vrednost uporedena sa tabličnom za odgovarajući broj stepeni slobode ($n_1 + n_2 - 2 = 6$) i za dati nivo poverenja greške (95%). Srednja greška diference računata je kao: $\sigma(c - c_o) = \sqrt{\frac{\sigma_c^2}{n_1} + \frac{\sigma_{c_o}^2}{n_2}}$, $n_1 = n_2 = 4$.

Kako je $t > t_{tab}$ smatra se da ima dovoljno argumenata da se registrovane razlike uzimaju kao signifikantne. Tako izgleda da maksimalna doza fosfatnog dubriva povećava prosečnu koncentraciju urana za maksimalno oko 20% u odnosu na blanko probu (kontrolni uzorak).

III) Analiza sadržaja urana u uzorcima zemljišta sa veće dubine (20-40 cm) od dubine obradivog sloja istog tipa zemljišta (černozema) sa iste mikrolokacije daje uglavnom ujednačene rezultate (izuzev jednog uzorka dubrenog mineralnim, ali ne i fosfatnim dubrivom koji pokazuje negativno odstupanje).

IV) Poređenje koncentracije urana u uzorku istog tipa na dve dubine pokazuje uočljive razlike u nedubrenom zemljištu, a sve manje za veće doze dubrenja. U kontrolnom uzorku uz to je koncentracija urana na površinskom sloju manja od one u dubljem sloju, koja

je ujednačena sa drugim uzorcima sa te dubine, a u intenzivno dubrenim parovima uzoraka na dve dubine, veći sadržaj urana je u površinskom sloju. Ovakvi se rezultati smatraju logičnim u svetlu pretpostavljenog mehanizma migracije urana i torijuma iz dubriva u, kroz i iz zemljišta.

Nezavisno su, za komparaciju i potkrepljenje zaključaka izvršena još γ -spektrometrijska merenja:

1) ulaznih sirovina tehnološkog procesa fabrike "Zorka" iz Subotice: sirovih fosfata (uvoz iz Sirije i Maroka) i fosfatnog dubriva (uvoz iz USA), potom

2) uzoraka sa deponije mulja - otpadnih voda iz fabrike i jednog referentnog (kontrolnog) uzroka zemljišta izvan deponije mulja i

3) uzoraka za koje se pretpostavlja da su potencijalni nosioci visoke koncentracije aktivnosti koja potiče od dugoživućih prirodnih radionuklida: superfosfata i fosforgipsa (sirovinske komponente za gradevinske materijale).

Rezultati merenja sredeni su u Tabeli 22.

Ova merenja su izvedena u cilindričnoj geometriji i stoga nisu potpuno komparativna sa prethodnom serijom merenja. Ipak, rezultati se uklapaju u sve napred navedene zaključke.

	Fosfat(Maroko)		Fosfat (Sirija)		Superfosfat	
	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
U	580±100	48± 8	340± 60	28± 5	250±50	20±4
	740±190	61±16	420±110	33± 9	250±60	20±5
	1050± 80	87± 6	610± 60	50± 5	350±40	29±4
Th	<9	<2,2	<6	<1,5	1,4±1,0	0,3±0,2
	3,8±2,8	0,9±0,7	3,1±1,3	0,8±0,4	1,5±0,9	0,4±0,2
	7,1±2,2	1,8±0,6	4,8±1,4	1,2±0,3	2,8±1,4	0,7±0,3

TABELA 22. Rezultati γ -spektrometrijske analize uzoraka iz "Zorke" Subotica na dugoživuće nuklide prirodnog porekla

	Fosforogips		Zemljište 1		Zemljište 2	
	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
U	200±40	16±3	18±3	1,5±0,2	16±4	1,3±0,3
	240±80	20±6	10,5±1,4	0,9±0,1	7,1±1,1	0,6±0,1
	380±40	31±3	13,6±1,5	1,1±0,1	10,4±1,4	0,9±0,1
Th	2,6±1,2	0,7±0,3	6,4±2,8	1,6±0,7	2,8±0,7	0,7±0,2
	3,4±1,6	0,8±0,4	9,4±1,5	2,4±0,4	5,5±1,1	1,4±0,3
	8±6	2±1,5	9,4±1,5	2,4±0,4	6,9±1,3	1,7±0,4

	Zemljište 3		Zemljište 4		Zemljište 5	
	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]	A[Bq/kg]	c[ppm]
U	12,6±2,8	1,0±0,2	4,2±2,6	0,3±0,2	12±4	1,0±0,3
	6,6±0,8	0,5±0,1	<6	<0,5	7,2±1,4	0,6±0,1
	8,1±1,0	0,7±0,1	6±4	0,5±0,3	8±4	0,7±0,3
Th	7,8±1,2	1,3±0,3	7,6±1,6	1,9±0,4	8±3	2,0±0,8
	12,1±1,8	3,0±0,4	10±5	2,5±1,2	12±5	4,0±1,2
	12,4±2,5	4,1±0,6	10±4	2,5±1	15±5	3,8±1,2

TABELA 22. *Nastavak*

15. ZAKLJUČAK

Problemi koji prate merenje niskih aktivnosti prirodnih uzoraka su višestruki.

Gama-spektrometrijsko određivanje urana i torijuma, iako već vršeno nije još metodološki optimalno razrešeno i ostavlja niz otvorenih pitanja. Ranija merenja su uglavnom bila merenja sa Naj(Tl) detektorom ili manje kvalitetnim poluprovodničkim detektorom i merenja u cilindričnoj geometriji gde se težilo njenoj optimizaciji (izboru R/h).

U ovom je radu, bez posebnog inoviranja instrumentalnog pristupa određivanja urana i torijuma, radeno na testiranju uslova koji daju najpogodnije rezultate i doprinose selektivnom i generalnom poboljšavanju metode. Polazna namera i postavljeni cilj su izbegavanje i korigovanje sistematskih grešaka i minimiziranje slučajnih grešaka metode. Prvo je radeno:

- a) testiranjem "pogodnosti" odabranog referentnog standarda za seriju merenih uzoraka s obzirom na podudarnost u efikasnosti detekcije (tj. na transparentnost za γ -fotone određenih energija i samoapsorpciju); pokazano je kako se uočena neslaganja mogu korigovati preko sekundarnog interno standarda,
- b) proverom egzistiranja radioaktivne ravnoteže uranovih i torijumovog niza, pokazan je egzaktan način provere na osnovu samog γ -spektra koji je pouzdan za uzorke koncentrovanije od nekoliko ppm urana,
- c) redukcijom i stabilizacijom fona (kvalitetnom zaštitnom komorom i ventiliranjem prostorije) te proverom i uračunavanjem nestatističkih varijacija fona (ponovljenim merenjem u toku snimanja serije uzoraka),
- d) razmatranjem summing efekta u vezi sa Marinelli - geometrijom; kako se od 100 fotopikova u snimljenom γ -spektru

uzorka samo 2 nisu mogla identifikovati, mogućno je (ali ne i sigurno) da oni predstavljaju neke slučajne koincidencije; procenjeno je onda da je verovatnoća slučajnog summing efekta mala - oko 1%, pa nije potvrđena pretpostavka da Marinelli-geometrija generira ovaj efekat; međutim prave koncidencije, zbog kaskadnog tipa raspada uranovih i torijumovog niza su u ovoj geometriji evidentno pojačane.

Minimiziranje slučajnih grešaka vršeno je:

- a) studioznim razmatranjem karakteristika γ -spektara prirodnih radioaktivnih nizova i izborom za analizu najpogodnijih linija - a to su intenzivne linije bez superponiranja na što nižem linearном fonu,
- b) izborom za analizu onog pika (od više zadovoljavajućih) koji ima statistički najpogodniji oblik i popravljanje te statistike produženim merenjem,
- c) fitovanjem piks i pouzdanijim metodom integracije površine piks pomoću računarskog programa,
- d) proračunom koncentracije radionuklida iz što više analitičkih pikova.

Sve ovo izaziva u krajnjoj instanci željenu posledicu - doprinos poboljšanju osetljivosti, preciznosti i tačnosti γ -spektrometrijske metode određivanja urana i torijuma u prirodnim uzorcima.

U optimiziranim uslovima merenja odredena je minimalna observabilna koncentracija urana i torijuma za različite fotopikove. Nadeno je da najveću osetljivost od svih γ -linija uranovog niza imaju najintenzivnije linije ^{214}Bi - do ispod 0,05 ppm. Poredanjem praga detekcije za različite linije može se proceniti koja je γ -linija za koji koncentracioni interval najreprezentativnija.

Koristeći mnoštvo γ -linija uravnoveženog uran i torijumovog niza u širokoj spektralnoj oblasti, pokazana je mogućnost tačnijeg određivanja efikasnosti detekcije u problematičnoj niskoenergets-

koj oblasti ($E < 130$ keV). Nadeno je, na osnovu 5 energijskih tačaka te oblasti da njoj odgovaraju niže efikasnosti detekcije od onih, pri kalibraciji spektrometra, ekstrapoliranih.

U svrhu osmišljenog testiranja odabrane varijante γ -spektrometrijske analize urana i torijuma u prirodnim uzorcima, vršena je procena radioaktivne kontaminacije životne sredine uzrokovana unošenjem mineralnih fosfatnih dubriva u poljoprivredno zemljiste. Određivana je koncentracija urana i torijuma u NPK dubriva i u uzorcima zemljista u funkciju doze dubriva i dubine oraničnog sloja. Dobijeni rezultati ukazuju na izvesnu regularnost raspodele urana i torijuma u skladu sa pretpostavljenim mehanizmom njihove migracije i transfera u prirodi, ali i na predimenzioniranu potencijalnu opasnost koja se pripisuje uranu i torijumu kao radioaktivnim kontaminentima fosfatnih dubriva.

Na kraju treba istaći da ovde nije bilo moguće dati definitivan zaključak o sadržaju urana u zemljističkim uzorcima zbog njegovih velikih varijacija sa lokacijama uzorkovanja. Procenjuje se da bi pouzdanost zaključivanja u ovom radu obezbedilo analiziranje tek tridesetak uzoraka po parceli, a u ovom istraživanju statistika uzorkovanja je izostavljena.

16. LITERATURA

1. G.J.McNABB, et al., HEALTH PHYSICS, 1979, 37, 585-587
- 2a. A.C.PAUL,K.C.PILLAI, J.ENVIRON.RADIOACTIVITY, 1986,3,55-73
2. I.NIRDOSH, URANIUM, 1987, 3, 285-305
3. A.I.SHAWKI, et al., HEALTH PHYSICS, 1988, 54(4), 413-419
- 3a. M.SOKCIC-KOSTIC, M.D.ANTIC, Exposure Assesment from the Natural Radioactivity in Some Building Materials, Int. Symposium - Radiation Protection, Dubrovnik 1989
4. W.T.DZUIK, et al., URANIUM, 1985, 2(1), 67-74
5. W.S.LYON, J.RADIONAL.NUCL.CHEM., LETTERS, 1987, 118(6), 385-391
6. M.E.WRENN, et al., HEALTH PHYSICS, 1985, 48(5), 601-633
7. W.C.SILL, ANAL.CHEM., 1977, 49, 618-621
8. V.L.ZVEREV, A.N.TOKAREV, Radioizotopmaja geohimija, Moskva, 1985.
9. C.CARL, URANIUM, 1987, 3, 285-305
10. P.VUKOTIC, Prirodni mineralni resursi kao potencijalni nosioci povećanih koncentracija radioaktivnih elemenata, Titograd, 1984.
11. P.PACAK, NUKLEON, 1984, 3, 20-24
12. W.G.WINN, NUCL.INSTRUM.METHODS PHYS.RES.,SEC.A, 1985, A236(1), 151-158
13. J.KOVAC, et al., Natural radioactivity in a phosphate fertilizer plant, PROC. 14th REGIONAL CONGRESS OF IRPA, 1987
14. Dr Z.VESIĆ, Mogućnosti gama - spektrometrijskog određivanja urana, torijuma i kalijuma u geološki definisanim uzorcima, doktorska disertacija, PMF Beograd, 1987
15. I.BIKIT et al., Niskošumna zaštita za γ -spektrometar, XXIII ETAN, 1984, 6, 51-58

16. O.C.ANDREEVA, Prirodni i obogaćenij uran, Moskva, 1979
17. R.A.REZVANOV, Jadrenaja geofizika radio-metričeskaja razvedka, Nedra, Moskva, 1976
18. V.PAIC, G.PAIC, Dozimetrija i zaštita od zračenja, PMF, Zagreb, 1987
19. E.G. JAMES, ANAL. CHEM., 1977, 49, 967-968
20. W.R.KELLY, J.D.FASSETT, ANAL.CHEM., 1983, 55, 1040-1044
21. E.I.HAMILTON, Applied Geochronology, p.267, Academic Press, 1965
22. R.L.FLEISCHER, P.B.PRICE, R.M.WALKER. Nuclear Track in Solids: Principles and Applications, Univ. of California Press, Berkely, 1975
23. G.R.PRICE, R.J.FERETTI, S.SCHWARTZ, ANAL.CHEM., 1953, 25, 322
24. J.C.VESELSKY, A.WOLFL, ANAL.CHIM.ACTA, 1976, 85, 135
25. G.A.WELFORD, R.BAIRD, HEALTH PHYS. 1963, 13, 1321-1324
26. A.R.BYRNE. L.BENEDIK, TALANTA, 1988, 35131, 161-166
27. E.I.HAMILTON, HEALTH PHYS. 1972, 22, 149-153
28. E.S.GLADNEY, H.L.ROOK, ANAL.CHEM., 1975, 47, 1554-1557
29. D.POPOVIC, Osnovi nuklearne tehnike, Naučna knjiga, Beograd, 1970
30. J.H.HAMILTON, J.C.MANTHURUTHIL, RADIOACTIVITY IN NUCLEAR SPECTROSCOPY, New York, 1972
31. A HANDBOOK OF RADIOACTIVITY MEASUREMENTS PROCEDURES, NCRP REPORT No 58, 1985
32. D.KUT, et al., INT.J.ENVIRON. ANAL. CHEM., 1985, 22(3-4), 161-8
33. H.A.DAS, J.RADIONAL. NUCL. CHEM., 1987, 115(1), 159-73
34. Y.JIN, DISS. ABSTR. INT. B. 1987, 47(12), 4875
35. L.MARINKOV, Osnovi nuklearne tehnike, PMF Novi Sad, 1976
36. D.R.MARIS, R.C.BLOCK, RADIATION EFFECTS, 1986, 93/1-4, 169-172
37. G.ZUKOVSKIJ, Praktikum po jadrenoj fizike, Moskva, 1975

38. R.J.TAYLER, The Origin of the Chemical Elements, London, 1972
39. I.BIKIT, et al., Zbornik radova XIV jug. simpozijum za zaštitu od zračenja, Novi Sad, 1987, 30-33
40. J.J.FIALKOV, Primenenie izotopov v hemii i hemičeskoj promišlenosti, Kiev, 1975
41. LJ.BUDINSKI, Diplomski rad, PMF, Novi Sad, 1988
42. R.LA VERA, HEALTH PHYSICS, 1987, 53, 198
43. LJ.CONKIC, Studija o jedinstvenim kriterijumima za utvrđivanje zagadivača i zagadivanja vode, vazduha i zemljišta na područjima SAP Vojvodine, PMF Novi Sad, 1989
44. S.K.SAHA and S.M.SAHAKUNDU, J.PMYS.G.: NUCL. PART.PHYS. 1989, 15, 73-77
45. D.VESIC, I.V.ANICIN, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 276, 1989, 216, 222
46. S.AVDIC, M.PESIC, P.MARINKOVIC, Determination of Gamma - Ray Line Intensities for Natural Uranium Fuel at the RB Reactor, Int. Symposium, Dubrovnik 1989
47. N.G.SIROMJATNIKOV, Stabilni izotopi i radioelementi kak indikatori rudoobrazovania, Alma-Ata, 1978
48. GRUPA AUTORA, Table of Isotopes, Laurence Berkeley Laboratory, Johan Willey and Sons, Inc., 1978
49. S.BOROJEVIC, Metodologija eksperimentalnog naučnog rada, Novi Sad 1978
50. G.S.Linsley, I.R.Simmonds, Uptake of Radium -226 by Plants at Inactive Uranium Mill Sites in the Southwestern USA, Int. Simposium of Enviromental Migration of Long-Lived Radionuclides, Vienna 1982