



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za fiziku



Ivana Stojković

Optimizacija tečnog scintilacionog
spektrometra za ispitivanje alfa i beta
emitera u vodama

- Doktorska disertacija -

Mentor
Prof. dr Nataša Todorović

Novi Sad, 2015.

Zahvaljujem se svojoj mentorki, prof. dr Nataši Todorović, na usmeravanju, mnogim idejama, savetima i svesrdnoj pomoći tokom mojih doktorskih studija i izrade teze, od koje sam naučila kako biti posvećen, istrajan, inovativan ali i efikasan u naučno-istraživačkom radu.

Profesorki Kozmidis Luburić dr Uraniji, čiji sam asistent na Fakultetu tehničkih nauka, zahvaljujem na velikoj podršci i pomoći koju mi je pružila svojim savetima i iskustvom u radu.

Zahvaljujem se dr Ines Krajcar Bronić na izdvojenom vremenu radi pregledanja disertacije i brojnim konstruktivnim sugestijama i korisnim savetima koji su doprineli stručnosti i kvalitetu ovog rada.

Zahvalna sam doc. dr Jovani Nikolov na kvalitetnoj naučnoj saradnji, savetima i interesovanju tokom izrade disertacije.

Hvala kolegici Branislavi Tenjović na korisnim diskusijama u vezi hemijske kompozicije uzoraka i pomoći oko njihove pripreme.

Svim dragim kolegama sa Katedre za fiziku Departmana za opšte discipline u tehnici Fakulteta tehničkih nauka čiji sam deo, hvala na kolegijalnosti i kvalitetnoj saradnji u radu.

Hvala svim zaposlenima na Katedri za nuklearnu fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta na saradnji i pomoći.

Mojoj porodici, posebno majci Zorici i suprugu Danijelu, zahvalna sam za podršku, razumevanje i ljubav koju su mi uvek pružali.

Novi Sad, 01.09.2015.

Ivana Stojković

Aktuelni projekat u okviru kojeg su rađene eksperimentalne analize je “Biosensing tehnologije i globalni sistem za kontinuirano istraživanje i integrisano upravljanje ekosistemima” (III43002), podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Lista publikacija proisteklih iz disertacije

1. **Stojković I.**, Tenjović B., Nikolov J., Todorović N. (2015) Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC, *Journal of Environmental Radioactivity* 144: 41-46, **M21**
2. **Stojković I.**, Tenjović B., Nikolov J., Vesković M., Mrđa D., Todorović N. (2015) Improvement of measuring methods and instrumentation concerning ^{222}Rn determination in drinking waters – RAD7 and LSC technique comparison, *Applied Radiation and Isotopes* 98:117–124, **M21**
3. Todorović N., **Jakonić I.**, Nikolov J., Hansman J., Vesković M. (2014) Establishment of a method for ^{222}Rn determination in water by low-level liquid scintillation counter, *Radiation Protection and Dosimetry*, 162(1-2): 110-114, **M22**
4. **Jakonić I.**, Nikolov J., Todorović N., Tenjović B., Vesković M. (2014) Study on quench effects in liquid scintillation counting during tritium measurements, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 302: 253-259, **M21**
5. **Jakonić I.**, Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Tenjović B., Vesković M. (2014) Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples, *Radiation Physics and Chemistry* 98:69-76, **M21**
6. Todorović N, Nikolov J., Petrović Pantić T., Kovačević J., **Stojković I.**, Krmar M. (2015) Radon in Water - Hydrogeology and Health Implication (Eds: Audrey M. Stacks), ISBN: 978-1-63463-742-8, **M13**
7. **Stojković I.**, Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Borković D., Barešić J., Sironić A. (2015) Optimization of ^{90}Sr screening method in waters via Cherenkov radiation, *HDZZ Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja* (eds. Petrincec B., Bituh T., Milić M., Kopjar N.), p. 372-377, ISSN 1849–5060, Zagreb 2015, **M33**
8. Todorović N., **Stojković I.**, Nikolov J., Tenjović B. (2015) ^{222}Rn determination in drinking waters - RAD7 and LSC technique comparison, *HDZZ Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja* (eds. Petrincec B., Bituh T., Milić M., Kopjar N.), p. 378-383, ISSN 1849–5060, Zagreb 2015, **M33**
9. **Jakonić I.**, Nikolov J., Todorović N., Tenjović B., Bikit I. (2014) Quench effects in tritium measurements by liquid scintillation counting, *The 2nd International Conference on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research (RAD 2014)*, RAD2014 Book of Abstracts, p. 251, Niš, Serbia, May 27-30, 2014, **M34**
10. **Jakonić I.**, Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Tenjović B., Vesković M. (2014) Rapid method for tritium measurements with liquid scintillation counting on Quantulus 1220, *The 2nd International Conference on Radiation and Dosimetry in Various Fields of Research (RAD 2014)*, RAD2014 Book of Abstracts, p. 212, Niš, Serbia, May 27-30, 2014, **M34**
11. Nikolov J., Todorović N., **Jakonić I.**, Bikit I., Vesković M. (2014) Determination of ^{222}Rn in water by low-level liquid scintillation counter, *The 2nd East European Radon Symposium (SEERAS)*, RN SEERAS Book of Abstracts, p. 97, Niš, Serbia, May 27-30, 2014, **M34**

Sadržaj

UVOD	1
1 MONITORING RADIONUKLIDA U HIDROSFERI I U PIJAĆIM VODAMA	5
1.1 RADIOAKTIVNOST U ŽIVOTNOJ SREDINI I HIDROSFERI	5
1.2 MONITORING RADIOAKTIVNOSTI U VODAMA	9
2 TEHNIKE TEČNE SCINTILACIONE SPEKTROSKOPIJE	14
2.1 KARAKTERISTIKE SCINTILATORA.....	14
2.2 O SCINTILACIONOM PROCESU U ORGANSKIM SCINTILATORIMA.....	19
2.3 KOMPONENTE LSC KOKTELA	23
2.3.1 Rastvarači.....	24
2.3.2 Scintilatori.....	25
2.3.3 Površinski molekuli.....	28
2.3.4 Kompletan LSC koktel	28
2.4 FOTOMULTIPLIKATORI	30
2.5 PROCESI KOJI OMETAJU LSC DETEKCIJU	31
2.5.1 Pozadinsko zračenje	31
2.5.2 Prigušenje u scintilacionim brojačima.....	31
2.5.2.1 Metode korekcija prigušenja u LSC merenjima.....	33
2.5.2.2 Korekcija u slučaju kombinacije obojenog i hemijskog prigušenja.....	39
2.5.3 Smeša radionuklida u jednom uzorku.....	40
2.5.4 Luminescencija.....	41
2.5.5 Statički efekat	42
2.5.6 Efekat zidova.....	42
2.6 STATISTIKA BROJANJA.....	43
2.6.1 Statističko zaključivanje	43
2.6.2 Detekcioni limiti.....	44
2.6.3 Vreme brojanja.....	46
2.7 OPTIMIZACIJA LSC MERENJA.....	47
2.8 QUANTULUS 1220™	49
2.8.1 Detektorska zaštita	50
2.8.2 Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA).....	52
2.8.3 Analiza impulsa na Quantulus-u.....	54
2.8.3.1 Analiza oblika impulsa (PSA).....	55
2.8.3.2 Poređenje amplituda impulsa (PAC).....	58
2.8.4 Automatska stabilizacija kontinualnog spektra ACSS.....	59
2.8.5 Redukcija elektronskog šuma.....	60
2.8.6 Korekcija prigušenja na Quantulus-u.....	61
3 ODREĐIVANJE UKUPNE ALFA/BETA AKTIVNOSTI U VODAMA – REZULTATI I DISKUSIJA	62
3.1 STANDARDNA METODA ODREĐIVANJA UKUPNE A/B AKTIVNOSTI U VODAMA.....	62
3.1.1 Kalibracija sistema	63
3.1.2 Postupak računanja ukupnih α/β aktivnosti	70
3.2 PODEŠAVANJA PSA PARAMETRA	74
3.2.1 Uticaj prigušenja na analizu oblika impulsa.....	78
3.3 METODE KOREKCIJE NA OBOJENO PRIGUŠENJE.....	84
3.4 REZULTATI MERENJA UKUPNIH A/B AKTIVNOSTI NA TERITORIJI VOJVODINE.....	96
3.5 REZULTATI INTERLABORATORIJSKIH POREĐENJA.....	98

3.6	MOGUĆNOSTI ANALIZE POJEDINIH RADIONUKLIDA SNIMANJEM A/B SPEKTARA.....	98
4	ODREĐIVANJE SADRŽAJA TRICIJUMA U VODI	100
4.1	TRICIJUM U ŽIVOTNOJ SREDINI	100
4.1.1	<i>Fizičko-hemijske osobine</i>	<i>100</i>
4.1.2	<i>Izvori tricijuma.....</i>	<i>103</i>
4.1.2.1	Distribucija prirodnog tricijuma na Zemlji.....	104
4.1.2.2	Produkcija tricijuma u reaktorima i testovima nuklearnog oružja.....	105
4.1.3	<i>Fizički transport tricijuma u životnoj sredini</i>	<i>106</i>
4.2	PREGLED PROCEDURA ZA OBOGAĆENJE TRICIJUMOM	110
4.2.1	<i>Destilacija</i>	<i>111</i>
4.2.2	<i>Elektroliza.....</i>	<i>112</i>
4.3	PRIMENJENE METODE MERENJA TRICIJUMA. REZULTATI I DISKUSIJA.....	114
4.3.1	<i>ASTM D 4107-08 metoda.....</i>	<i>115</i>
4.3.1.1	Optimizacija metode.....	117
4.3.1.2	Rezultati interkomparacije	119
4.3.1.3	Monitoring ³ H aktivnosti u Dunavu i Savi.....	119
4.3.2	<i>Razvoj direktne metode.....</i>	<i>120</i>
4.3.2.1	Optimizacija sistema i mernih parametara	121
4.3.2.1	Rezultati interkomparacije	130
4.3.3	<i>Uticaj prigušenja na efikasnost ³H detekcije. Korekcije.....</i>	<i>131</i>
4.4	MERENJE NIVOVA TRICIJUMA U HIDROLOGIJI	137
5	MERENJE KONCENTRACIJE AKTIVNOSTI ²²²Rn U VODI.....	140
5.1	PRISUSTVO RADONA ²²² Rn U ŽIVOTNOJ SREDINI	140
5.1.1	<i>Poreklo i osobine izotopa ²²²Rn.....</i>	<i>140</i>
5.1.2	<i>Zdravstveni aspekt izloženosti stanovništva radonu u vodi. Procene radijacionog rizika</i>	<i>141</i>
5.2	GEOLOŠKI I HIDROGEOLOŠKI ASPEKT ANALIZE SADRŽAJA RADONA U VODI.....	143
5.2.1	<i>Radon u termalnim banjama.....</i>	<i>144</i>
5.3	METODE MERENJA RADONA U VODI.....	146
5.3.1	<i>LSC metoda.....</i>	<i>146</i>
5.3.2	<i>Alfa spektrometar RAD7.....</i>	<i>149</i>
5.4	REZULTATI I DISKUSIJA	151
5.4.1	<i>Optimizacija metode.....</i>	<i>151</i>
5.4.2	<i>Uticaj PSA parametra.....</i>	<i>157</i>
5.4.3	<i>Merenja koncentracije aktivnosti radona u Novom Sadu i na Fruškoj Gori. Evaluacija LSC metode.....</i>	<i>164</i>
6	ODREĐIVANJE SADRŽAJA STRONCIJUMA ⁹⁰Sr U VODI	170
6.1	STRONCIJUM (⁹⁰ Sr) U ŽIVOTNOJ SREDINI.....	170
6.2	ČERENKOVLJEVO ZRAČENJE	171
6.2.1	<i>Detekcija Čerenkovljevog zračenja u tečnom scintilacionom brojaču.....</i>	<i>174</i>
6.3	REZULTATI I DISKUSIJA	178
6.3.1	<i>Optimizacija metode.....</i>	<i>178</i>
6.3.2	<i>Rezultati interkomparacije.....</i>	<i>183</i>
6.3.3	<i>Korekcija obojenog prigušenja</i>	<i>185</i>
	ZAKLJUČNA RAZMATRANJA I PRAVCI DALJIH ISTRAŽIVANJA	190
	LITERATURA	193
	KRATKA BIOGRAFIJA	206

Uvod

Tečna scintilaciona spektroskopija (*Liquid Scintillation Counting* - LSC), odnosno *Liquid Scintillation Analysis* (LSA) postala je veoma popularna tehnika detekcije i kvantitativne analize radionuklida ranih 50-tih godina prošlog veka, posebno u biološkim laboratorijama i u uopšte uzevši, naukama koje uključuju zaštitu i unapređenje životne sredine (primenjuje se u monitoringu niskih radioaktivnosti u čovekovom okruženju, merenjima visokih aktivnosti u istraživanjima, dozimetriji i primeni radioizotopa, kao i u kontroli radioaktivnosti u nuklearnoj industriji).

LSA tehnike kvantifikacije radioaktivnosti baziraju se na pojavi fluorescentne emisije u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji mehanizmom rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula koji emituju fluorescentnu svetlost. Fluorescentnu svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, moguće je konvertovati fotomultiplikatorskim cevima u električne impulse.

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

Razvoj i optimizacija brzih *screening* LSC analiza voda u Laboratoriji na PMF-u, predstavljenih u ovoj disertaciji, značajno su unapredili metode koje se primenjuju tokom rutinskog monitoringa pijaćih, površinskih i podzemnih voda. Sve metode su pouzdane i verifikovane, a karakteriše ih to da su jednostavne i brze, te se mogu primeniti u akcidentalnim situacijama kada je potrebno brzo i efikasno analizirati veliki broj uzoraka kako bi se utvrdio nivo potencijalne kontaminacije i ukazalo na to da li postoji potreba za dodatnim γ -spektroskopskim analizama.

U prvom poglavlju dat je pregled prirodnih i antropogenih radionuklida kojima je izloženo stanovništvo. Ukratko je razmatrana migracija radionuklida u ekosistemima sa posebnim akcentom na relevantne parametre koji diktiraju njihovu distribuciju u hidrosferi. Objasnjena je potreba za monitoringom voda u životnoj sredini, sa kraćom diskusijom o merenju radionuklida od interesa u pijaćim, površinskim i podzemnim vodama. Dat je pregled zakonskih regulativa i pravilnika o graničnim koncentracijama radionuklida u vodi za piće.

Drugo poglavlje opisuje tehnike tečne scintilacione spektroskopije. Opisan je proces scintilacionih emisija pri interakciji sa jonizujućim zračenjem i princip detekcije u tečnim scintilacionim brojačima. Predstavljene su osobine komponenti scintilacionog koktela koji se koriste u pripremi laboratorijskih uzoraka za merenje. Zatim su razmatrani procesi koji ometaju detekciju u LSC uređajima, kao i metode kojima se oni mogu smanjiti, korigovati ili potpuno eliminisati. Objasnjeni su principi niskofonskog brojanja kod LS brojača novijih generacija u kojima je značajno redukovano nivo pozadinskog zračenja. Naročita pažnja je posvećena elementarnom problemu tokom LSC detekcije, odnosno fenomenima hemijskog i obojenog prigušenja u uzorcima, kao i raznim metodama njihove kvantifikacije i korekcije. Objasnjeni

su fenomeni fotoluminescencije i hemiluminescencije i laboratorijska praksa kojom se njihove interferencije mogu pratiti i eliminisati. Ukratko je razmatrana statistika brojanja tečnih scintilacionih brojača i uveden je pojam minimalne detektibilne aktivnosti (MDA). Zatim su predstavljeni uopšteni postupci optimizacije sistema i relevantni parametri prilikom merenja. Posebna pažnja je posvećena opisu detektorskog sistema Quantulus 1220TM na kom su izvršena sva merenja predstavljena u disertaciji. Opisan je princip detektorske zaštite, prednosti tehnologije dva dualno programabilna višekanalna analizatora, zatim osnova rada kola za diskriminaciju generisanih alfa/beta spektara i kola za poređenje amplituda impulsa.

U trećem poglavlju je predstavljena metoda merenja ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama: postupak kalibracije sistema, pripreme uzoraka, i kvantitativno određivanje aktivnosti alfa i beta emitera prisutnih u merenom uzorku. Predstavljeni su eksperimenti koji su jedan od originalanih doprinosa disertacije, a u kojima je ispitana zavisnost optimalne vrednosti diskriminatora (PSA parametra) od relevantnih parametara: izbora kalibracionog radionuklida i njegove energije i aktivnosti, izbora viala i scintilacionog koktela, kao i tipa i nivoa prigušenja prisutnog u merenom uzorku. Ovi rezultati publikovani su u radu kategorije M21: Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Todorović N. (2015) *Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC*, Journal of Environmental Radioactivity 144: 41-46, S obzirom da je problem obojenog prigušenja prisutan u nezanemarljivom broju ekoloških uzoraka i voda za piće, u poglavlju je takođe predstavljen metod korekcije na obojeno prigušenje i njegova evaluacija, što takođe predstavlja originalan doprinos. Prikazani su rezultati validacije optimizovane metode, odnosno rezultati merenja uzoraka u okviru IAEA interkomparacije (Međunarodne agencije za atomsku energiju) koji su ocenjeni sa A (*Acceptable*) - prihvaćeni kao tačni i precizni, kao i neki rezultati merenja uzoraka na teritoriji Vojvodine u okviru rutinskog monitoringa u laboratoriji. Na kraju poglavlja je diskutovana primena i značaj metode snimanja ukupnih alfa/beta spektara u kvalitativnoj analizi pojedinačnih radionuklida prisutnih u ispitivanim uzorcima.

Četvrto poglavlje je posvećeno merenju sadržaja tricijuma u vodama. S obzirom da se tricijum kontinuirano generiše u prirodi, kao i u nuklearnoj industriji, dat je detaljniji pregled osobina ovog radioizotopa i procesa njegove distribucije i fizičkog transporta na Zemlji. Opisane su najčešće procedure pripreme uzoraka i metode merenja ³H u vodama (metoda elektrolitičkog obogaćenja, metoda destilacije i direktna metoda). Originalan doprinos disertacije u ovom segmentu je razvoj brze direktne metode za određivanje ³H: optimizacija sistema je obuhvatila izbor merne konfiguracije sistema, viala i scintilacionog koktela, optimalnog zapreminskog odnosa uzorak/koktel, vremena merenja i postignute granice detekcije, kao i metoda korekcija prigušenja. Rezultati su publikovani u dva rada kategorije M21: Jakonić I., Nikolov J., Todorović N., Tenjović B., Vesković M. (2014) *Study on quench effects in liquid scintillation counting during tritium measurements*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 302: 253-259; Jakonić I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Tenjović B., Vesković M. (2014) *Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples*, Radiation Physics and Chemistry 98:69-76. Dati su rezultati interkomparacija sa laboratorijama na Institutu Ruđer Bošković (IRB) u Zagrebu, koji predstavljaju potvrdu valjanosti i preciznosti metode. Diskutovane su primene kontinuiranog praćenja nivoa ³H ne samo u okviru monitoringa okolnih voda nuklearnih postrojenja, već i u hidrogeološkim i hidrološkim studijama.

Merenje koncentracije aktivnosti radona ²²²Rn u vodi opisano je u petom poglavlju. S obzirom na velike radijacione rizike usled izlaganja stanovništva radonu, razmotrene su efektivne doze prilikom ingestije i inhalacije vode sa povećanom koncentracijom ²²²Rn. Takođe je ukratko razmotren suštinski geološki i hidrogeološki uticaj na nivo radona u

podzemnim vodama. Detaljno je opisana LSC metoda predložena od strane U.S. Environmental Protection Agency (EPA) koja je modifikovana i optimizovana u laboratoriji na PMF-u. Pored ispitivanja uticaja viala, koktela, optimalnog zapreminskog odnosa uzorak/koktel i nivoa prigušenja na validnost rezultata merenja, posebno je istražen uticaj postavke PSA parametra na kalibraciju sistema i merenja uzoraka. Originalan doprinos je zaključak je da prilikom kalibracije sistema za određivanje ^{222}Rn na tečnom scintilacionom spektrometru nije potrebno pratiti promenu vrednosti PSA u funkciji od efikasnosti detekcije (odnosno od *CF calibration factor*-a), već je potrebno samo fiksirati PSA nivo u toku kalibracije i merenja uzoraka. Takođe je pokazano da su dobijene dve kalibracione *CF*(PSA) krive, koje su mnogo adekvatnije od jedne univerzalne *CF*(PSA) krive, što stoji u standardnoj EPA metodi. Takođe je opisano merenje radona u vodi RAD7 alfa spektrometrom, koje je uporedo izvršeno sa LSC merenjima na uzorcima sakupljenim sa javnih česmi u Novom Sadu i Fruškoj Gori i poslužilo je evaluaciji i validaciji LSC metode. Razvoj i optimizacija metode merenja ^{222}Rn u vodi LSC tehnikama objavljeni su u dva rada, kategorija M22 i M21: Todorović N., Jakonić I., Nikolov J., Hansman J., Vesković M. (2014) *Establishment of a method for ^{222}Rn determination in water by low-level liquid scintillation counter*, Radiation Protection and Dosimetry, 162(1-2): 110-114; Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Vesković M., Mrđa D., Todorović N. (2015) *Improvement of measuring methods and instrumentation concerning ^{222}Rn determination in drinking waters – RAD7 and LSC technique comparison*, Applied Radiation and Isotopes 98:117–124, respektivno, i u jednom poglavlju u monografiji međunarodnog značaja (M13): Todorović N., Nikolov J., Petrović Pantić T., Kovačević J., Stojković I., Krmar M. (2015) *Radon in Water - Hydrogeology and Health Implication* (Eds: Audrey M. Stacks), ISBN: 978-1-63463-742-8.

Brza *screening* metoda određivanja sadržaja ^{90}Sr koji je u ravnoteži sa svojim kratkoživećim potomkom ^{90}Y u vodama predstavljena je u šestom poglavlju. Kako je ovaj radioizotop antropogenog porekla, tehnike njegove detekcije veoma su popularne u monitoringu nuklearne industrije, što je diskutovano u uvodnom delu. Detekcija $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ se zasniva na detekciji Čerenkovljevog zračenja u vodi fotomultiplikatorskim sistemom u LS brojaču Quantulus 1220TM. Objasnjene su karakteristike Čerenkovljevog zračenja i jednostavna metoda detekcije koja ne podrazumeva nikakvu hemijsku pripremu uzoraka. Zbog toga je jednostavna, jeftina i relativno pouzdana ukoliko u uzorku nije prisutan izotop ^{89}Sr . Metoda je brza, i stoga pogodna za određivanje ^{90}Sr pri radijacionim akcidentima, kada je potrebno dobiti validan rezultat za kratko vreme. Prikazani su rezultati eksperimenata kalibracije sistema, uticaja mernih viala i vremena merenja na granicu detekcije, koji su prezentovani i na međunarodnoj konferenciji (kategorija M33): Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Borković D., Barešić J., Sironić A. (2015) *Optimization of ^{90}Sr screening method in waters via Cherenkov radiation*, HDZZ Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja (eds. Petrinc B., Bituh T., Milić M., Kopjar N.), p. 372-377, ISSN 1849–5060, Zagreb 2015. Validacija metode izvršena je učešćem na međunarodnoj interkomparaciji u organizaciji IAEA, na kojoj su dobijeni prihvatljivi rezultati za određivanje ^{90}Sr u vodama, a u disertaciji je prikazano i nekoliko eksperimenata urađanih u laboratoriji na PMF-u u svrhu evaluacije metode. Posebno je razmotren problem obojenog prigušenja i predstavljen je metod korekcije, kao i domet njegove primene u jako prigušenim uzorcima, što predstavlja još jedan od originalnih doprinosa disertacije.

Na kraju rada su sumirani zaključci svih predstavljenih metoda merenja i dat je pregled korišćene literature.

Rezultati merenja koncentracija aktivnosti voda predstavljeni u disertaciji dobijeni su u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja,

Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, na Departmanu za fiziku, Katedri za nuklearnu fiziku.

Srbija u radijusu od 500 km ima 15 nuklearnih elektrana. Laboratorija na PMF-u vrši kontinuirani monitoring reka Save (na kojoj operiše nuklearna elektrana Krško u Sloveniji) i Dunava (na kojoj u najbližem okruženju operiše nuklearna elektrana Paks u Mađarskoj). Na obalama obeju reka se nalaze gradovi koji se snabdevaju pijaćom vodom iz bunara koji su blizu glavnog toka reka, pa se kontinuirani monitoring reka koje su u blizini postrojenja vrši u svim okolnim državama. Validacija rezultata i usklađivanje mernih tehnika u okviru monitoringa životne sredine, kao i unapređenje i inovacija metoda merenja, sprovodi se kroz organizovane međunarodne interkomparacije. Zbog toga su u okviru dobijenih rezultata svih primenjenih i optimizovanih metoda predstavljenih u disertaciji dati i rezultati dobijeni pri interkomparativnim merenjima (u okviru međunarodnih interkomparacija u organizaciji IAEA i interkomparacija laboratorije PMF-a sa dve laboratorije Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu, Laboratorijom za merenje niskih radioaktivnosti i Laboratorijom za radioekologiju). Naučna saradnja među laboratorijama u susednim zemljama i međulaboratorijska poređenja unapređuju kvalitet i potvrđuju valjanost metoda, tako da se prilikom merenja uzoraka iz reka pri kontrolisanom otpuštanju radioaktivnih materija ili u akcidentalnim situacijama mogu dobiti uporedivi i usaglašeni podaci o nivou radioaktivnosti i procenama njegovog uticaja na životnu sredinu i stanovništvo.

1 Monitoring radionuklida u hidrosferi i u pijaćim vodama

1.1 Radioaktivnost u životnoj sredini i hidrosferi

Savremena istraživanja pokazuju da u normalnim uslovima prirodni izvori jonizujućih zračenja doprinose preko 70% ukupnoj godišnjoj efektivnoj dozi koju primi stanovništvo, pri čemu je 40% uslovljeno udisanjem prirodnog radioaktivnog gasa radona ^{222}Rn i njegovih potomaka [UNSCEAR, 2008]. Od prirodnih izvora zračenja 15% doprinosi dozi daju primordijalni radionuklidi, a 13% kosmičko zračenje. Značajan udeo u izlaganju stanovništva jonizujućem zračenju imaju još izvori zračenja u medicini (dijagnostika i terapija-preko 30%), a manje su značajni izvori u industriji i javnoj upotrebi (radioaktivni gromobrani, javljači požara itd.).

Potencijalni izvori kontaminacije životne sredine veštačkim radionuklidima nisu samo nuklearne elektrane, već i bolnice u kojima se proizvode radionuklidi u medicinske svrhe, rudnici urana, dekomisionirani nuklearni reaktori, kao i mesta odlaganja radioaktivnog otpada sa kojih bi radionuklidi mogli migrirati tokovima podzemnih voda, kroz vazduh ili zemljište.

Prirodna radioaktivnost u životnoj sredini. Prvobitnu prirodnu radioaktivnost čine nestabilna jezgra elemenata koji su bili prisutni prilikom formiranja planete Zemlje. Danas su od ovih elemenata u životnoj sredini prisutni jedino oni koji imaju period poluraspada $> 10^8$ godina. Radionuklidi koji se najčešće pojavljuju su ^{40}K , ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th , od kojih se poslednja tri mogu još uvek dobro detektovati u skoro svim stenama i uzorcima tla. Ovi elementi zajedno sa njihovim nestabilnim potomcima čine oko polovine prirodne radioaktivnosti kojoj su ljudi izloženi. Neki od prvobitnih radionuklida svojim raspadom formiraju nova radioaktivna jezgra, što se naziva sekundarnom prirodnom radioaktivnošću. Sekundarna generacija radionuklida takođe se može dalje raspadati čime se formiraju složni radioaktivni nizovi (^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th) koji se završavaju sa nekim od stabilnih izotopa olova. Sekundarni radionuklidi sa dugim vremenom poluraspada su ^{234}U , ^{230}Th , ^{231}Pa i ^{226}Ra . Svi ostali radionuklidi su kratkoživeći. Za izloženost ljudi zračenju najznačajniji su ^{222}Rn iz niza ^{238}U i ^{220}Rn iz niza ^{232}Th zajedno sa njihovim radioaktivnim potomcima, koji prodiru difuzijom kroz tlo i građevinske materijale u stambene objekte.

Pored radionuklida koji su bili prisutni prilikom formiranja Zemlje i onih koji su nastali njihovim raspadom, u prirodi se radionuklidi kontinualno generišu i određenim nuklearnim procesima: uticajem kosmičkog zračenja i u procesu fisije. Kosmičko zračenje kreira radionuklide u stratosferi i u gornjim slojevima troposfere u interakcijama protona, neutrona, α -čestica, piona, mezona i drugih čestica sa kiseonikom, argonom ili azotom u atmosferi, tabela 1.1. Izloženost ljudi prirodno generisanoj radioaktivnosti dominantno potiče od ^3H , ^{14}C , ^7Be i ^{22}Na , i zbog toga je praćenje aktivnosti ovih izotopa uvek aktuelno. ^3H se prirodnim putem dominantno formira u interakciji neutrona produkovanih kosmičkim zračenjem sa azotom, $^{14}\text{N}(n,^3\text{H})^{12}\text{C}$ (ukoliko je energija neutrona veća od 4,4 MeV), ili u reakciji $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$. ^{14}C se formira u reakciji (n,p) sa azotom iz vazduha. Pre prve probe nuklearne eksplozije, prirodna koncentracija tricijuma iznosila je 200 - 900 Bq m^{-3} u površinskim vodama, a oko 100 Bq m^{-3} u morima. Globalne količine izotopa ^3H i ^{14}C odgovaraju prirodnoj ravnotežnoj radioaktivnosti od 1,3 EBq i 8,5 EBq, respektivno. Distribucija kosmogenih radionuklida u životnoj sredini je prikazana u tabeli 1.2.

Tabela 1.1. Prirodni radionuklidi generisani kosmičkom zračenjem [Tykva and Berg, 2004]

Radionuklid	Vreme poluraspada	Radionuklid	Vreme poluraspada
³ H	12,3 g	³² P	14,3 d
⁷ Be	53,3 d	³³ P	25,3 d
¹⁰ Be	1,6·10 ⁶ g	³⁵ S	87,5 d
¹⁴ C	5730 g	³⁸ S	2,8 h
²² Na	2,6 g	^{34m} Cl	32 min
²⁴ Na	15 h	³⁶ Cl	3·10 ⁵ g
²⁸ Mg	20,9 h	³⁸ Cl	37,2 min
²⁶ Al	7,4 ·10 ⁵ g	³⁹ Cl	55,6 min
³¹ Si	2,6 h	³⁹ Ar	269 g
³² Si	172 g	⁸¹ Kr	2,3·10 ⁵ g
¹²⁹ I	1,6·10 ⁷ g	⁸⁵ Kr	10,7 g

Tabela 1.2. Distribucija kosmogenih radionuklida u različitim slojevima [Tykva and Berg, 2004]

	Distribucija [%]			
	¹⁴ C	³ H	⁷ Be	²² Na
Stratosfera	0,3	6,8	60	25
Troposfera	1,6	0,4	11	1,7
Površina zemlje	4	27	8	21
Površina okeana	2,2	35	20	44
Dublji slojevi okeana	92	30	0,2	8
Okeanski sedimenti	0,4	-	-	-
Ukupno [Bq]	8,5·10 ¹⁸	1,3·10 ¹⁸	3,7·10 ¹⁶	4·10 ¹⁴

Veštački stvoreni radionuklidi. Razvoj nuklearne tehnologije doveo je do veštačkog generisanja različitih radionuklida i to: u akceleratorima čestica, upotrebom nuklearnog oružja i u nuklearnim reaktorima.

Posebno se akceleratori, u formi ciklotrona, koriste u medicini za proizvodnju uglavnom kratkoživećih radionuklida (za upotrebu nuklida u Pozitronskoj Emisionoj Tomografiji, tj. PET uređajima): ²⁰¹Tl, ¹²³I, ⁸¹Rb→^{81m}Kr, ⁶⁷Ga, ⁶⁸Ge→⁶⁸Ga, ¹⁸F, ¹¹C, ¹³N, ¹⁵O. Izotopi produkovani medicinskim akceleratorima sa stanovišta uticaja na životnu sredinu uglavnom imaju lokalni značaj.

Drugi izvor veštački generisanih radionuklida je upotreba nuklearnog oružja. Pored aktivacije uranijumske bombe u Hirošimi i plutonijumske bombe u Nagasakiju 1945, do 1980.

godine izvršeno je 423 nuklearnih proba u atmosferi, većinom u severnoj hemisferi i to pre 1963. godine, kad je potpisana konvencija o zabrani nuklearnih proba u atmosferi. Tako je velika količina radionuklida stvorenih fisijom i aktivacijom dospela u atmosferu, tabela 1.3. Procenjeno je da ukupna otpuštena fisiona energija iznosi 217 Mt (545 Mt TNT-ekvivalenta).

Tabela 1.3. Aktivnost nekih fisionih i aktivacionih radionuklida, uključujući transuranske elemente, koji su nastali nakon testiranja nuklearnog oružja [Tykva and Berg, 2004]

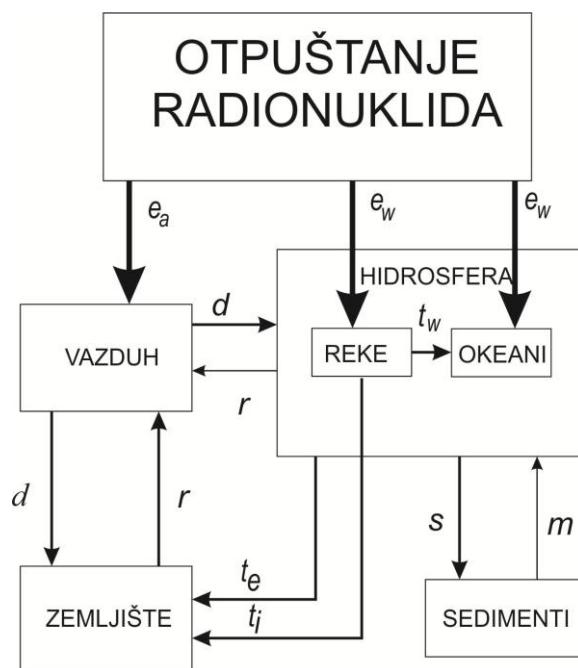
Produkti fisije			Produkti aktivacije		
Izotop	$T_{1/2}$	Aktivnost [Bq]	Izotop	$T_{1/2}$	Aktivnost [Bq]
⁸⁹ Sr	50,5 d	$9,1 \cdot 10^{19}$	³ H	12,3 g	$2,4 \cdot 10^{20}$
⁹⁰ Sr	28,6 g	$6,0 \cdot 10^{17}$	¹⁴ C	5730 g	$2,2 \cdot 10^{17}$
⁹⁵ Zr	64,0 d	$1,4 \cdot 10^{20}$	⁵⁴ Mn	312,3 d	$5,2 \cdot 10^{18}$
¹⁰³ Ru	39,3 d	$2,4 \cdot 10^{20}$	⁵⁵ Fe	2,7 g	$2,0 \cdot 10^{18}$
¹⁰⁶ Ru	373,4d	$1,2 \cdot 10^{19}$	²³⁸ Pu	87,7 g	$3,3 \cdot 10^{14}$
¹³¹ I	8,0 d	$6,5 \cdot 10^{20}$	²³⁹ Pu	24110 g	$6,5 \cdot 10^{15}$
¹³⁶ Cs	13,2 d	$7,0 \cdot 10^{18}$	²⁴⁰ Pu	6564 g	$4,3 \cdot 10^{15}$
¹³⁷ Cs	30,1 g	$0,9 \cdot 10^{18}$	²⁴¹ Pu	14,4 g	$1,4 \cdot 10^{17}$
¹⁴⁰ Ba	12,8 d	$7,3 \cdot 10^{20}$	²⁴² Pu	$3,7 \cdot 10^5$ g	$1,6 \cdot 10^{13}$
¹⁴¹ Ce	32,5 d	$2,5 \cdot 10^{20}$	^{242m} Am	141,0 g	$3,7 \cdot 10^{11}$
¹⁴⁴ Ce	284,9 d	$3,0 \cdot 10^{19}$	²⁴⁴ Cm	18,1 g	$2,6 \cdot 10^{11}$

Produkcija radionuklida u nuklearnim reaktorima potiče od dva različita fizička procesa, nuklearne fisije i aktivacije neutronima ili γ -kvantima. Većina produkata nuklearne fisije u reaktorima su kratkoživeći izotopi koji se brzo raspadaju do stabilnih potomaka, izuzev dugoživećih ⁹⁰Sr i ¹³⁷Cs. Koji će radionuklidi nastati zavisi od tipa reaktora, od vrste goriva koje se koristi itd. Radionuklidi u reaktorima nastaju i aktivacijom neutronima (zahvatom neutrona) i gama kvantima u samom gorivu, kao i u materijalima koji su moderatori neutrona ili čine konstrukciju reaktora, i njihov pregled za tipičan *Light Water Reactor* (LWR), 3.5 GW_{th}, dat je u tabeli 1.4.

Parametri koji utiču na širenje i radiološku relevantnost radionuklida zavise od sredine u kojoj je došlo do emisije - vazduh, voda, ili zemljište, zatim od tipa ekosistema, i vremena trajanja i ponavljanja emisije. Na slici 1.1 prikazano je da otpuštanje radionuklida u vazduh (e_a) ili vodu (e_w) pokreće kompleksni obrazac njihove migracije kroz biosferu. Oslobođanje u vazduh dovodi do depozicije radionuklida na zemljištu, vegetaciji i vodenim površinama. Transport kroz hidrosferu dovodi do kontaminacije reka, jezera i mora, često daleko od mesta na kom su radionuklidi oslobođeni. Iz zemljišta i voda radionuklidi dospevaju u vazduh resuspenzijom (r), npr. preko vetra ili isparavanja. Erozija zemljišta (t_e) transportuje radionuklide iz zemljišta u reke, jezera i okeane, ili, reverzibilno - poplave i veštačka irigacija (t_i) ih ponovo dovode u zemljište ili površinu vegetacije. Iz vodene sredine se oslobođeni radionuklidi depozituju u sedimentima (s), odakle ponovo mogu biti remobilizovani (m), npr. transportovani pri oćicanju površinskih voda.

Tabela 1.4. Neki od produkata aktivacije u LWR nuklearnim reaktorima [Tykva and Berg, 2004]

Izotop	$T_{1/2}$	Aktivnost [Bq]	Izotop	$T_{1/2}$	Aktivnost [Bq]
^3H	12,3 g	$7,4 \cdot 10^{14}$	^{95}Zr	64,0 d	$5,2 \cdot 10^{18}$
^{14}C	5730 g	$3,7 \cdot 10^{11}$	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249,8 d	-
^{51}Cr	27,7 d	$3,7 \cdot 10^{17}$	^{124}Sb	60,2 d	-
^{54}Mn	312,3 d	-	^{238}Pu	87,7 g	$5,5 \cdot 10^{15}$
^{58}Co	70,9 d	$7,4 \cdot 10^{16}$	^{239}Pu	$2,4 \cdot 10^4$ g	$7,4 \cdot 10^{11}$
^{60}Co	5,3 g	$7,4 \cdot 10^{16}$	^{240}Pu	$6,6 \cdot 10^3$ g	-
^{55}Fe	2,7 d	$9,3 \cdot 10^{16}$	^{241}Pu	14,4 g	$3,0 \cdot 10^{17}$
^{59}Fe	44,5 d	-	^{239}Np	2,4 d	-
^{65}Zn	244,3 d	-	^{241}Am	$4,3 \cdot 10^2$ g	$1,1 \cdot 10^{14}$
^{95}Nb	35,0 d	-	^{242}Cm	$1,6 \cdot 10^2$ d	$7,4 \cdot 10^{16}$
			^{244}Cm	18,1 g	$5,5 \cdot 10^{15}$

**Slika 1.1.** Oslobođanje radionuklida u vazduh ili hidrosferu i njihove glavne putanje kroz različite ekološke sisteme: d - depozicija, e_a - emisija u vazduh, e_w - emisija u vodeno okruženje (jezero, reku, okean), m - mobilizacija iz sedimenata, r - resuspenzija putem vetra ili isparavanja, s - skladištenje u sedimente, t_e - transport erozijom, t_i - transport veštačkim navodnjavanjem (irigacijom) ili poplavama, t_w - transport vodom [Tykva and Berg, 2004]

Monitoring radionuklida od interesa koji se rutinski sprovodi u životnoj sredini radi kontrole nivoa radioaktivnosti i sprovođenja mera zaštite stanovništva od zračenja predstavljen je u tabeli 1.5.

Tabela 1.5. Monitoring radionuklida od interesa u životnoj sredini [Thomson, J. et al, 1996]

Radionuklid	Prisustvo u životnoj sredini
^3H	Mleko, usevi, padavine, podzemna voda
^{14}C	Mleko, usevi, životinje, morska voda
^{35}S	Mleko, usevi, životinje, zemljište/sedimenti
^{90}Sr	Mleko, usevi, životinje, zemljište/sedimenti
$^{134,137}\text{Cs}$	Mleko, usevi, životinje, zemljište/sedimenti
^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Pu , ^{241}Am	Mleko, usevi, životinje, zemljište/sedimenti

1.2 Monitoring radioaktivnosti u vodama

Kroz monitoring prati se nivo radioaktivnosti u životnoj sredini, koja je posledica globalnog i lokalnog zagađenja nastalog upotrebom izvora jonizujućeg zračenja, te prisustva prirodne radioaktivnosti i povećane prirodne radioaktivnosti nastale u tehničko-tehnološkim procesima. Monitoring radioaktivnosti obuhvata merenja promena koncentracije radionuklida u životnoj sredini i spoljašnjeg zračenja koji značajno doprinose dozi, radi procene nivoa i kontrole izlaganja stanovništva jonizujućim zračenjima.

Radioaktivnost u pijaćim vodama može biti antropogenog porekla (ispuštanjem radioaktivnog otpada ili kao posledica nuklearnih testova) ili prirodna (nastaje rastvaranjem gasova i minerala i uključuje izotope urana, torijuma i njihove potomke ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po) [Montaña et al, 2013]. Tehnike niskofonske tačne scintilacione spektroskopije imaju posebnu prednost u simultanom merenju alfa i beta emitera sa efikasnošću blizu 100% [Sánchez-Cabeza et al, 1993]. U opštem slučaju, s aspekta procene radijacionog rizika i uticaja prirodne radioaktivnosti na zdravlje ljudi, merenje ukupne alfa aktivnosti je od većeg značaja u odnosu na ukupnu beta aktivnost u prirodnim vodama [Montaña et al, 2013].

Monitoring voda sprovodi se u cilju merenja sadržaja prirodnih radionuklida - radijumovih izotopa ^{226}Ra i ^{228}Ra , ^{222}Rn i njegovih kratkoživećih potomaka, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{40}K i uranijumovih izotopa (torijum nije rastvorljiv u vodi), kao i detekcije antropogenih radionuklida, dominantno ^{90}Sr i ^{137}Cs [L'Annunziata, 2012; Janković et al, 2012], radi procene doza i eventualnih rizika po zdravlje stanovništva.

Problemi koji se javljaju pri uzorkovanju i pripremi uzoraka voda sledeći: uzorci su dvofazni (voda sadrži nerastvorljivi materijal), nepredvidivo ponašanje supstanci prisutnih u vrlo malim koncentracijama, variranje hemijske kompozicije prirodnih voda. Kako su količine obično prisutnih radioaktivnih elemenata reda veličine $< \mu\text{g}$, veće količine njihovih jona se možda neće isto ponašati, ili će se izgubiti adsorpcijom na površini suspendovanih čestica ili na površini kontejnera za uzorkovanje. Na primer, jon cezijuma može biti izgubljen u reakciji izmene sa kalijumom u staklu suda. Radionuklidi niskih aktivnosti ponekad se ponašaju kao koloidi. Da bi se redukovala verovatnoća gubitka radionuklida na zidovima suda, uzorcima se obično dodaje kiselina - kako su većina voda u životnoj sredini neutralne, adekvatno je

dodavanje kiseline do 0.1-0.5 N. Na pomenutoj kiselosti se obično rastvaraju teško rastvorne soli radionuklida, npr. karbonati, koji na taj način prelaze u rastvor, jer su sad u jonskom obliku, čime su dostupniji za dalji rad, a svojim prisustvom povećavaju aktivnost rastvora.

Najsigurnija procedura pretretmana uzoraka (ukoliko je suspendovane i rastvorene frakcije potrebno odvojiti) je filtriranje vode kroz membranu filter papira i dodavanje kiseline na terenu, odmah po uzorkovanju, tako da se voda zakiseli pre kontakta sa zidovima suda.

Formiranje određenog tipa mineralnih voda se odvija kroz kompleksne geohemijske procese, pri čemu je krajnja kompozicija voda na izvoru posledica interakcija između vode i okolnih stena i zemljišta [Janković et al, 2012]. Tranzit hemijskih elemenata sa stena u vodu zavisi od dužine trajanja interakcija, tako da je u kompleksnim hidrogeološkim strukturama u sklopu istih stena moguće uzorkovati vode različitih kompozicija. Mineralne vode koje potiču iz dubokih akvifera obično sadrže veće koncentracije prirodnih radionuklida koji se generišu u okolnom stenovitom tlu. Takođe, veštački radionuklidi oslobođeni u velikoj koncentraciji u atmosferi tokom nuklearnih proba ili akcidentalnih situacija padavinama mogu dospeti do hidrosfere i zemljišta i podići nivo prirodne radioaktivnosti. Prilikom analize voda, poželjno je pored izmerene koncentracije ukupne alfa i beta aktivnosti (ili koncentracije pojedinih radionuklida), izvršiti i merenje njihovih pH vrednosti, električne provodljivosti, koncentracije ukupnih rastvorenih čvrstih materija, i poznavati njihovu hemijsku kompoziciju [Janković et al, 2012].

Screening analize ukupne α - i β - aktivnosti su veoma popularne u okviru monitoringa radioaktivnosti u životnoj sredini, kontrole i karakterizacije niskoaktivnih otpadnih voda, u sklopu raznih interdisciplinarnih naučnih istraživanja, kao i za procenu kontaminacije životne sredine nakon nuklearnih akcidenata i slučajnog otpuštanja radioaktivnih materija [Montana et al, 2013; Salonen, 2006a; Sanchez-Cabeza et al, 1993; Forte et al., 2007; Zapata-Garcia et al., 2012; Fons et al, 2013; Lin et al, 2012]. Izvori pijaćih voda se rutinski podvrgavaju *screening*-u ukupne α - i β - aktivnosti kako bi se izvršila brza radiološka karakterizacija voda i donela odluka da li su u ispitivanom uzorku vode potrebne dalje analize pojedinačnih radionuklida. Merenja mogu dati manju ukupnu alfa aktivnost od realne, zbog isparavanja radona i njegovih kratkoživećih potomaka, i polonijuma.

Merenje ukupne alfa i beta aktivnosti u pijaćim vodama aktuelno je u raznim istraživanjima koja spadaju pod zaštitu i unapređenje životne sredine. Monitoring niskih α - i β - aktivnosti najčešće se izvodi gasnim proporcionalnim brojačima koji rade u oblasti jonizacije (α) i proporcionalnosti (β). Kvantitativna analiza ovom tehnikom problematična je zbog gubitka isparljivih komponenti tokom pripreme uzoraka, kao i zbog variranja faktora samo-apsorpcije. U ovom radu objašnjen je pristup simultanog merenja ukupne α - i β - aktivnosti tehnikama tačne scintilacione spektroskopije na Quantulusu 1220, opremljenom PSA kolom za diskriminaciju α - i β - impulsa.

Merenje radijuma i ^{222}Rn najčešće se meri γ -spektroskopijom ili LSC tehnikama u kojima se diskriminišu alfa/beta impulsi. Separacija može da se izvodi tačno-tečnom ekstrakcijom, jonoizmenjivačkom hromatografijom, i taloženjem barijum sulfata ili barijum karbonata. ^{222}Rn se meri Lukasovim ćelijama ili alfa spektrometrima, a LSC tehnike nude vrlo brzu pripremu iz malih zapremina uzoraka, automatska merenja velikog broja uzoraka, i niske granice detekcije pogodne za detekciju radona u podzemnim, pijaćim pa čak i površinskim vodama [Salonen, 2010; Galan Lopez et al, 2004].

Nivo tricijuma u hidrosferi se prati u okviru hidroloških istraživanja, dinamike hidrološkog ciklusa, brzina toka, ispitivanja transfera polutanata, a zajedno sa izmerenim nivoom ^{14}C i pri datiranju podzemnih voda [Rank, 1992; Eriksen et al, 2002], nezaobilazan je

u sprovođenju rutinskog monitoringa nuklearne industrije i merenja nakon nuklearnih akcidenata, kao i u dozimetriji i procenama zdravstvenih rizika [Pujol and Sanchez–Cabeza, 1999]. Ukoliko se meri nivo prirodno generisanog tricijuma koji je dosta nizak, potrebno je uzorke prečistiti destilacijom i elektrolitički obogatiti, neutralisati dodavanjem PbCl_2 ili CO_2 , i ponovo destilovati, kako bi se mogli meriti u niskofonskom LS brojaču.

U slučaju nuklearnog akcidenta i nekontrolisanog otpuštanja radionuklida iz nuklearnih elektrana, neophodno je sprovesti brzu kontrolu nivoa radioaktivnosti u okolnim vodama, vazduhu i zemljištu. Antropogeni radioizotopi su u životnu sredinu dospeli i nakon testova nuklearnog oružja. Među antropogenim radionuklidima, ovde će pažnja biti usmerena na radioizotop ^{90}Sr , koji se smatra najopasnijim i najštetnijim u životnoj sredini s obzirom na relativno dugo vreme poluraspada [Groska et al, 2012]. Vrlo često se hemijskom separacijom (tečno-tečnom ekstrakcijom, ekstrakcionom hromatografijom, jonskom izmenom, taloženjem) izdvaja iz uzorka vode (ili mleka) i meri gasnim proporcionalnim brojačima i LS brojačima [Stamoulis et al, 2007; Vaca et al, 2001; Groska et al, 2012].

Otpadne vode. Identifikacija i merenje sadržaja radionuklida u otpadnim vodama je neophodno sa aspekta kontrole i zaštite stanovništva od zračenja, očuvanja životne sredine, kao i sprovođenja mera adekvatnog odlaganja i skladištenja. Problem pri analizi otpadnih voda je taj što često sadrže velike količine suspendovanih i rastvorenih čvrstih materija koje nisu radioaktivne, i što je većina prisutnih radionuklida u čvrstoj fazi, deponovana na staklenim površinama, plastičnim kontejnerima i opremi (pa pri analizi može doći do gubitaka radionuklida iz vode). Radioelemente je potrebno konvertovati iz čvrste u rastvorljivu fazu. Na primer, tricijum i radioaktivni jod mogu biti u obliku kompleksnih organskih jedinjenja (na primer, ukoliko se radi o medicinskom otpadu), potomci uranijuma i torijuma su vrlo često nakon obrade u obliku neorganskih kompleksnih jedinjenja a ne u obliku oksida, ^{90}Sr -titanat je nerastvorljiv u poređenju sa drugim otpadom radiostroncijuma itd.

Kišnica. Merenja radioaktivnosti u sakupljnim uzorcima kišnice i količine padavina omogućuju proračun srednje ukupne depozicije tokom perioda uzorkovanja. Kontaminacija uzoraka česticama prašine i smoga koje nanosi vetar ili koje dospevaju sa vegetacije se minimizira ukoliko su kontejneri za sakupljanje kišnice postavljeni na krovovima zgrada. Za područja koja primaju mesečnu količinu padavina 5 - 25 cm, potrebno je postaviti kontejnere za sakupljanje površina 0,1 - 0,2 m². Najčešće se u padavinama prati nivo tricijuma, pa se podaci skupljeni u dužem periodu koriste kao ulazni parametri u hidrološkim istraživanjima.

Podzemne vode. Veliki deo populacije u domaćinstvu koristi izvore podzemnih voda (iz plitkih privatnih bunara, javnih česmi ili vodovoda). Podzemne vode, pored moguće kontaminacije otpadnim vodama, izložene su prirodnoj radioaktivnosti sadržanoj u zemljištu i stenama. Kako bi se adekvatno raspolagalo izvorima podzemnih voda, i utvrdile opasnosti od radioaktivne kontaminacije, neophodno je razumeti specifično ponašanje radionuklida u ispitivanom hemijskom sistemu akvifera, što znači da treba utvrditi pH vrednost voda i redukciono-oksidacione potencijale sa materijalom u okolnom zemljištu i stenama. Hemijske reakcije, izmena jona, stvaranje kompleksnih jedinjenja, reakcije dovođenja u ravnotežu sa mineralima, i razni fizički procesi mogu ozbiljno narušiti radioaktivnu ravnotežu među potomcima uranijumovog niza. Dalje, zbog mobilnosti ^{226}Ra i $^{238}, ^{234}\text{U}$ (za razliku od ^{230}Th), u podzemnim vodama se ovi radioizotopi mogu naći u povišenim koncentracijama. Migracijom ^{222}Rn , a zatim i ^{210}Po i ^{210}Pb , narušava se radioaktivna ravnoteža sa drugim izotopima iz uranijumovog niza.

Površinske vode. Nuklearna postrojenja kontrolisano otpuštaju radioaktivni otpad u životnu sredinu i to u jezera, reke ili mora. Radionuklidi mogu da se nalaze u vodi, ili pripojeni suspendovanim česticama, ili inkorporirani u sedimente i žive organizme u vodi. Prirodni

radionuklidi u površinskim vodama su ^3H (0,02 - 0,1 Bq l⁻¹) - dominantna frakcija ^3H je ipak antropogenog porekla, ^{40}K (0,04 - 2 Bq l⁻¹), radijum, radon i njihovi kratkoživeći potomci (< 0,4 - 2 Bq l⁻¹). Metode uzorkovanja su obično automatske i kontinualne u svrhu ranog upozorenja u slučaju akcidentalnog otpuštanja. Takođe, potrebno je poznavati brzinu toka reke. Uzorkovanje se vrši automatski, kontinualno (ili dnevno), a zatim se formiraju mesečni ili tromesečni uzorci, ili se vrši periodično na određenim lokacijama za pojedinačne analize. Trajanje i učestalost uzorkovanja su naročito bitni za reke u kojima postoje velike razlike u sezonskim hidrološkim varijacijama. Uzorci se filtriraju (merjenja se vrše i na filtriranoj vodi i na suspendovanom materijalu), a zatim se pripremaju uparavanjem ili se propuštaju kroz jonoizmenjivače. Vrlo često se vrše hemijske separacije ^{90}Sr , zatim uzastopne destilacije ili elektrolitičko obogaćenje radi merjenja ^3H , a zatim se izmeri i rezidualna beta aktivnost (ukupna beta aktivnost izuzev ^{40}K). U suštini, uvek je poželjno primeniti metode merjenja pojedinačnih radionuklida, γ -spektrometrijski ili LSC tehnikama.

Pijaće vode. Monitoring pijaćih voda se sprovodi s obzirom da su one od vitalnog značaja za stanovništvo, iako je ozbiljna radioaktivna kontaminacija pijaćih voda malo verovatna. Uzorkovanje se vrši sa njihovih izvorišta (podzemnih ili površinskih voda), na distribucionoj mreži, i mineralnim izvorima. Priprema uzoraka se obično vrši uparavanjem i direktnim merenjem prekoncentrisanih uzoraka ili separacijom na jonoizmenjivačkim kolonama. Takođe se vrše separacije ^{90}Sr ili višestruke destilacije za merenje sadržaja ^3H .

Propisi graničnih koncentracija radionuklida u vodi za piće. Doprinos izloženosti radijacionom zračenju konzumiranjem pijaćih voda je relativno mali u odnosu na ukupnu dozu koju primi stanovništvo u kontaktu sa prirodnim izvorima zračenja (dominantno radionuklidima koji su pripadnici radioaktivnih nizova uranijuma i torijuma) [WHO, 2008]. Procena radijacionog rizika (verovatnoće da pojedinac doživi određeni štetni efekat kao rezultat izlaganja jonizujućem zračenju) određuje se kvantitativno preko doze. Propisana referentna efektivna doza primljena konzumiranjem pijaćih voda iznosi 0.1 mSv godišnje [WHO, 2008; European Commission, 1998], i ta granica se odnosi na izloženost svim radionuklidima u vodi izuzev ^3H , ^{40}K , ^{222}Rn i radonovih potomaka. Izvedene granične koncentracije pojedinačnih radionuklida u vodi za piće (prirodnih ili antropogenih) za stanovništvo, *GL* (*guidance level*), predstavljene su za nekoliko zastupljenih radionuklida u tabeli 1.6, a izračunavaju se na sledeći način:

$$GL = \frac{IDC}{h_{ing} KM}, \quad (1.1)$$

gde su:

IDC – individualni dozni kriterijum (granična vrednost), jednak 0,1 [mSv god⁻¹];

h_{ing} – dozni konverzioni faktor, tj. koeficijent ingestije kod odraslih [mSv Bq⁻¹], predstavlja očekivanu efektivnu dozu po jediničnom unošenju određenog radionuklida ingestijom;

KM – prosečna uneta zapremina vode, uzima se da iznosi 730 [l god⁻¹].

Procena ukupne unesene efektivne doze će predstavljati zbir doza za pojedinačne radionuklide izračunatih na osnovu izraza (1.1) koji su prisutni u vodi za piće. Ukoliko je zadovoljena relacija:

$$\sum_i \frac{C_i}{GL_i} \leq 1, \quad (1.2)$$

nema potrebe za daljim analizama i zaključuje se da je voda bezbedna za piće u radiološkom smislu. U izrazu (1.2) figurišu veličine:

C_i – izmerena koncentracija aktivnosti *i*-tog radionuklida;

GL_i – izvedena granična vrednost koncentracije aktivnosti (*guidance level*) i -tog radionuklida (npr. vrednosti date u tabeli 1.6).

Može se napisati da je ukupna unesena efektivna doza GD jednaka sumi doza primljenih unosom pojedinačnih radionuklida, GD_i :

$$GD = \sum_i GD_i = \sum_i h(g_i) C_i KM, \quad (1.3)$$

gde figuriše $h(g_i)$, zakonski propisan dozni konverzioni faktor za određeni radionuklid kod odraslih.

Tabela 1.6. Izvedene granične koncentracije radionuklida u vodi za piće [WHO, 2008]

Radionuklid	GL [Bq l ⁻¹]
²³⁸ U	10
²²⁶ Ra	1
²³² Th	1
¹³⁷ Cs	10

2 Tehnike tečne scintilacione spektroskopije

Liquid Scintillation Counting (LSC) uređaji koriste se dominantno za određivanje alfa i beta aktivnosti uzoraka, mada se mogu upotrebiti i za detekciju i analizu radionuklida koji emituju γ -, X-zrake, neutrone, Auger-ove i konverzije elektrone. Za α -čestice efikasnost im je gotovo 100 %, dok im je za detekciju β -čestica manja, i opada sa smanjenjem energije β -čestica. Tečni scintilacioni brojač se sastoji od scintilatora, fotomultiplikatora i elektronskog uređaja za pojačavanje i obradu impulsa.

Otkriće scintilacija u organskim jedinjenjima pod uticajem zračenja pripada H.P. Kallmann-u (1937, Nemačka), pod čijim mentorstvom je dokumentovano u tezi Hereforth (1948) i zatim u radovima Kallman-a i Reynolds-a (1950), u kojima su postavljene osnove LSA kao tehnike kvantifikacije radioaktivnosti na osnovu fluorescentne emisije u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji. Fluorescentnu svetlost detektuju fotomultiplikatori, tj. konvertuju je u električni impuls. U radovima su kao scintilacioni detektori navedeni kristali fluorena, karbazola, fenantrena i antracena, rastvoreni u aromatičnim ugljovodoničnim rastvaračima toluenu i ksilenu, a zabeleženo je da je Ageno sa saradnicima koristio naftalen rastvoren u ksilenu kao α -, β - i γ -brojač. Takođe treba pomenuti doprinose Förster-a, Galanin-a i Birks-a razvoju teorije i mehanizma rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula koji emituju fluorescentnu svetlost. Kallmann-ovi parametri koji opisuju mehanizam prigušenja (*quench-a*) i zavisnost redukcije fluorescencije od koncentracije agensa prigušenja zaokružili su teoriju o scintilacionim procesima.

Fluorescentnu svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, moguće je konvertovati fotomultiplikatorskim cevima (*PhotoMultiplier's Tube*, PMT) u električne impulse. U početku su LSC uređaji bili namenjeni za merenje aktivnosti ^3H , ^{14}C i ^{32}P koji su se koristili u medicini kao obeleživači. Za merenje prirodne ^{14}C aktivnosti počeli su se upotrebljavati 50-ih godina prošlog veka. Prvi komercijalni LSC 1953. godine proizveo je Packard Instruments. Reynolds je demonstrirao metod koincidentnih brojača kod *p*-terfenila u rastvorima benzena i ksilena. Uvođenjem koincidentnih LSC-a, sa dva PMT-a, detekcija se zasniva na principu dve naspramne fotomultiplikatorske cevi koje detektuju lavinu fotona, a koincidentna elektronika omogućuje detekciju impulsa ako oba PMT-a zabeleže tok fotona istovremeno (unutar 20 ns). Na taj način smanjen je uticaj pozadinskog zračenja i šuma gotovo za red veličine u odnosu na jedan fotomultiplikator i poboljšana je rezolucija spektara radioaktivnih izotopa, a antikoincidentni sistemi se i danas koriste. Sredinom 80-ih počela je upotreba LSC-a i za detekciju alfa čestica, nakon pronađene metode uspešnog razdvajanja alfa/beta impulsa analizom oblika impulsa (*Pulse Shape Analysis*, PSA).

2.1 Karakteristike scintilatora

Dobar scintilator mora konvertovati što je veći deo energije upadne radijacije u promptnu fluorescenciju sa što manjim udelom odložene fluorescencije i fosforescencije. Takođe je i sam operativni mod scintilatora impulsni, što znači da će vreme trajanja svetlosnih impulsa koji kontribuiraju izlaznom električnom impulsu u mernom kolu biti podešeno jedino prema tipičnom vremenu raspada promptne fluorescencije.

Scintilaciona efikasnost - deo energije jonizujućeg zračenja koji se konvertovao u vidljivu svetlost (fluorescenciju), zavisice od vrste i energije jonizujućeg zračenja. Konkurentni

procesu scintilacijama su relaksacije neradijativnim putem, kojima doprinose nečistoće u scintilatorima: pretvaranje energije pobude u toplotu ili kroz vibracije rešetke.

Jedna od važnih osobina scintilatora je transformacija izgubljene energije jonizujućeg zračenja u svetlost. Ovo svojstvo scintilatora naziva se konverzija ili scintilaciona efikasnost S , a definiše se kao odnos između izgubljene energije čestice po jedinici puta na izračenu svetlost tj. fluorescenciju $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}$, i odgovarajuće izgubljene energije na jonizaciju $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$:

$$S = \frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}}. \quad (2.1)$$

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

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}}{1 + kB \left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}}. \quad (2.2)$$

B – gustina jonizovanih molekula;

k – frakcija jonizovanih molekula koji će dovesti do prigušenja;

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

Ukoliko se ekscitacije u LSC koktelu odvijaju preko brzih elektrona, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ je malo za velike vrednosti energija E , Birks-ova formula predviđa da će rastući svetlosni prinos po jedinici izgubljene energije biti konstantan, tj. imaćemo linearni režim,

$$E_{sv} = SE. \quad (2.3)$$

Za alfa čestice, sa druge strane, $\left(\frac{dE}{dx}\right)_{jon}$ je veliko i dostiže se saturacija duž putanje čestice, pa Birks-ova formula postaje:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{sv} = \frac{S}{kB}. \quad (2.4)$$

Predložene su i druge semiempirijske formule koje se bolje slažu sa eksperimentalnim podacima, u kojima se uvode *fitting* parametri, ove formule su uglavnom ekstenzije Birks-ove formule itd.

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

$$J(t) = J_0 e^{-t/\tau}, \quad (2.5)$$

gde je:

τ – srednji ili prosečni život pobuđenih stanja u atomu scintilatora (vreme gorenja);

$J(t)$ – predstavlja broj fotona emitovanih u trenutku t . Ukoliko je ovo vreme kraće, kraće je i vremensko razlaganje scintilacionog brojača.

Sve scintilatore možemo podeliti na neorganske, organske i gasovite.

1. **Neorganski scintilatori** su monokristali nekih neorganskih jedinjenja, odnosno alkalnih metala (alkalnih jodida), koja sadrže malu koncentraciju nečistoća. Scintilatori koji su danas najviše u upotrebi su: NaI(Tl), CsI(Tl), CaI(Na), LiI(Eu) i CaF₂(Eu), gde u zagradama stoje naznačeni elementi nečistoća koji imaju ulogu aktivatora (luminescentnih centara). Iako je koncentracija aktivatora veoma mala (npr. udeo talijuma u NaI(Tl) je 10⁻³ po molu), prelazi u ovim atomima odgovorni su za luminescenciju u kristalu, s obzirom da aktivatori formiraju diskretne energetske nivoe u zabranjenoj zoni (između provodne i valentne zone u kristalu), preko kojih je moguća deekscitacija elektrona. Čitav proces luminescencije kod neorganskih scintilatora objašnjen je u [Knoll, 2000]. Najveći deo energije jonizujućeg zračenja predaje se kristalnoj rešeci, samo manji deo transferuje se atomima nečistoća, tako npr. u slučaju NaI(Tl) 12 % upadne energije izaziva luminescenciju u talijumu. Opšte karakteristike monokristala scintilatora su velika gustina i visok svetlosni prinos, koji garantuju visoku detekcionu efikasnost (veću nego kod Gajger-Milerovih brojača, s obzirom na veću aktivnu masu scintilacionog detektora), uz linearan odziv na elektrone i γ -zrake u visokom opsegu energija. U poređenju sa organskim kristalima (~ 10 ns) imaju dugo vreme gorenja (~ 1 μ s).

Neorganski scintilatori u čvrstom stanju aktuelni su u tehnikama *Scintillation Proximity Assay* (SPA), merenjima reakcija vezivanja, korisnim u medicini, biohemiji, molekularnoj biologiji. Mikrosfere staklenih ili plastičnih scintilatora zajedno sa niskoenergetskim radionuklidom - obeleživačem (³H ili ¹²⁵I) kao ligandom emituju svetlosne impulse proporcionalne energiji radionuklida, i koriste se u LSC merenjima.

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

3. **Organski scintilatori** su aromatična organska jedinjenja (planarni molekuli benzenovih prstena). Odgovor organskih scintilatora na teže čestice je manji u odnosu na elektrone ekvivalentnih energija, i očigledno nije linearan za teže čestice kao što je slučaj kod elektrona energija većih od 125 keV (slika 2.1).

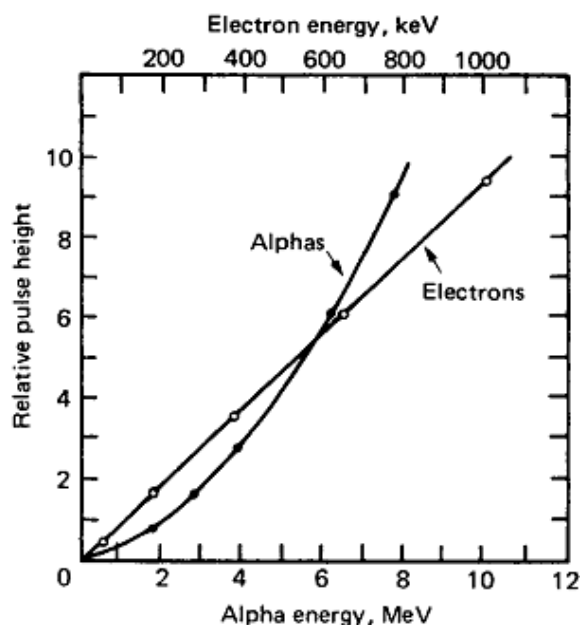
3.1 **Čisti organski scintilatori** su monokristali organskih jedinjenja, najčešće u upotrebi su antracen i *trans*-stilben. Nije potrebno prisustvo molekula aktivatora (nečistoća) da bi se luminescencija povećala. Antracen ima najveću efikasnost konverzije (najveći svetlosni prinos po jedinici depozitovane energije) od svih organskih scintilatora od oko 4,2 %, dok za *trans*-stilben iznosi oko 2,8 %. Utvrđeno je da scintilaciona efikasnost zavisi od orijentacije jonizujuće čestice prema osi kristala, što može i za 20 - 30 % smanjiti energetska rezoluciju spektra ukoliko se upadno zračenje prostire u različitim pravcima u kristalu. Organski kristali se odlikuju kratkim vremenom gorenja, za antracen oko 30 ns, za *trans*-stilben 4 - 8 ns. Pogodni su za detekciju naelektrisanih čestica i brzih neutrona preko uzmaknutog protona. Osetljivi su i na γ -zrake, ali im je energetska rezolucija loša.

3.2. **Plastični organski scintilatori** su čvrsti rastvori organskih scintilatora ¹ u organskim tečnostima (polimerizovani), gustine 10³ kg m⁻³, imaju slična svojstva kao i tečni organski scintilatori, uz pogodnost da ih nije potrebno stavljati u merne viala, i da ih je moguće

¹ Npr. organski scintilator rastvoren u monomeru stirena koji je zatim polimerizovan dok ne formira čvrstu plastiku. Druge plastične matrice mogu sadržati poliviniltoluen ili polimetilmetakrilat.

praviti u raznim oblicima i geometrijama po potrebi eksperimenata, npr. izvlačiti ih u tankim folijama, vlaknima itd. Pokazuju inertnost prema vodi, vazduhu, mnogim hemikalijama i stoga se mogu dovoditi u direktan kontakt sa radioaktivnim uzorkom. Najčešće korišćeni rastvarači su polisteren i poliviniltoluen, u kojima su od rastvorenih scintilatora najčešći *p*-terfenil i POPOP. Koriste se za detekciju γ -zraka, β - i α -čestica i brzih neutrona. Svetlosni prinos plastičnih scintilatora je manji nego kod antracena ($\sim 3\%$), vreme gorenja je kratko (2 - 3 ns), a talasne dužine koje odgovaraju maksimalnom emitovanom intenzitetu su u intervalu 350 - 450 nm.

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



Slika 2.1. Visina impulsa u zavisnosti od energije alfa čestica i elektrona u tečnom scintilatoru [Tsoulfanidis, 1995]

3.3 Tečni organski scintilatori. Rastvaranjem primarnih organskih scintilatora u odgovarajućim rastvaračima (uz eventualni dodatak *wavelength shifter*-a, tj. sekundarnih rastvorenih scintilatora koji pomeraju emitovani spektar radi boljeg poklapanja sa spektrom PMT-a) dobijaju se tečni organski scintilatori. Potrebno je imati efikasan energetski transfer od molekula rastvarača do rastvorenog scintilatora (analogno aktivatorima u neorganskim scintilatorima). U većini slučajeva, potrebno je držati ih u zatvorenim bocama jer prisustvo rastvorenog kiseonika u ovim scintilatorima deluje kao prigušivač (*quencher*), i znatno može redukovati efikasnost fluorescencije. S obzirom da nemaju čvrstu rešetku, otporniji su na intenzivnu radijaciju (i do 10^5 Gy) od čvrstih i plastičnih scintilatora. Često se koriste u eksperimentima u kojima su potrebni detektori velikih zapremina, dimenzija i do nekoliko

metara. Ukoliko se radioizotopi rastvore u ovim scintilatorima, emitovane čestice koje prolaze kroz rastvor mogu biti detektovane i sa efikasnošću do skoro 100 %, jer je obezbeđena 4π geometrija. Ovi scintilatori se koriste u merenjima aktivnosti niskoenergetskih β -emitera poput ^{14}C i ^3H , zatim u detekciji kosmičkih zraka, ili snimanju neutronske energijske spektra u MeV opsegu.

Idealan scintilacioni materijal trebalo bi da poseduje sledeća svojstva:

1. Scintilator mora biti pogodan za interakciju sa nuklearnim zračenjem i posedovati mogućnost konverzije kinetičke energije naelektrisanih čestica u detektibilnu svetlost sa visokom efikasnošću konverzije (fluorescentnom kvantnom efikasnošću) i visokim prinosom fotona².

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

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

4. Vreme raspada indukovanе luminescencije trebalo bi biti kratko da bi se mogli generisati brzi impulsi (brz odziv).

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

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

7. Scintilator mora imati dovoljnu rastvorljivost.

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

Ne postoji materijal koji poseduje istovremeno sva navedena svojstva i odabir scintilatora predstavlja uvek kompromis među ovim faktorima. Najčešće se koriste neorganski kristali alkalnih halogenida (pogotovo NaI, koji ima najveću efikasnost svetlosne konverzije, 28 %) – oni imaju najveći svetlosni prinos, dobru linearnost odziva, ali često spor odziv, i organski tečni ili plastični scintilatori – koji imaju brži ali slabiji prinos svetlosti. Neorganski scintilatori su zbog velikog efektivnog atomskog broja Z i velike gustine u kombinaciji sa velikom zapreminom kristala pogodni u γ -spektroskopiji, a organski su zbog velikog sadržaja vodonikovih atoma najzastupljeniji u β -spektroskopiji i detekciji brzih neutrona.

Danas se za spektroskopiju α -zraka, zbog bolje energetske rezolucije, više koriste poluprovodnički nego scintilacioni detektori. Pri nekim eksperimentima, međutim, scintilacioni detektori su nezamenjivi, a tada se koriste CsI(Tl) i NaI(Tl). U slučaju β -čestica uglavnom se koriste plastici i organski scintilatori. Ovi scintilatori imaju lošu energetske rezolucije i pretežno se, zbog toga, koriste kao brojači. Zbog kratkog vremena trajanja svetlosnog impulsa (10^{-7} - 10^{-9} s) nakon detekcije čestice, scintilacioni detektori imaju mnogo veću brzinu brojanja u odnosu na gasne. Zbog veće gustine materijala kroz koji se zračenje prostire, efikasnost ovih detektora je par redova veličine veća od gasnih detektora. Scintilacioni detektori imaju široku primenu u detekciji i spektroskopiji γ -zračenja, najpogodniji scintilator je NaI(Tl).

² Koncentracija scintilatora određuje svetlosni prinos. Na optimalnoj koncentraciji scintilatora izlazni svetlosni signal je maksimalan, ali iznad te koncentracije nastupa samo-prigušenje zbog formacije ekscimera.

Tečni i plastični scintilatori imaju veoma dobru vremensku rezoluciju – zbog kratkog vremena luminescencije, moguće je detektovati veoma velik broj brzih sukcesivnih događaja. Zbog manjeg efektivnog rednog broja (u odnosu na neorganske scintilatore) u slučaju detekcije fotona, veći broj interakcija se odvija putem Komptonovog efekta (znajući da je jedino fotoelektrični efekat u kom foton kompletnu energiju ostavlja u aktivnoj zapremini detektora merodavan za merenje energije fotona, a verovatnoća interakcije fotoefekta raste sa Z^5), pa se organski scintilatori ređe koriste za γ -spektroskopiju. Veoma su pogodni za β -spektroskopiju.

2.2 O scintilacionom procesu u organskim scintilatorima

LSC tehnika podrazumeva smeštanje radioaktivnog uzorka (rastvorenog u organskom rastvaraču ili u vodi) u staklene ili plastične bočice (viale), u koje se dodaje scintilacioni koktel tako da se dobija homogeni rastvor za merenje. Tipični scintilacioni koktel sadrži rastvarač (npr. DIN, tj. linearni alkilbenzen) u kome je rastvoreno organsko jedinjenje u maloj koncentraciji od 2 - 10 g l⁻¹ (npr. 2.5-difeniloksazol, PPO). U narednom tekstu opisan je scintilacioni proces koji se odvija u jednom takvom koktelu.

Interakcija jonizujućeg zračenja u LSC koktelu. Jonizujuće zračenje pri interakciji sa nekim materijalom stvara jonske parove, pobuđene molekule, slobodne radikale, sekundarne čestice (rasejane ili kreirane), i povećava energiju molekula (vibracionu, rotacionu i kinetičku). Koncentracija tih pobuđenih i jonizovanih molekula zavisiće od tipa procesa (hemijskog - neutralizacija, dekompozicija, reakcije slobodnih radikala itd, i fizičkog - emisija X-zraka, fluorescencija, fosforescencija, neradijaciona deaktivacija itd.) koji se odvijaju u interakcijama naelektrisanih čestica sa materijom. Konačni rezultat, emisija fotona iz tečnog scintilacionog rastvora, zavisi od svih ovih konkurentnih reakcija.

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

Ekscitacije α -česticama proizvešće u scintilacionom koktelu u proseku isti broj fotona po MeV-u energije kao i elektroni sa 10 puta manjom energijom, i samim tim, naponske signale istih amplituda. Ovo dolazi stoga što je oko 90% više ekscitovanih molekula duž putanje α -čestice u poređenju sa ekscitovanim molekulima duž putanje β -čestice prigušeno u konkurentnim reakcijama pre transfera njihove energije pobude organskim molekulima koji će emitovati fotone.

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

spektrima iz dva *MultiChannel Analyzator*-a, α -MCA i β -MCA, koji potiču od α - i β -čestica delom preklapati čak i ukoliko α -čestice imaju 10 puta veću energiju od $E_{max}(\beta)$.

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

Energetski transfer u tečnim scintilatorima. Većina aromatičnih rastvarača nisu dobri scintilatori, pa je potrebno obezbediti efikasan transfer energije od pobuđenih molekula rastvarača do molekula rastvorenog scintilatora. Efikasnost transfera je rastuća funkcija od koncentracije rastvarača sve do neke maksimalne vrednosti svetlosnog prinosa kada nastupa saturacija.

Primarni transfer odvija se među molekulima rastvarača, u vremenu koje je frakcija nanosekunde prenosi se ekscitacija duž više molekulskih dijametara. Ovaj transfer pokazalo se da je delom kontrolisan procesima difuzije i da zahteva direktan kontakt među molekulima.

Sekundarni transfer od molekula rastvarača ka molekulima rastvorenog scintilatora predstavlja neradijativni proces, s obzirom da bi emisija fotona iz molekula rastvarača trajala $3 \cdot 10^{-10}$ s, a ovaj transfer događa se u toku 10^{-11} s. Dalje, ovaj transfer se ne odvija ni posredstvom difuzije. Teoriju interakcija dipola dvaju molekula razvio je Förster, u kojoj se pokazalo da jačina dipol-dipol interakcija zavisi od stepena preklapanja fluorescentnog spektra molekula donora (rastvarača) i apsorpcionog spektra molekula akceptora (rastvorenog scintilatora). Rastojanje duž kog se odvija transfer zavisiće od ekstinkcionog koeficijenta³ molekula akceptora u oblasti preklapanja dva spektra (emisionog donorskog i apsorpcionog akceptorskog). Moguće je definisati kritično rastojanje transfera R_0 , tj. rastojanje između donorskog i akceptorskog molekula pri kojem je verovatnoća transfera jednaka verovatnoći svih drugih mogućih procesa pri kojima bi donor otpustio energiju (radijativna emisija, prigušenje, neradijaciona deaktivacija itd.). Brzina energetskog transfera k određena je kao:

$$k = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{R} \right)^6, \quad (2.6)$$

gde je:

R – rastojanje donora i akceptora;

τ_0 – vreme radijativnog raspada molekula donora.

R_0 se računa iz jednačine:

$$R_0^6 = \frac{9000 \ln 10 K^2}{128 \pi^5 n^4 N_A} \int_0^\infty F_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}, \quad (2.7)$$

u kojoj figurišu:

K – faktor orijentacije;

n – indeks refrakcije rastvarača;

N_A – Avogadrov broj;

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

$F_D(\bar{\nu})$ – spektralna distribucija fluorescentne emisije molekula donora;
 $\epsilon_A(\bar{\nu})$ – molarni ekstinkcioni koeficijent za molekul-akceptor.

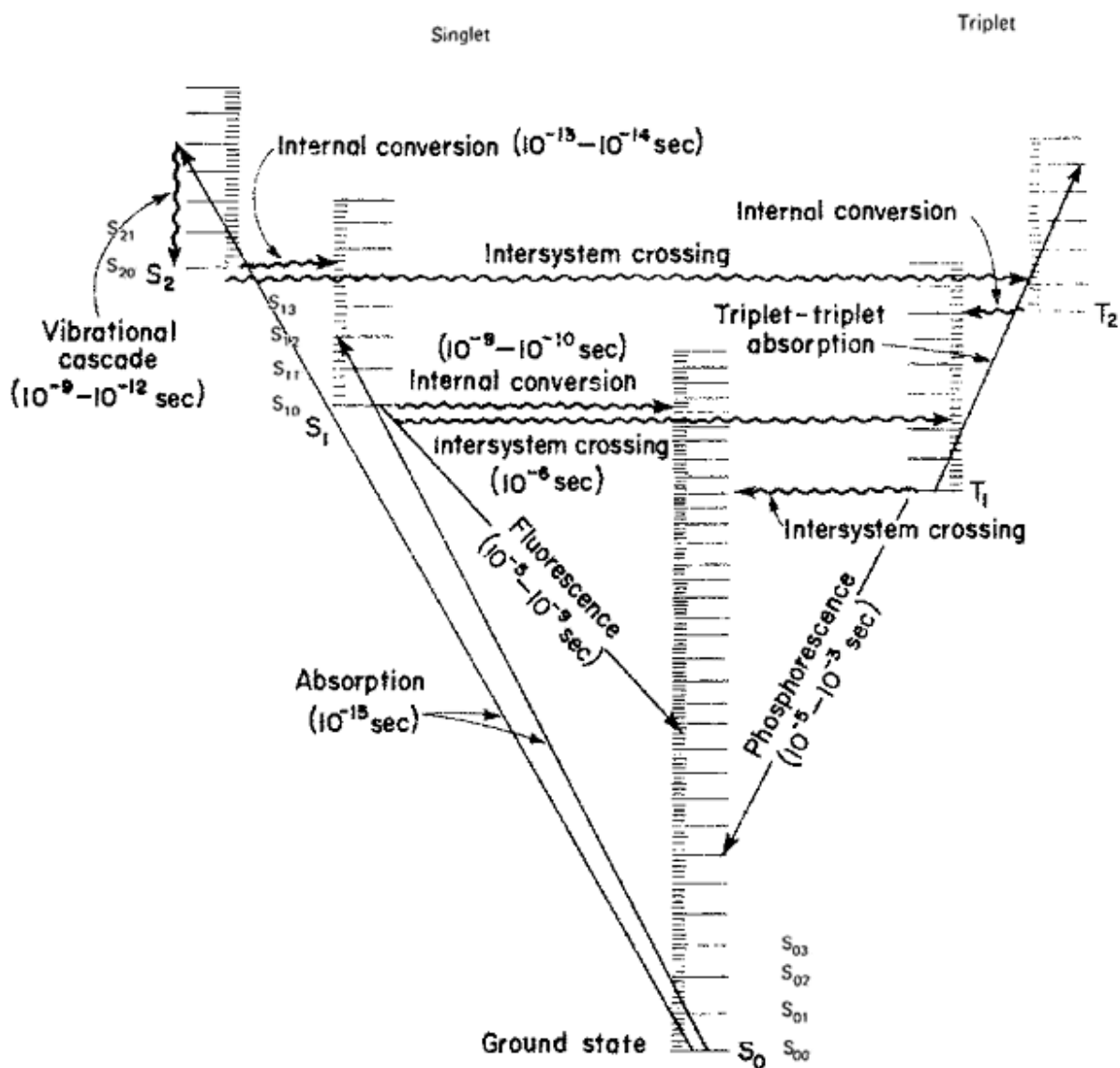
Za mnoge molekule se interakcije među dipolima odvijaju na intermolekularnim rastojanjima ($R_0 = 20 - 60 \text{ \AA}$ kod tečnih organskih scintilatora, dok je dijametar većine organskih molekula oko 6 \AA).

Konačno, treba pomenuti da je enegetski transfer među molekulima rastvorenog scintilatora koji su prisutni u koktelu u malim koncentracijama malo verovatan i nema difuzni karakter, stoga je verovatnoća da će se pobuđeni molekul scintilatora deekscitovati radijativnim prelazom (fluorescencijom) mnogo veća.

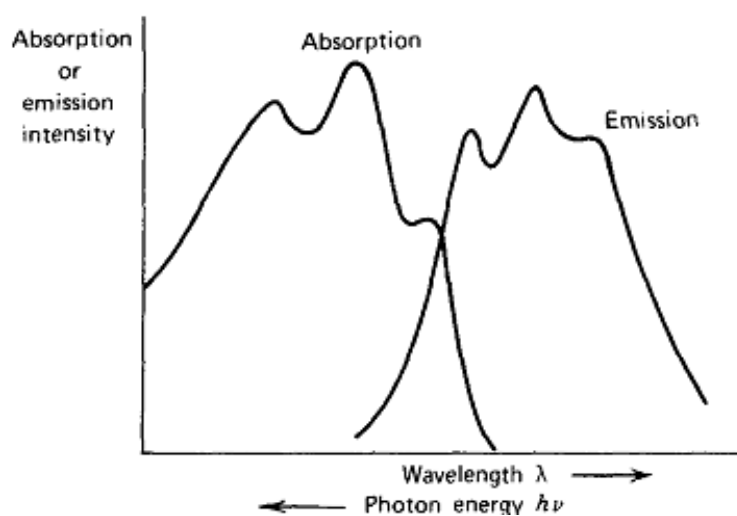
Fluorescencija. Proces fluorescencije u organskim materijalima nastaje kao posledica prelaza između energetske nivoa u molekulu nezavisno od fizičkih uslova u kojima se molekul nalazi (npr. u antracenu nastupa fluorescencija bez obzira da li se isti nalazi u stanju pare, kao polikristal ili kao deo multikomponentnog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

Na slici 2.2 prikazan je modifikovan Jablonski dijagram procesa koji se dešavaju u pobuđenim molekulima. Većina molekula organskih scintilatora koji se koriste u praksi poseduje određena svojstva simetrije koja rezultuju tzv. π -elektronskom strukturom energetske nivoa u molekulu (nelokalizovanim π -elektronima treba mnogo manje energije za pobudu). Apsorpcijom energije elektroni se ekscituju do viših stanja. Na slici 2.2 su $S_0, S_1, S_2 \dots$ singletna stanja (spina 0), a $T_1, T_2, T_3 \dots$ tripleti energetske stanja (spina 1). Energetski razmak između S_0 i S_1 je 3 - 4 eV, i smanjuje se među višim nivoima. Energetski nivoi poseduju finu strukturu sa razlikom od oko 0,15 eV u vidu vibracionih stanja molekula, koja su označena drugim indeksom, pa tako simbol S_{00} odgovara najnižem vibracionom nivou osnovnog stanja. Skoro svi molekuli se na sobnoj temperaturi (termalne energije 0,025 eV) nalaze u S_{00} stanju. U procesu apsorpcije dešavaju se ekscitacije i nakon tog, deekscitacije (u toku intervala $\sim 1 \text{ ps}$) putem neradijacione interne konverzije (bez emisije fotona) do nivoa S_1 , jer bilo koje stanje sa dodatnom energijom vibracionog nivoa (npr. S_{11} i S_{12}) nije u termalnoj ravnoteži sa susednim stanjima i brzo gubi tu energiju. Interna konverzija i emisija fotona konkurentni su procesi deekscitacija, s tim da kod organskih molekula interna konverzija dominira u slučaju viših pobuđenih stanja ($> S_2$), dok je emisija fotona verovatnija za prelaze sa S_1 na neko vibraciono stanje sa osnovnog nivoa. Zato je ukupni efekat ekscitacionih procesa u organskim kristalima generisanje populacije na pobuđenom stanju S_{10} (uglavnom fluorescencija organskih molekula potiče od prelaza sa pobuđenih nivoa S_1 na osnovno stanje). Dakle, deo energije pobude se potrošio na prelaze između vibracionih nivoa pobuđenog elektronskog stanja. Scintilacije (promptna fluorescencija) emituju se u prelazima od S_{10} do nekog od vibracionih stanja osnovnog nivoa (maksimalanu energiju foton iznosi pri prelazu $S_{10} \rightarrow S_{00}$). To omogućuje da opseg talasnih dužina emitovane svetlosti bude pomenen u odnosu na opseg talasnih dužina apsorbovane svetlosti (energije pobude), uz malo preklapanje. Na slici 2.3 vidi se da se emisijski i apsorpcioni spektar nekog organskog molekula malo poklapaju, pa je i samoapsorpcija emitovane fluorescencije mala. Emitovana svetlost ima veću talasnu dužinu od svetlosti koju organski materijal apsorbuje, pa će svetlost emitovana nakon pobude molekula organskih scintilatora od strane jonizujućeg zračenja, uspeti da izbegne apsorpciju i izađe izneseći informaciju o interakciji koja se odigrala.

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



Slika 2.2. π -elektronska struktura energetskih nivoa organskih molekula [Horrocks, 1974]



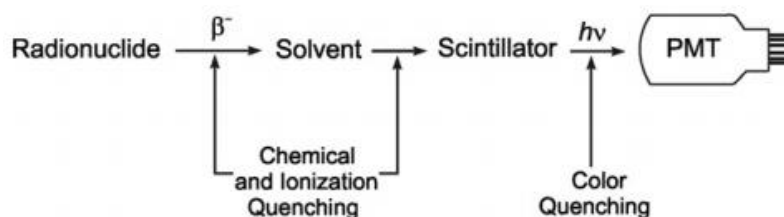
Slika 2.3. Tipični apsorpcioni i emisijski spektri organskih molekula

Vreme raspada prvog pobuđenog singletnog stanja kod organskih scintilatora naziva se vreme gašenja scintilatora i iznosi 1,5-2,5 ns kod organskih scintilatora.

Vreme života prvog pobuđenog tripletnog stanja T_1 (koje je na nižoj energiji od prvog pobuđenog singletnog S_1) može biti i do 10^{-3} s, što je daleko veće od vremena života prvog pobuđenog singletnog stanja. Emisija prilikom prelaska molekula sa T_1 na neko od vibracionih stanja osnovnog nivoa, $T_1 \rightarrow S_0$, predstavlja fosforescenciju.

Scintilacioni proces u koktelima. Radioaktivni materijal nalazi se u vialu zajedno sa scintilacionim koktelom koji se sastoji od rastvarača (S) i scintilatora koji emituje fluorescentnu svetlost (F), kako je dato na slici 2.4. Obzirom da su molekuli rastvarača zastupljeni u većoj koncentraciji od rastvorenih molekula F u koktelu, jonizujuće zračenje (npr. β^- čestica) će u sukcesivnim interakcijama sa scintilatorskim materijalom uglavnom da jonizuje ili ekscituje aromatične molekule rastvarača ($S \rightarrow S^+ + e^-$ ili $S \rightarrow S^*$), gde je prosečni gubitak energije po formiranom jonskom paru oko 20 eV. Jonizovani molekuli rastvarača zarobe slobodni elektron i konvertuju se do neutralnih (ekscitovanih) molekula ($S^+ + e^- \rightarrow S^*$), koji vrše transfer dela energije ekscitacije drugim molekulima rastvarača ili molekulima scintilatora (F) neradijativnim procesima ($S_1^* + S_2 \rightarrow S_1 + S_2^*$ ili $S_2^* + F \rightarrow S_2 + F^*$). Ekscitovani molekuli fluora se deekscituju u emisijama UV ili vidljive (plave) svetlosti talasnih dužina 375 - 430 nm ($F^* \rightarrow F + h\nu$), za koje su scintilacioni koktel i zid viala transparentni. Fotoni koji su nastali nakon apsorpcije naelektrisane čestice stižu do fotomultiplikatorske cevi, dužina svetlosnog impulsa traje 5 ns, a intenzitet svetlosti je proporcionalan energiji deponovanoj od strane naelektrisane čestice u detektoru (tj. scintilacionom koktelu), odn. proporcionalan je broju jonizovanih/ ekscitovanih molekula. Po svakom keV-u deponovane energije od strane β^- čestice u koktelu generiše se oko 12,5 fotona. Izlazni signal iz PMT-a biće proporcionalan intenzitetu svetlosti. Na slici 2.4 su naznačene i interferencije hemijskog i obojenog prigušenja opisanog procesa.

Intenzitet svetlosti koju emituje molekul rastvorenog scintilatora iz koktela proporcionalan je energiji radioaktivnog raspada, a broj impulsa po jedinici vremena je proporcionalan broju raspada po jedinici vremena, tj. radioaktivnosti uzorka.



Slika 2.4. Ilustracija osnovnog procesa u tečnom scintilatoru [L'Annunziata, 2012]

2.3 Komponente LSC koktela

Ispravna priprema uzoraka u LSA je presudna za postizanje tačnih i reproducibilnih merenja, s obzirom da je i sofisticiranim instrumentima nemoguće u potpunosti kompenzovati probleme koje izaziva neadekvatna priprema uzoraka. S druge strane, dobra priprema uzorka (koja obuhvata rastvaranje, destilaciju, ekstrakciju, suspenziju, sagorevanje itd.) garantuje stabilnost uzorka tokom analize, i omogućuje tačne rezultate merenja. Sredina u kojoj se vrše LSC merenja je LSC koktel, pa su poznavanje karakteristika i odabir pogodnog koktela

suštinski korak u pripremi uzoraka. Koktele možemo podeliti na dve grupe: (a) kokteli-emulzije (vodeni kokteli) koji se sastoje od organskog aromatičnog rastvarača, emulgatora i scintilatora i (b) organski kokteli (ne-vodeni ili lipofilni kokteli), koji se sastoje od organskog aromatičnog rastvarača i scintilatora.

2.3.1 Rastvarači

Tradicionalni ili klasični rastvarači koji se koriste u LSC jer imaju veliku gustinu π -elektrona su: benzen, toluen, ksilen, pseudokumen (1,2,4-trimetilbenzen) – nabrojani su prema rastućoj efikasnosti detekcije (u ovim jedinjenjima se redom povećava monoalkilna substitucija, zbog koje raste donacija elektrona i samim tim, gustina elektronskog prstena), tabela 2.1. Nepovoljne karakteristike klasičnih rastvarača - toksičnost, zapaljivost, visok pritisak pare, miris, prodiranje kroz plastiku itd. doprineli su razvoju nove generacije “bezbednijih” rastvarača: di-izopropilnaftalen (DIN), fenilksililetan (PXE), dodecilbenzen (LAB), tabela 2.2. Ove rastvarače karakteriše visoka temperatura paljenja ($> 145\text{ }^{\circ}\text{C}$), nizak pritisak pare ($< 1\text{ mmHg}$ na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), mala toksičnost ($\text{LD}_{50} < 3000\text{mg kg}^{-1}$), slab miris, i ne mogu prodirati kroz plastiku. Komercijalni LSC kokteli uglavnom su na bazi “bezbednijih” rastvarača (na bazi DIN-a je npr. UltimaGold, koji ima visoku efikasnost detekcije ^3H , i veću otpornost na obojeno i hemijsko prigušenje).

Navedene rastvarače iz obe grupe možemo predstaviti prema rastućoj efikasnosti detekcije:

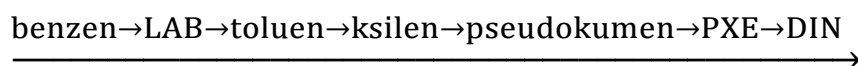

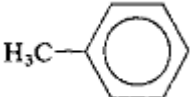

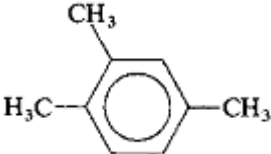


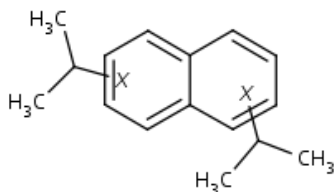
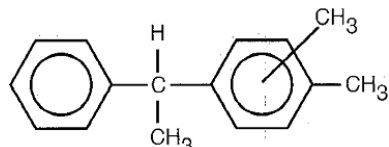
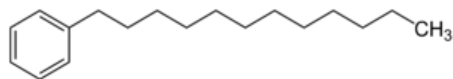
Tabela 2.1. Klasični rastvarači prema rastućoj efikasnosti detekcije [Horrocks, 1974]

Rastvarač	Struktura	Relativni prinos scintilacija*	$\lambda_{\text{apsorpcije}}$ [nm]	λ_{emisije} [nm]	Kvantni prinos
Benzen, C_6H_6		85	255	283	0,06
Toluen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		100	263	285	0,14
<i>p</i>-ksilen, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$		110	266	291	0,34
1,2,4-trimetilbenzen, (pseudokumen) $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$		112	270	293	0,33

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

Udeo rastvarača u LSC koktelu može iznositi 60 – 99 % ukupne zapremine koktela. Razlozi za neophodno uvođenje rastvorenih scintilatora u rastvarače su sledeći: rastvarači imaju slab kvantni prinos, talasna dužina emitovane fluorescencije je u intervalu 200 – 300 nm - za koji su fotomultiplikatori malo osetljivi, značajna samoapsorpcija zbog preklapanja emisionog i apsorpcionog spektra rastvarača, i dugo vreme gorenja (~ 30 ns) u toku kog su procesi prigušenja (neradijativne deekscitacije) konkurentni procesi.

Tabela 2.2. Ekološki bezbedni rastvarači

Rastvarač	Struktura	Relativni prinos scintilacija*	$\lambda_{\text{apsorpcije}}$ [nm]	λ_{emisije} [nm]
di-izopropilnaftalen (DIN) $C_{16}H_{20}$		112	>290	-
fenilksililetan (PXE) $C_{16}H_{18}$		110	267	290
dodecilbenzen (LAB) $C_{12}H_{25}C_6H_5$		-	-	-

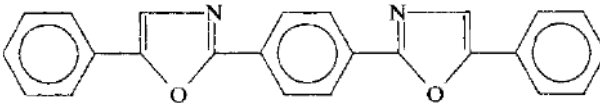
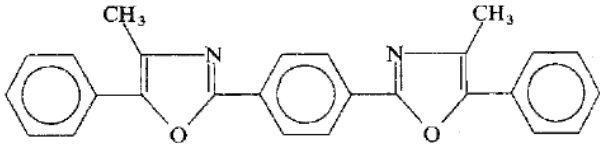
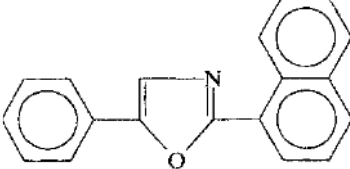
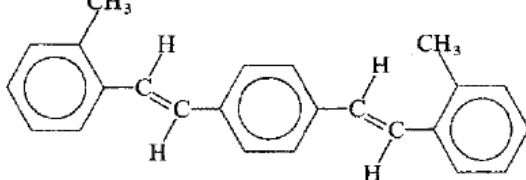
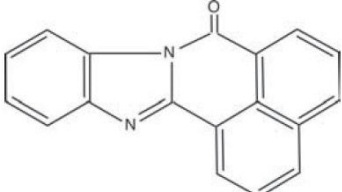
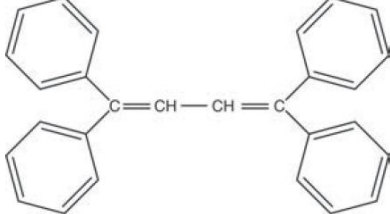
2.3.2 Scintilatori

LSC kokteli sadrže jedan ili dva scintilatora: primarni scintilatori vrše inicijalnu izmenu energije, ali se λ emitovane svetlosti ne poklapa sa optimalnom λ detekcije u fotomultiplikatorskoj cevi, zbog čega je potreban sekundarni scintilator (*wavelength shifter*) koji pomera emitovanu λ na onu koja odgovara cevi PMT-a. Efikasnost transfera energije od rastvarača do scintilatora zavisi pre svega, od koncentracije scintilatora: potvrđeno je da je svetlosni prinos rastuća funkcija koncentracije scintilatora sve do neke maksimalne vrednosti svetlosnog prinosa kada sa daljim povećavanjem koncentracije nastupa saturacija, jer iznad te optimalne koncentracije nastupa samoprigušenje zbog formacije ekscimera. Definisane te optimalne koncentracije dodatno je zavisno, (1) pored zahteva za maksimalnim svetlosnim prinosom, i od (2) rastvorljivosti scintilatora u rastvaraču pri toj koncentraciji, od (3) samoprigušenja usled povećavanja interakcija između molekula scintilatora i od (4) samoapsorpcije usled preklapanja emisionog i apsorpcionog spektra kompletnog rastvora pri toj koncentraciji scintilatora.

Tabela 2.3. Osobine najčešće korištenih primarnih scintilatora [Horrocks, 1974]

Scintilator	Struktura	Max fluorescencije [nm]	Vreme gorenja τ [ns]	Kvantni prinos	Rastvorljivost u toluenu [g l ⁻¹ na sobnoj temperaturi]	Optimalna koncentracija [g l ⁻¹]
<i>p</i> -terfenil		342	1,0	0,77	5	5
PPO		375	1,4	0,83	400	3 - 7
PBD		375	1,0	0,69	12	8 - 10
Butil-PBD		385	1,0	0,69	130	12
Naftalen		334	96,0	0,19	250	ne koristi se kao primarni scintilator
9,10-difenil-antracen		428	9,4	0,83	> 35	ne koristi se kao primarni scintilator
BBOT		446	1,6	0,61	60	7

Tabela 2.4. Sekundarni scintilatori

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

Primarni molekuli fluora su obično substituisani fluorescentni poliarili, i pregled je dat u tabeli 2.3. Njihov udeo se kreće od 0,3 – 1 % zapremine koktela. Najpopularniji primarni scintilator i najčešći u upotrebi je PPO, radi svojih ukupnih performansi, čistoće, cene i dostupnosti na tržištu. Butyl-PBD je nešto ređe korišćen jer poprima žutu boju u kontaktu sa alkalnim supstancama (npr. rastvaračima tkiva).

Nazivi i hemijske formule nekih primarnih scintilatora su:

PPD	2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O
PBO	2-(4-biphenyl)-5-phenyloxazole	C ₂₁ H ₁₅ NO
PBD	2-phenyl-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O
BBD	2,5-di-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	C ₂₆ H ₁₈ N ₂ O
Butyl-PBD	2-(4- <i>t</i> -butylphenyl)-5-(4-biphenyl)-1,3,4-oxadiazole	C ₂₄ H ₂₂ N ₂ O

BBOT	2,5-bis-2-(5- <i>t</i> -butyl-benzoxazolyl) thiophene	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S
PPD	2,5-diphenyl-1,3,4-oxadiazole	C ₁₄ H ₁₀ N ₂ O
TP	<i>p</i> -terphenyl	C ₁₈ H ₁₄

Najvažniji sekundarni scintilatori dati su u tabeli 2.4, među kojima je najzastupljeniji *bis*-MSB, a zatim dimetil POPOP (koji ima ograničenu rastvorljivost u organskim aromatičnim rastvaračima). Koncentracije sekundarnih scintilatora obično su oko 1% koncentracije primarnog scintilatora. Komercijalno dostupni LSC kokteli su zasnovani na kombinaciji PPO i *bis*-MSB. U sekundarne scintilatore spadaju:

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

2.3.3 Površinski molekuli

Najefikasniji energetski transfer odvija se u aromatičnim organskim rastvaračima. S obzirom da, od prisutnih radionuklida u vodenoj sredini, većina nije mešljiva sa aromatičnim rastvaračima, koriste se deterdženti koji formiraju mikroemulziju, dovodeći time vodenu fazu u bliski kontakt sa organskom fazom. Ovaj bliski kontakt omogućuje efikasan energetski transfer i uspešno kvantitativno i kvalitativno merenje radioizotopa u vodenim rastvaračima. U LSC koktelu, mikroemulzija predstavlja disperziju veoma malih kapljica radijusa 10 nm. Istraživanja velikog broja deterdženata dovela su do zaključka da se samo nekoliko specifičnih tipova može uspešno kombinovati sa LSC koktelima, i to u okviru grupa nejonskih, anjonskih, katjonskih i amfoteričnih deterdženata.

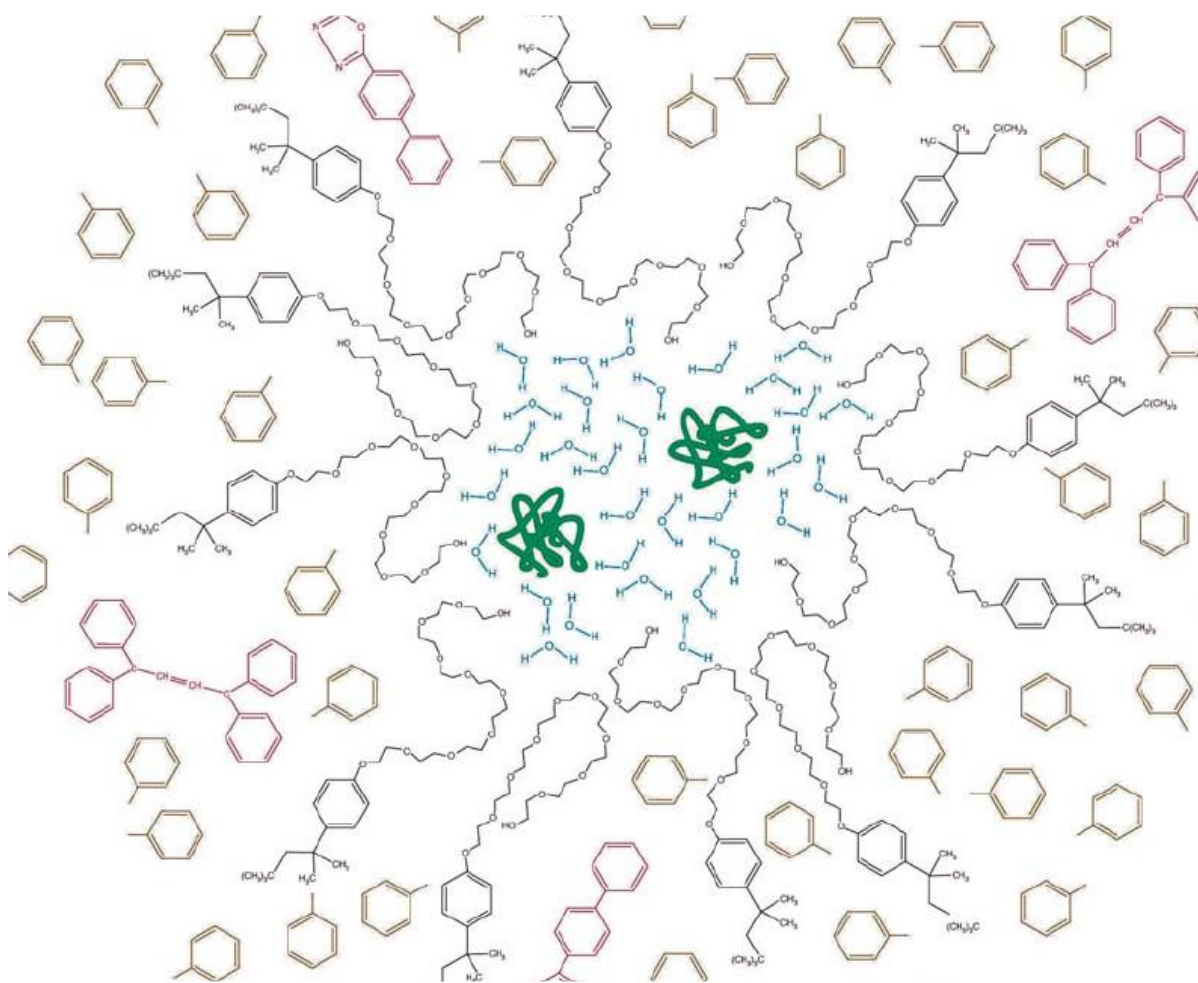
2.3.4 Kompletan LSC koktel

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

Većina koktela namenjenih vodenim uzorcima sadrži površinske molekule koji stvaraju emulziju uzorka u organskom rastvaraču (npr. struktura toluena kome je dodat deterdžent Triton-X100, data na slici 2.5). Prilikom dodavanja vode rastvoru Triton-X100 u toluenu,

molekuli deterdženta formiraju micelijume, hidrofobni lanci alkana se orijentišu „od“ rastvora, a hidrofилни polietilenski glikolni lanci „ka“ rastvoru, jer se oni rastvaraju u maloj količini zarobljenih molekula vode. Postoje i razne druge komponente koje se u malim količinama dodaju rastvoru kako bi regulisale veličinu micela, što određuje bistrinu rastvora.

Pošto su površinski molekuli, kao i drugi aditivi, manje efikasni u apsorpciji energije od rastvarača, kokteli-emulzije su manje efikasni od koktela na bazi čistih rastvarača. Podela vodenih uzoraka na micelijume podrazumeva da će deo radioaktivnih emisija morati pobeći iz micelijuma pre početka scintilacionih procesa. Energija se gubi tokom prolaska emitovane čestice kroz micelijum, što u krajnjoj liniji znači da će manje fotona po radioaktivnoj čestici stizati do brojača. Opisana pojava predstavlja efektivno prigušenje, i treba je korigovati metodama opisanim u poglavlju 2.5.2. Nivo prigušenja zavisi od veličine micelijuma, koja zavisi od zapreminskog odnosa uzorak:koktel, pa treba koristiti i korekcionu krivu zavisnosti od zapremine.



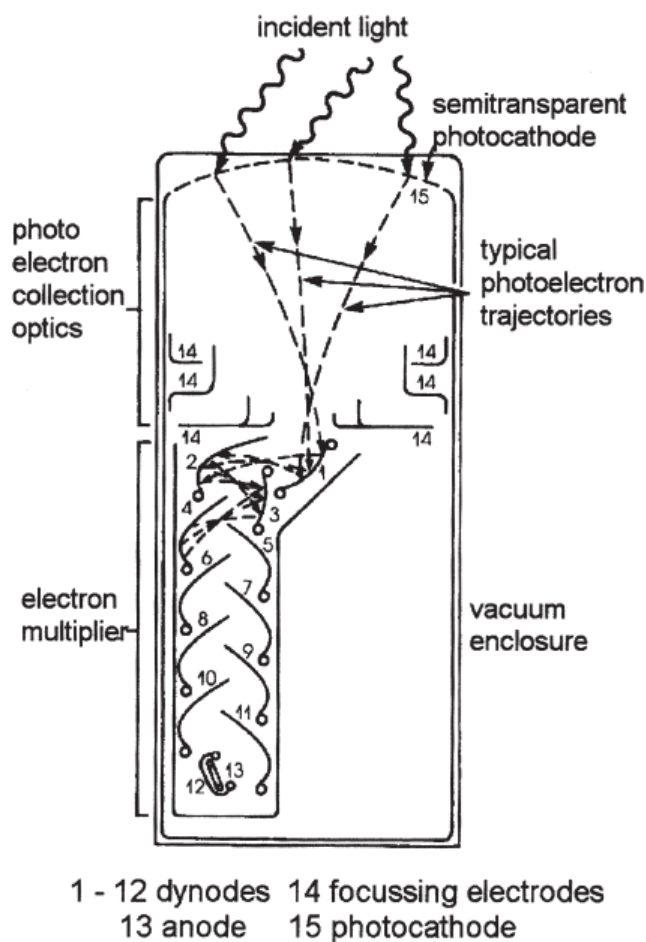
Slika 2.5. Micelijumska struktura u LSC koktelu. Hidrofилni proteini (zeleni) i voda (plava) stvaraju emulziju zbog prisustva Triton X-100 (crna). Emitovana β -čestica mora proći kroz micelijum kako bi došla do rastvarača, toluena (braon), kako bi se omogućio transfer energije ka primarnim i sekundarnim molekulima fosfora (crveni) da bi se emitovali fotoni.

Uticaј količine uzorka. Povećanje količine vode dispergovane u koktelu-emulziji povećavaće veličinu micelijuma, što će smanjiti energiju β -čestice koje konačno pobegnu iz micelijuma i

počnu da generišu svetlost. Pri nekoj količini dodate vode, dolazi do inverzije micelijuma u kojoj je organski rastvarač okružen površinskim molekulima, dok voda formira masivni rastvor. U ovom slučaju efikasnost drastično opada. Proces inverzije ne stvara čiste rastvore. Iznad količine uzorka koju koktel može da prihvati (a što zavisi od temperature i od sastava uzorka), smeša postaje mutna ili neprozirna, a fotoni emitovani u ovakvom rastvoru gube se u procesu interne refleksije. Prilikom planiranja eksperimenta, potrebno je da zapremina uzorka ne dostigne zapreminu koju koktel može da prihvati, jer već sa promenom od 1 – 2 °C uzorci mogu postati neprozirni i dati netačne niske odbroje.

2.4 Fotomultiplikatori

Izvestan broj nastalih kvanata (broj zavisi od prozračnosti kristala za sopstvenu svetlost, kao i od kontakta scintilatora i fotomultiplikatora) dospeva na fotokatodu (malog izlaznog rada za emisiju elektrona) PMT-a. Fotoni koji padnu na fotokatodu PMT-a izbacuju iz nje elektrone. Mlaz elektrona posle elektronsko-optičkog fokusiranja dolazi do sistema dinoda i putem rastućeg električnog polja pojačava se nekoliko redova veličina. Raspodela potencijala u pravcu katoda-anoda realizovana je pomoću unapred podešenog razdelnika napona (niza redno vezanih otpornika). Ovim se razdelnikom omogućuje izabrani korak porasta napona duž sistema dinoda sve do anode koja je na najvišem potencijalu. Izlazni impuls se dovodi na ulaz elektronskog pojačavača, gde se pojačava, a zatim ili odbrojava ili analizira. Na slici 2.6 predstavljena je šema fotomultiplikatorske cevi.



Slika 2.6. Osnovni elementi fotomultiplikatorske cevi [Knoll, 2000]

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

$$G = m^n . \quad (2.8)$$

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

$$Z = \gamma N \eta G , \quad (2.9)$$

gde je:

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

N – broj kvanata koji su dospeli na fotokatodu;

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

Koeficijent sekundarne emisije zavisi od napona prema relaciji:

$$m = A V_0 e^{-V/V_0} , \quad (2.10)$$

gde su A i V_0 konstante i zavise od osobina dinoda. Poslednja dva izraza ukazuju da broj elektrona na izlazu fotomultiplikatora jako zavisi od napona napajanja.

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

2.5 Procesi koji ometaju LSC detekciju

2.5.1 Pozadinsko zračenje

Background predstavlja odbroje (uglavnom u niskoenergetskom regionu od 0 - 5 keV, računato kod instrumenata kod kojih su spektri kalibrisani na energetski raspon 0 - 2000 keV) u detektoru koji potiču od spoljašnjih izvora-kosmičkog zračenja i zračenja iz okruženja, kao i od samog instrumenta i fotomultiplikatorskih cevi. Prilikom svakog merenja aktivnosti uzorka, od dobijenog odbroja uzorka (*CPM, counts per minute*) treba oduzeti odbroj *background*-a. Ovaj odbroj (CPM_{bkg}) dobija se dovoljno dugim merenjem pripremljenog viala sa scintilacionim koktelom i svim ostalim hemijskim konstituentima koji se koriste i u pripremi uzoraka (sa istim nivoom prigušenja kao i analizirani radioaktivni uzorci), izuzev radionuklida koji se ispituje, tj. pripremanjem *blank*-a. Kod novijih detektora, moguće je spektar pozadinskog zračenja smestiti u memoriju LS brojača i automatski ga pozivati i oduzimati od odbroja uzoraka prilikom svih ostalih merenja.

Pozadinsko zračenje se može umanjiti ili potpuno eliminisati upotrebom koincidentnih kola, pasivne zaštite (Pb, Cu), aktivne zaštite (zaštitnim "veto" detektorom koji otklanja efekte spoljašnjeg zračenja), poređenjem amplituda impulsa, kontrolom temperature, itd.

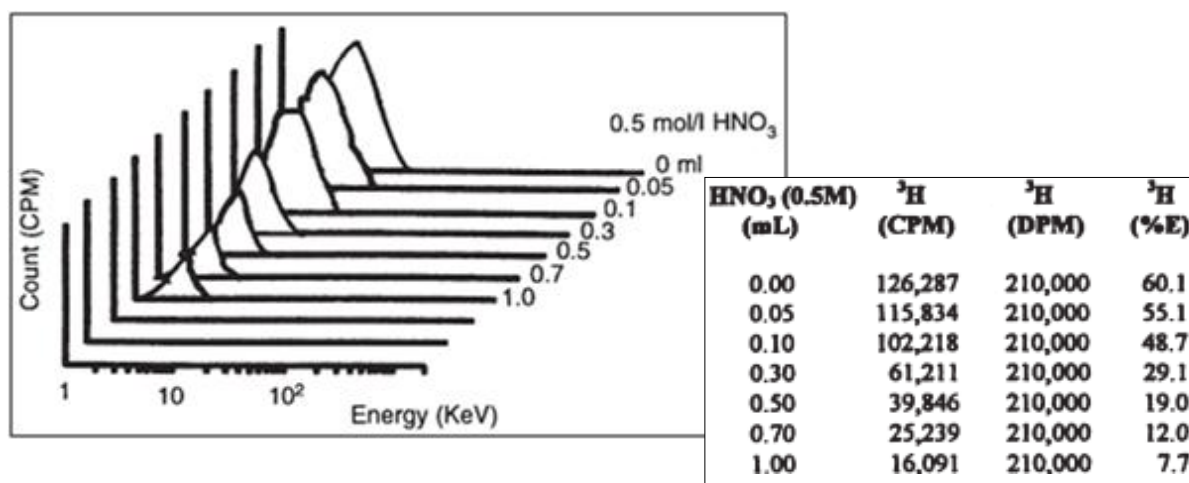
2.5.2 Prigušenje u scintilacionim brojačima

Iako u LSC uzorcima nema samoapsorpcije, rastvoreni minerali iz prirodnih voda mogu apsorbovati emitovane fotone iz scintilatora u procesu prigušenja, a koje redukuje efikasnost

detekcije [Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997]. Takođe, često se nakon pripreme uzoraka iz životne sredine dobijaju obojeni uzorci, za koje je neophodno korigovati efikasnost brojanja [Manjon et al., 2002].

Prigušenje predstavlja gubitak energije u toku njenog prenosa, dakle smanjuje intenzitet fotona (scintilacija) i efikasnost detekcije radionuklida u scintilacionom koktelu. Postoje tri tipa prigušenja - jonizaciono, hemijsko i obojeno. Jonizaciono prigušenje odnosi se na redukciju broja gusto pobuđenih molekula scintilacionog koktela usled njihove interakcije, pa je ono posledica jonizacije generisane od strane nuklearnog zračenja uz redukciju intenziteta fotona. Problem je dakle nelinearna veza između intenziteta fluorescentnih emisija i energije koju depozituju naelektrisane čestice. Jonizaciono prigušenje se koriguje tehnikama koje će biti objašnjene u narednom tekstu, a kod standardizacije radionuklida koji su niskoenergetski β -emiteri, jonizaciono prigušenje se mora uzeti u obzir prilikom računanja efikasnosti detekcije u CIEMAT/NIST i TDCR procedurama.

Kako bismo kvantitativno odredili aktivnost uzorka (DPM, *desintegrations per minute*), potrebno je izmeriti odbroj (CPM, *counts per minute* ili min^{-1}) na osnovu što je moguće efikasnije konverzije nuklearnog zračenja u detektovane kvante svetlosti. Kako je pokazano, transfer energije odvija se u aromatičnom rastvoru u kom su radioaktivni uzorak i scintilator, i moguće je da prilikom opisanog transfera dođe do hemijskih ili obojenih prigušenja (*quench* efekata, slika 2.4), koja redukuju efikasnost energetskog transfera ili uzrokuju apsorpciju fotona. Kod hemijskog prigušenja se u toku transfera od rastvarača do rastvorenog scintilatora dešava delimična apsorpcija energije nuklearnog raspada od strane molekula scintilatora pre konverzije u fotone – jer elektronegativni atomi vezuju π elektrone iz aromatičnih rastvora i time redukuju dostupne π elektrone za efikasan transfer energije. Obojeno prigušenje, s druge strane, predstavlja atenuaciju fotona u procesima apsorpcije ili rasejanja fotona pre njihove detekcije, što opet ima za posledicu redukovan izlazni svetlosni signal u fotomultiplikatorima. Zbog navedenog, detektovani odbroj CPM, a samim tim, i efikasnost detekcije su redukovani. U cilju određivanja apsolutne aktivnosti uzorka, DPM, neophodno je proveriti nivo prigušenja u uzorku i, ukoliko je potrebno, korigovati izmerenu efikasnost (na osnovu utvrđene kalibracione krive prigušenja). Hemijsko prigušenje je prisutno u određenoj meri u svim LSC uzorcima, dok se obojeno prigušenje javlja samo ukoliko se zapaža da uzorak nije transparentan.



Slika 2.7. Spektri (log skala kalibrisana do ekvivalentnih energija reda keV-a) sedam uzoraka ^3H jednakih aktivnosti koji sadrže različitu količinu (0 – 1 ml) agensa prigušenja (0,5 mol HNO_3). U tabelarnom prikazu vidimo uticaj dodatog prigušenja na CPM i samim tim, na efikasnost detekcije ($\varepsilon [\%] = \text{CPM}/\text{DPM} * 100$) [L'Annunziata, 2012]

Nivo prigušenja je moguće precizno izmeriti spektralnom analizom visoke rezolucije, s obzirom da je poznato da se prigušenje manifestuje pomeranjem maksimuma energetskog spektra ka nižim kanalima energija u *MultiChannel Analyzer*-u (MCA), slika 2.7 (zbog činjenice da se sa višim stepenom prigušenja ukupna energija svih svetlosnih impulsa sve više smanjuje), pored efekta redukcije CPM odbroja. Može se zaključiti da što su niže energije raspada veći je efekat prigušenja na efikasnost detekcije za β -emitere (što se tiče npr ^{32}P , koji emituje $E_{max} = 1710$ keV, nivo prigušenja je znatno manji u širokom rasponu koncentracija dodatih agensa prigušenja). Treba i napomenuti razliku kod npr. ^{14}C , izotopa koji je β -emiter na skoro 10 puta većim energijama ($E_{max} = 156$ keV) u odnosu na ^3H ($E_{max} = 18,6$ keV): kod radiokarbona prigušenje značajno redukuje maksimalnu energiju ali ne utiče na CPM u toj meri kao kod ^3H , kod kog su drastično izraženi i redukcija CPM i pomeranje energetskog spektra. Što se tiče radionuklida koji su α -emiteri, prigušenje nema veliki efekat na efikasnost detekcije, jer se monoenergetski pik samo pomera ka nižim energijama, bez promena njegove površine (tj. veličine CPM). Na γ -emitere prigušenje ima sličan efekat kao i na β -emitere.

2.5.2.1 Metode korekcija prigušenja u LSC merenjima

Metode na osnovu kojih možemo konvertovati izmereni CPM u aktivnost uzorka DPM možemo podeliti na:

1. Metod internog standarda (IS). Postupak određivanja efikasnosti je sledeći: najpre se izmeri radioaktivnost, tj. CPM uzorka (C_u), a zatim se taj uzorak nakon dodavanja radioaktivnog internog standarda (koji ne izaziva prigušenje) poznate aktivnosti ponovo izmeri (C_{u+i}). Ukoliko je poznata aktivnost dodatog internog standarda D_i , efikasnost detekcije ε i aktivnost uzorka D_s se dobijaju kao:

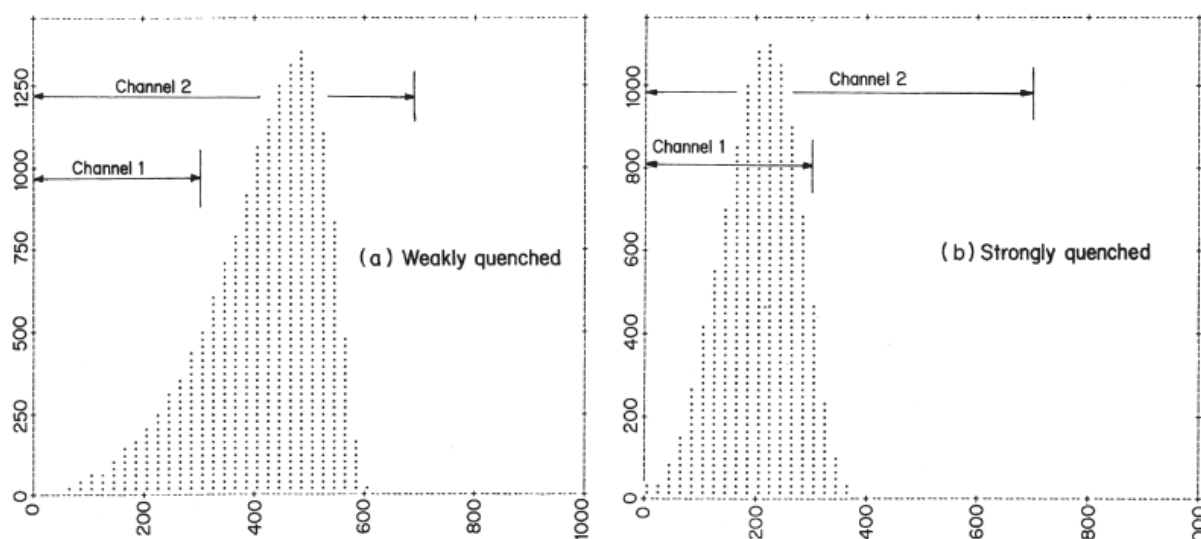
$$\varepsilon = \frac{C_{u+i} - C_u}{D_i} \Rightarrow D_s = \frac{C_u}{\varepsilon}. \quad (2.11)$$

Radi dobre statistike, aktivnost dodatog standarda bi trebala biti značajno veća (barem za faktor 100) od aktivnosti uzorka. Naravno, pretpostavka je da interni standard sadrži isti radionuklid kao i radioaktivni uzorak. Korekcija prigušenja je automatska ukoliko se pretpostavi da su uzorak i standard prigušeni do istog nivoa. Ova procedura, međutim, neće korigovati druge efekte tipa hemiluminescencije i slično. Postupak sa internim standardom se često primenjuje za ekološke uzorke sa niskom aktivnošću, za koje je vreme merenja mnogo veće od vremena merenja aktivnosti tog uzorka sa internim standardom. Opisani metod je najtačniji od svih metoda korekcija prigušenja, s tim da su mu mane dugo potrebno vreme merenja i komplikovana procedura koju je potrebno sprovesti za svaki uzorak posebno.

2. Metode na osnovu karakteristika spektra uzorka. Ove metode podrazumevaju korekciju prigušenja na osnovu nekih karakteristika spektra uzorka koje mogu poslužiti kao mera prigušenja u uzorku.

2.a Sample Channels Ratio (SCR). Metod podrazumeva merenje uzorka u dva regiona kanala (tj. dva prozora) definisana *lower-level* (LL) i *upper-level* (UL) diskriminatorima impulsa, kako je prikazano na slici 2.8. U prvom prozoru definisan je uzak region merenja koji registruje impulse niskih magnituda. Nivoi diskriminatora drugog regiona obuhvataju širu oblast koja registruje većinu impulsa i niskih i visokih magnituda. Odbroji u oba regiona zavisiće od nivoa prigušenja u uzorku. Prigušenje redukuje intenzitet svakog impulsa svetlosti, pa će se odbroj pojaviti na nižim energijama. Što je veći stepen prigušenja, dolazi do većeg

pomeranja spektra i samim tim do opadanja odnosa registrovanih impulsa u ova dva regiona $CPM_1(UL) / CPM_2(LL)$. Pripremom i analizom seta uzoraka sa nekim radionuklidom u kojima sukcesivno raste nivo prigušenja, moguće je napraviti kalibracionu krivu prigušenja iz koje je za dati uzorak moguće odrediti efikasnost detekcije na osnovu izmerenog odnosa registrovanih impulsa u dva pomenuta regiona. SCR tehnika nije korisna za niskoaktivne uzorke ili uzorke sa visokim stepenom prigušenja, jer odbroji u jednom ili čak i u oba prozora mogu biti neznatni pa odnos CPM_1/CPM_2 postaje besmislen ukoliko se ne meri dovoljno dugo vreme u cilju postizanja zadovoljavajuće statistike.



Slika 2.8. (a) Slabo prigušeni i (b) jako prigušeni spektri generisani izotopom ^{33}P u zavisnosti od stepena preklapanja prozora merenja (1. prozor: kanali 0 - 300, 2. prozor: kanali 0 - 700) [L' Annunziata, 2012]

2.b Kombinovani metod *Internal Standard* i *Sample Channels Ratio* (IS-SCR). Ovaj metod bi trebalo da ukloni nepovoljne strane prethodnih tehnika: pre svega, velike greške prilikom merenja niskih aktivnosti u SCR metodu izbegnute su zbog dodate aktivnosti internog standarda. Kako su SCR vrednosti one na osnovu kojih se prigušenje koriguje, a ne efikasnost detekcije koja se izračuna nakon dodavanja IS, eliminisana je zavisnost pozdanosti metode od preciznog dodavanja internog standarda u IS tehnici.

2.c Parametri spektra uzorka koji su indikacija nivoa prigušenja. Razvoj višekanalskih analizatora MCA učinio je *Quench Indicating Parameters* (QIPs) sofisticiranom tehnikom merenja nivoa prigušenja na svim kanalima simultano. QIP su, primera radi, *Spectral Index of the Sample* SIS, *Spectral Quench Parameter of the Isotope* SQP(I), *Asymmetric Quench Parameter of the Isotope* AQP(I). Ovde će biti opisana primena SIS parametra u cilju određivanja prigušenja uzorka.

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

$$SIS = K \frac{\sum_{X=D}^G X \cdot n(x)}{\sum_{X=D}^G n(x)}, \quad (2.12)$$

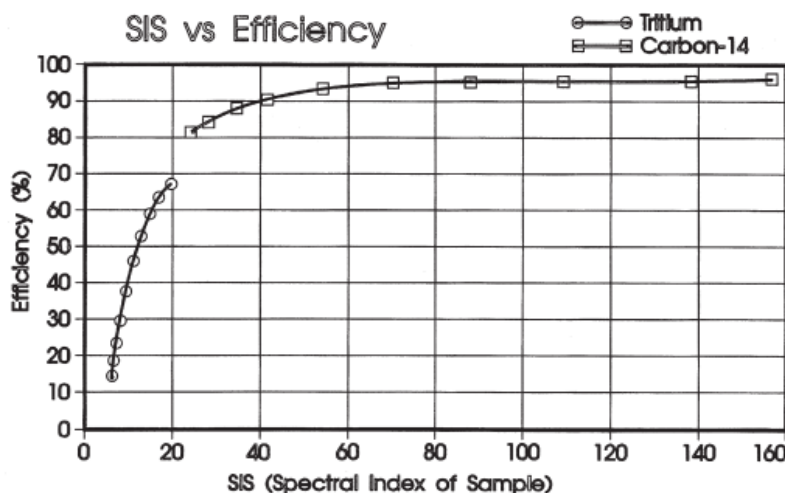
gde je:

X – broj kanala;

$n(x)$ – odbroj u kanalu X ;

D i G – donja i gornja granica spektra;

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



Slika 2.9. Kalibracione krive prigušenja za ^3H i ^{14}C merenja na osnovu SIS-parametra pomoću seta od 10 prigušenih standarda [L'Annunziata, 2012]

Dakle, SIS ukazuje na krajnju ili maksimalnu energiju spektra uzorka, kao i magnitudu i oblik spektra. SIS je bezdimenzioni parametar (uvek > 1) i smanjuje se sa porastom prigušenja u datom radionuklidu, a na datom nivou prigušenja β -emiteri viših E_{max} generisaće veće SIS vrednosti. Metod određivanja prigušenja na osnovu karakteristika spektra zavisi od odbroja, tj. što su veći odbroji, tačnije je merenje SIS parametra. Zbog toga je ovaj metod pogodan za kvantifikaciju srednje- i visokoenergetskih radionuklida (dakle, pogodniji za ^{14}C od ^3H) i kada su odbroji daleko značajniji od *background*-a (≥ 1000 CPM). S druge strane, QIPs dobijeni na osnovu eksternih standarda imaju odličnu primenu i kod nisko- i kod visokoaktivnih uzoraka. Opisani metod je koristan u slučaju kada je nemoguće primeniti korekciju na osnovu eksternih standarda (npr. kod obojenog prigušenja u Čerenkovljevim brojačima) ili u analizi smeše dva radionuklida β -emitera. Primer metoda korekcije prigušenja na osnovu karakteristika spektra uzorka prikazan je na slici 2.9.

3. Metod eksternog standarda. Eksterni izvor γ -zračenja u interakcijama sa smešom scintilator+uzorak generiše Komptonov spektar u scintilacionom koktelu, što olakšava merenje nivoa prigušenja u uzorku, jer spektar uzorka i spektar Komptonovih elektrona eksternog standarda treba da pokažu isti nivo prigušenja. Eksterno γ -zračenje izaziva sekundarnu emisiju Komptonovih elektrona koji indukuju scintilacije u molekulima scintilatora u koktelu poput β -čestica i generišu širok karakterističan spektar energija Komptonovih elektrona preko Komptonovog efekta. Ovaj spektar će stvoriti QIP koji je indikacija nivoa prigušenja u homogenim uzorcima pomešanim sa koktelom. Uzorak sa scintilacionim koktelom se najpre meri u odsustvu, a zatim u prisustvu eksternog γ -izvora, koji je smešten u brojaču u blizini viala koje je potrebno izmeriti. Odbroj koji potiče od radioaktivnosti uzorka se oduzima, pri čemu ostaje samo odbroj Komptonovih elektrona. Da bi se utvrdio nivo prigušenja Komptonovih elektrona, teorijska raspodela energija Komptonovih elektrona se poredi sa izmerenim spektrom.

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

Neki od eksternih standarda koji služe kao γ -izvori u LSA su: ^{133}Ba ($T_{1/2} = 10,6$ god), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ god), ^{152}Eu ($T_{1/2} = 13,2$ god), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1559$ god), ^{241}Am ($T_{1/2} = 432$ god). Na primer, QIP koji se mere pomoću eksternih standarda ^{133}Ba , ^{137}Cs , i ^{152}Eu su: tSIE (*Transformed Spectral Index of the External standard*), H# (*Horrock's number*) i SQP(E) (*Spectral Quench Parameter of the External standard*), respektivno. Prva grupa metoda definiše QIP na osnovu specifičnih karakteristika spektra eksternog standarda, npr. veličine srednje visine Komptonovog spektra eksternog standarda (ESP i RPH tehnike), Komptonove ivice (H#) ili kraja spektra eksternog standarda (SQP(E)). U drugu grupu spada tSIE, koji definiše QIP na osnovu svojstava spektralne distribucije (spektralnog pika, pravca tangenti u određenim tačkama ili maksimalne visine impulsa koji određuju težište spektra) i promena koje nastaju u prisustvu agensa prigušenja u uzorku.

Najstarija tehnika primenjivana za sve eksterne standarde je *External Standard Channels Ratio* (ESCR), slična SCR tehnici. Osnovna je razlika što se kod ESCR određuje nivo prigušenja korišćenjem odnosa kanala dobijenog na osnovu Komptonovog spektra interakcija eksternog standarda sa scintilacionim koktelom u uzorku, a ne odnosa kanala dobijenog iz spektra uzorka kao kod SCR. Postupak dobijanja ESCR korekzione krive prigušenja je sledeći: standardi sa različitim koncentracijama dodatog prigušivača se izmere u prethodno određenom prozoru i odrede se efikasnosti detekcije, zatim se vrši merenje uzoraka izloženih eksternom izvoru γ -zračenja u dva predodređena prozora. Ukupan odbroj u ovim prozorima koji potiče od eksternog izvora dobija se oduzimanjem odbroja koji potiču od uzorka, pa se dobija ESCR eksternog izvora u dva prozora koji je funkcija efikasnosti detekcije. Prednost ove tehnike je primena i na niskoaktivne standarde bez narušavanja statističke tačnosti, ali mane su zavisnost korekzione krive od zapremine uzorka, i velika razlika u krivim ukoliko je prisutno obojeno ili hemijsko prigušenje.

Uopšte gledano, prednost tehnika eksternih u odnosu na interne standarde su brzina određivanja nivoa prigušenja i što metode ne menjaju strukturu uzorka.

3.a Spectral Quench Parameter of the External Standard SQP(E). Ovaj parametar meri se pomoću ^{226}Ra ili ^{152}Eu kao eksternog izvora (u LKB i Wallac instrumentima). SQP(E) je jednostavno odnos centra mase izmerenog spektra i neprigušenog teorijskog spektra. MCA sa 1024 logaritamska kanala određuju poziciju 99,5% kraja spektra eksternog izvora u cilju definisanja SQP(E). Izvor γ -zračenja postavlja se ispod uzorka pomešanog sa scintilatorskim koktelom, pri čemu SQP(E) predstavlja najviši kanal (kraj spektra) koji obuhvata 99,5% svih odbroja koji čine spektar eksternog izvora. Preostalih 0,5% na kraju spektra je isključeno, slika 2.10.

SQP(E) neprigušenog uzorka definiše se kao

$$\text{SQP (E)} = P - 400, \quad (2.13)$$

i odgovara i -toj vrednosti jednačine:

$$\sum_{j=1}^n N_j \geq (1-r) \sum_{j=400}^n N_j > \sum_{j=i+1}^n N_j, \quad (2.14)$$

gde su:

N_j – ukupni odbroj eksternog izvora na kanalu j ;

$r = 0,995$;

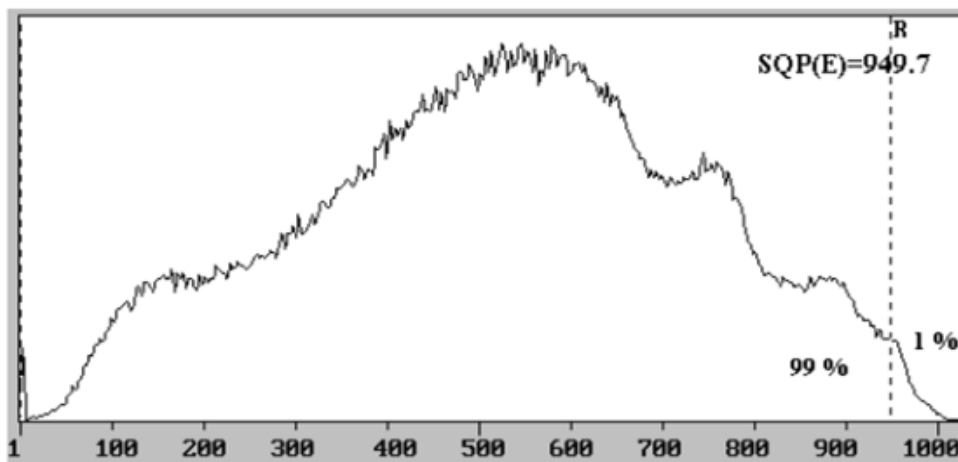
$n = 1024$ – ukupan broj kanala;

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

Deo spektra koji uključuje kanale 0 - 400 je isključen, s obzirom da tu upadaju događaji energije 0 - 20 keV i obično su posledica "efekta zidova" u slučaju kada molekuli rastvarača (benzen, toluen i dr.)⁴ probiju plastične zidove viala, što izaziva dodatne scintilacije. Vrednosti P i N_i se dobijaju u izrazima:

$$P = i + \frac{1}{N_i} \left[\sum_{j=1}^n N_j - (1-r)N_{tot} \right], \quad (2.15)$$

$$N_i = \frac{1}{3} \left[\sum_{j=i-1}^{i+1} N_j \right]. \quad (2.16)$$



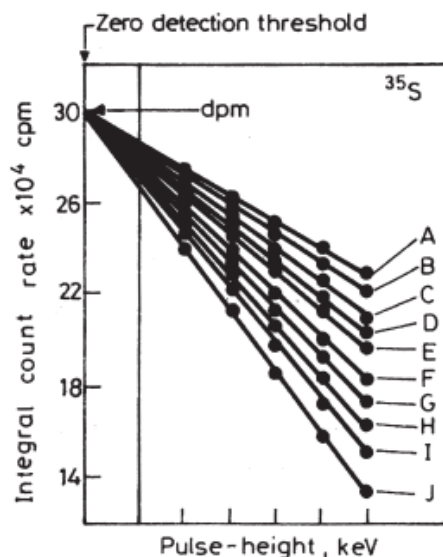
Slika 2.10. Izmeren SQP(E) pomoću ^{226}Ra na neprigušenom uzorku [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Potrebno je pripremiti i izmeriti set standarda sa podjednakom aktivnošću radionuklida, sa rastućim nivoima agensa prigušenja. Odbroji standarda i SQP(E) svakog standarda se mere tehnikama LSA, i dobija se korekciona kriva prigušenja zavisnosti efikasnosti detekcije od SQP(E) parametra. Ova kriva omogućuje da se uzorak nepoznate aktivnosti analizira pomoću LSA, kojom prilikom instrument meri i SQP(E), na osnovu čega se može izvesti sa kojom efikasnošću je uzorak meren.

⁴ Efekat zidova je neznan kod savremenih rastvarača na bazi linearnog alkilbenzena i diizopropilnaftalena.

4. Direktni DPM metod. Ovi metodi podrazumevaju LSA merenja apsolutne aktivnosti radionuklida (DPM), posebno β -emitera, pri raznim nivoima prigušenja bez upotrebe kalibracionih krivih prigušenja. Pored nadalje opisanih, postoje i druge tehnike direktnog merenja aktivnosti: *efficiency tracing* sa izotopom ^{14}C , CIEMAT/NIST *efficiency tracing* sa ^3H , *multivariate calibration*, itd.

4.a Conventional Integral Counting Method, CICM. Konvencionalni metod podrazumeva ekstrapolaciju integralne krive odbroja do nultog prednaponskog diskriminatora radi utvrđivanja apsolutne aktivnosti (DPM) α - i β - emitera. S ozbirom da je efikasnost LSA za α -emitere približno 100%, ovaj metod je našao primenu kod preciznog merenja aktivnosti radionuklida koji su β - ili β - γ -emiteri (efikasno se primenjuje na emitere β -čestica sa $E_{max} > 200$ keV bez obzira na nivo prigušenja, u koje spadaju izotopi: ^{147}Pm , ^{45}Ca , ^{99}Tc , ^{36}Cl , ^{204}Tl , ^{89}Sr , ^{90}Sr (^{90}Y), ^{91}Y , ^{32}P , ^{131}I , ^{85}Kr , $^{131\text{m}}\text{Xe}$, ^{60}Co , i ^{226}Ra iz kog se izdvaja ^{222}Rn). Tehnika zahteva tri impulsna diskriminatora (AA', B i C): AA' je postavljen iznad nivoa fona, C (gornja granica) je isključen da bi se beležili odbroji iznad nivoa B, koji variramo u opsegu 10 - 30 V u koracima od po 5 V. Za svaki podešen nivo B, registruju se odbroji generisani u scintilacionom koktelu od strane uzorka β -emitera. U slučaju najnižeg nivoa B, dobijaju se najveći odbroji, koji se sa svakim novim povećanjem diskriminatora B za 5 V smanjuju, jer se sve manje odbroja registruje. Zavisnost odbroja na log skali od postavljene prednaponske vrednosti diskriminatora B u voltima (na linearnoj skali) biće linearna sa negativnim nagibom, i zatim se može ekstrapolirati do nulte vrednosti prednapona. U ovoj tački (0 V) ekstrapolirana vrednost CPM predstavlja brzinu dezintegracija (DPM), odn. aktivnost uzorka. Korekcije na prigušenje u uzorku nisu potrebne, jer nivo prigušenja u uzorku utiče samo na nagib integralne krive, ne i na ekstrapoliranu vrednost u nultom prednaponskom diskriminatoru (statistička devijacija je $< 2\%$).



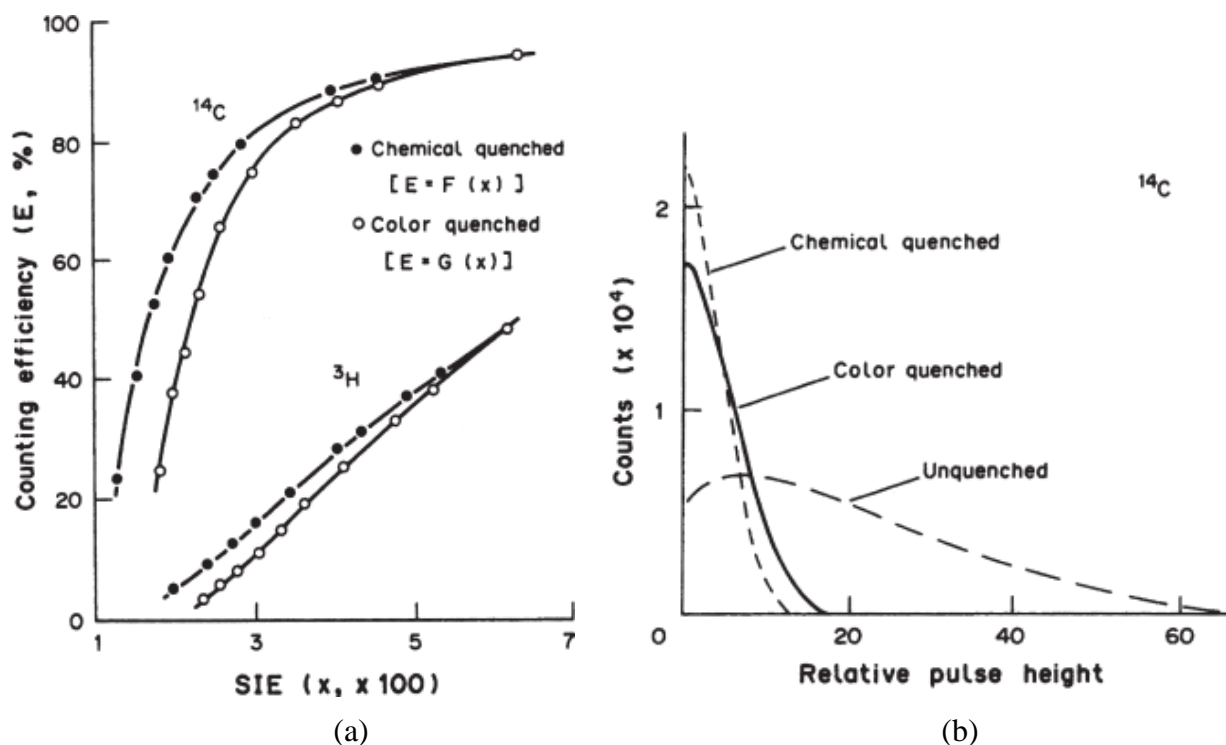
Slika 2.11. Ekstrapolirani grafici integralnih odbroja prigušenog ^{35}S do nultog praga detekcije radi određivanja aktivnosti tog radionuklida (DPM devijacija je $< 1\%$) [L'Annunziata, 2012]

4.b Modified Integral Counting Method, MICM. Konvencionalnu tehniku CICM je modifikovao Homma (1994), kako bi se omogućilo merenje apsolutne aktivnosti i niskoenergetskih β -emitera kao što su ^3H , ^{14}C , ^{35}S , ^{45}Ca , a zatim i ^{222}Rn i njegovih potomaka koji su α - i β -emiteri. Potrebno je ekstrapolirati integralnu krivu do nultog praga detekcije

tečnog scintilacionog spektrometra, koji se odnosi na prosečnu energiju neophodnu za produkciju merljivog impulsa, kao na primeru na slici 2.11. A, B, C, ... su uzorci ^{35}S sa rastućim nivoom prigušenja. Vidi se da ekstrapolacijom samo do 0 V dobijamo vrednost nešto nižu od prave aktivnosti (DPM) radionuklida, dok ekstrapolacija integralne krive odbroja do nultog praga detekcije vodi do prave aktivnosti uzorka. Prvo je potrebno odrediti nulti prag detekcije LSA uređaja koji se koristi u analizi (preko neprigušenog standarda tog radionuklida prema integralnom metodu): izmereni odbroji standarda radionuklida se plotuju za nekoliko vrednosti energija i kriva se zatim ekstrapolira do odbroja koji je ekvivalent aktivnosti tog standarda. Energija koja odgovara tom odbroju predstavlja nulti prag detekcije instrumenta u keV-ima. Drugi korak nakon određivanja praga bi bio određivanje apsolutne aktivnosti uzorka ekstrapolacijom integralnog spektra na nultom pragu detekcije.

2.5.2.2 Korekcija u slučaju kombinacije obojenog i hemijskog prigušenja

Korekcione krive hemijskog i obojenog prigušenja ispoljavaju sve veće razlike pri: 1. sve višem nivou prigušenja prisutnim u uzorku i 2. nižim energijama β -emitera, poput ^3H i ^{14}C (slika 2.12a), s obzirom da su u pitanju različiti mehanizmi koji izazivaju prigušenje.



Slika 2.12. (a) Korekcione krive hemijskog i obojenog prigušenja dobijene tehnikama eksternog standarda; (b) LS distribucije (hemijski i obojeno) prigušenih ^{14}C uzoraka identičnih aktivnosti i efikasnosti detekcije [L'Annunziata, 2012]

U slučaju obojenog prigušenja koji je rezultat rastvaranja, preporučuje se obezbojavanje uzorka hidroksid-peroksidom (izbeljivanje ili oksidacija organskih uzoraka do CO_2 i H_2O), nakon čega bi u uzorku bilo prisutno samo hemijsko prigušenje koje je neizbežno u svim uzorcima (osim u veštačkim neprigušenim standardima prečišćenim argonom). Ako je obojeno prigušenje posledica prirodne boje uzorka, uzorak se može razblažiti vodom ili se koriste *color-resistant* kokteli (npr. Ultima Gold). Ukoliko su u uzorku prisutni agensi i obojenog i hemijskog prigušenja u značajnoj meri (npr. pri $t\text{SIE} < 400$) i nije moguće obezbojavanje,

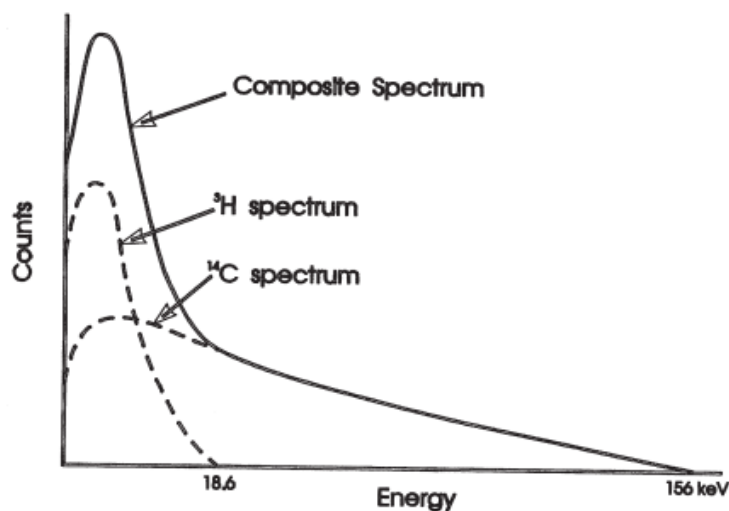
preporuka je da se koriste programi za korekciju obojenog prigušenja ili algoritmi koji uzimaju u obzir razlike između ova dva izvora prigušenja, koji su dostupni u većini modernih LSA brojača. Hemijsko prigušenje nastaje i zbog upotrebe rastvarača koji su jaki prigušivači, pa se u laboratoriji mogu izabrati rastvarači koji će manje doprinosti hemijskom prigušenju u uzorku (pregled rastvarača po jačini prigušenja koje izazivaju u LSA merenjima dat je u tabeli 2.5).

Tabela 2.5. Pregled hemijskih agensa prigušenja po jačini [L' Annunziata, 2012]

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

2.5.3 Smeša radionuklida u jednom uzorku

S obzirom da svi radionuklidi β -emiteri generišu kontinualni spektar energija β -čestica od 0 do E_{max} , javlja se problem ukoliko se uzorak sastoji od smeše više radionuklida, jer će se spektri preklopiti (slika 2.13). Da bi se kvantitativno izračunale aktivnosti svakog radionuklida posebno, moraju se izračunati odbroj i efikasnost za svaki radionuklid, a postoji nekoliko LSA metoda koje je moguće primeniti [L' Annunziata, 2012], ali koje neće biti razmatrane u radu.



Slika 2.13. Kompozitni spektar smeše ^3H i ^{14}C , kao posledica preklapanja spektara ova dva radionuklida [L' Annunziata, 2012]

2.5.4 Luminescencija

Luminescencija u tečnim scintilacionim koktelima podrazumeva emisiju fotona koja prati ekcitaciju molekula nakon apsorpcije energije koja ne potiče od nuklearnog zračenja.

Bioluminescencija. Predstavlja emisiju fotona (0 - 10 keV) kao posledicu biohemijskih reakcija, što predstavlja pogodnu priliku za biohemijska ispitivanja, pa se u te svrhe scintilacioni detektor može podesiti da broji samo luminescentne događaje (*Single Photon Counting mode* pomoću samo jednog aktivnog PMT-a, kolo za koincidentna merenja je isključeno).

Fotoluminescencija i hemiluminescencija. Luminescentni spektar se karakteriše niskim energijama opsega 0 - 6 keV. Fotoluminescencija je rezultat izlaganja smeše uzorak + scintilacioni koktel UV zračenju, predstavlja emisiju usamljenog fotona i traje svega nekoliko minuta. Njena potpuna eliminacija postiže se odlaganjem pripremljenih LSC uzoraka na tamnom mestu na 10 - 15 minuta [L'Annunziata 2012]. Hemiluminescencija je često prisutan problem prilikom LSA merenja; predstavlja emisiju fotona koja nastaje neposredno nakon pripreme uzorka kao rezultat hemijskih reakcija (jer dodavanjem scintilacionog koktela rastvoru uzorka nastaju ekscitovani molekuli zbog promene pH-vrednosti i zbog hemijskih interakcija među komponentama - primera radi, prisustvo vodonik-peroksida u uzorku uvek indukuje hemijske reakcije). U toku hemiluminescentnih reakcija, iz scintilacionog koktela se emituju pojedinačni fotoni. Stoga je većina LSC uređaja opremljena sa dva PMT-a, postavljenih jedan naspram drugog. S obzirom da hemiluminescencija generiše samo jedan foton, aktiviraće se samo jedan fotomultiplikator. S druge strane, fotoni koji su posledica nuklearnih raspada u uzorku, aktiviraju oba PMT-a jer predstavljaju izotropne multifotonske događaje. Koincidentno brojanje eliminiše događaje emisije usamljenih fotona, mada ukoliko je prisutan veliki broj, neki mogu proći kroz koincidentno kolo brojača i biti registrovani kao niskoenergetski odbroj koji potiče od radionuklida u uzorku. Detekcija ovog usamljenog fotona koincidentnim kolom (od dva PMT-a) opisana je relacijom (Horrocks&Kolb):

$$N_C = 2 \tau_R N_1 N_2 , \quad (2.17)$$

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

Noviji tečni scintilacioni brojači mogu da odrede stepen luminescencije u uzorku u procentima zajedno sa njegovim *CPM* i *DPM* vrednostima:

$$\text{luminescencija [\%]} = \frac{\text{mogući koincidentni događaji}}{\text{realni koincidentni događaji}} \cdot 100. \quad (2.18)$$

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

- hemijski metod - neutralizacija jako alkalnih rastvora neoksidujućom (npr. sirćetnom) kiselinom
- kontrola temperature - grejanje uzorka do 40 °C podstiče odvijanje hemiluminescentnih reakcija sve do njihovog prestanka (svako povećanje od 10 °C dvostruko ubrzava reakciju)
- podešavanje regiona detektovanih odbroja - region odbroja se podesi iznad ~10 keV, što osigurava da nijedan registrovan impuls neće poticati od luminescencije. Naravno, u cilju

određivanja DPM, potrebno je pri izradi kalibracione krive prigušenja i merenja uzoraka takođe podesiti isti region odbroja. Metod se primenjuje kod svih radionuklida osim kod tricijuma s obzirom na veoma niske energije njegovog raspada [Takiue et al, 1984].

- odloženo koincidentno brojanje (*delayed coincidence counting*), ili nasumično koincidentno brojanje - kolo sa 20 ns odloženim brojanjem dodato je jednom od dva fotomultiplikatora. Radioaktivni uzorak se meri istovremeno kada je ovo kolo uključeno i kada je isključeno. Kada se vrši koincidentno brojanje bez odlaganja, detektuju se odbroji koji potiču i od radioaktivnog raspada i od luminescencije. Događaji koji potiču od raspada prihvataju se u koincidentnom kolu jer su zabeleženi kao izotropni multifotonski događaji, ali se i luminescencija, tj. događaji usamljenih fotona prihvataju zbog njihovog visokog odbroja u uzorku i detektovani su u okviru vremena odlučivanja brojačkog kola. Ukoliko koincidentno brojanje radi sa odloženim modom koji je dodat jednom od PMT-a, samo će se detektovati događaji sa usamljenim fotonom koji potiču od luminescencije, zbog svog učestalog visokog odbroja. Radioaktivni raspad neće se detektovati u koincidentnom kolu zbog 20 ns odlaganja u jednom fotomultiplikatoru. Konačno, odbroji sakupljeni sa i bez uključenog kola od 20 ns odlaganja, oduzimaju se po MCA kanalima u regionu visina impulsa ekvivalentnim energijama od 0 – 6,0 keV. Rezultujući spektar predstavlja događaje nuklearnog raspada bez hemiluminescentne interferencije. Detekcija i korekcija luminescencije na ovaj način omogućena je za sve radionuklide bez obzira na energiju njihovog raspada.

2.5.5 Statički efekat

Elektrostatičko pražnjenje generiše fotone koji su takođe izvor smetnje tokom LSC merenja. Statički elektricitet nastaje trenjem ili pritiskom između dva materijala; pa kada se neprovodni materijali razdvoje, jedan deo zadržava pozitivno, a drugi negativno naelektrisanje. Statički elektricitet se sastoji od naelektrisanih jona, a to su atomi izvan ravnoteže u električnom smislu, koja nastaje kada se elektroni otpuste ili prime. Intenzitet statičkog elektriciteta meri se kao pozitivan ili negativan napon na površini materijala reda veličine nekoliko desetina hiljada volti. Pražnjenje statičkog elektriciteta je slučajan događaj, koji se može desiti prilikom pripreme uzoraka u vialima, pogotovo u uslovima niske vlažnosti u laboratorijama koje se zagrevaju suvim vazduhom. Karakteristika statičkog elektriciteta je njegova stabilnost, jer se može zadržavati na površini viala dug period. Ukoliko dođe do elektrostatičkog pražnjenja prilikom merenja scintilacione bočice u detekcionoj komori, to izgleda kao električna svetlosna oluja u ili na površini viala, zbog čega se detektuju nasumični impulsi.

Četiri metode redukuju ili eliminišu statički elektricitet sa LSC viala: upotreba elektrostatičkog kontrolora, adekvatan izbor viala, antistatičko brisanje i održavanje odgovarajuće vlažnosti u laboratoriji tokom pripreme uzoraka i tokom njihovog merenja.

2.5.6 Efekat zidova

Prilikom merenja uzoraka u plastičnim vialima sa klasičnim koktelima (na bazi rastvarača ksilena, toluena ili pseudokumena), organski scintilatori mogu probiti zid plastične bočice. Ovo je poseban problem ukoliko se primenjuje metod korekcije prigušenja na osnovu eksternog standarda, jer plastični viali u čije zidove je prodro rastvarač mogu scintilirati, što bi izazvalo distorziju visina impulsa u spektru eksternog standarda. To bi dovelo do merenja

netačnih QIP parametara, tj. do pogrešno određene efikasnosti detekcije, i najzad, do pogrešno izračunate aktivnosti uzorka. Ovaj problem je prevaziđen upotrebom ekološki bezbednih koktela u kombinaciji bilo sa plastičnim ili staklenim vialima, ili upotrebom klasičnih koktela u staklenim vialima.

2.6 Statistika brojanja

S obzirom da merenja radioaktivnosti generišu podatke različitih stepena pouzdanosti i validnosti, pri analizi rezultata se moraju primeniti principi statistike brojanja. U ovom delu rada biće reči samo o problemu praga detekcije kojeg je posebno bitno definisati pri niskofonskim merenjima, kao i o uticaju vremena merenja na postignutu preciznost, odnosno mernu nesigurnost rezultata.

2.6.1 Statističko zaključivanje

Generalno govoreći, statističko zaključivanje je način odlučivanja zasnovan na određenoj verovatnoći. U užem smislu, statistički zaključak dozvoljava procene ili predviđanja iz dobijenih podataka.

Testiranje hipoteza. Statistička hipoteza je tvrdnja o verovatnoći funkcije gustine neke slučajne varijable. Pod testiranjem statističkih hipoteza smatra se procedura odlučivanja da li odbaciti ili prihvatiti hipotezu. Neka je izvesna tvrdnja na osnovu izmerenih rezultata H_0 definisana kao *nulta hipoteza*. Njoj suprotstavljena je *alternativna hipoteza*, H_1 , tvrdnja koja se prihvata ukoliko se H_0 odbaci. Tada će *kritični region* biti deo distribucije sa vrednostima rezultata merenja koji dovode do odbacivanja H_0 , odnosno, to je region prihvatanja H_1 . Ovaj region je određen tzv. kritičnom vrednošću. Konkretan primer odlučivanja, u kom se nakon merenja uzorka mogu doneti odluke da li je uzorak radioaktivan ili nije, prikazan je u tabeli 2.6. Dalje, uvode se parametri: α -verovatnoća da se napravi greška I tipa (odbijanje hipoteze H_0 koja je tačna, tj. prihvatanje H_1 - odluka da je uzorak radioaktivan kada zapravo nije), i β -verovatnoća da se napravi greška II tipa (prihvatanje hipoteze H_0 koja nije tačna - odluka da uzorak nije radioaktivan kada zapravo jeste).

Ukoliko je cilj testirati istinitost nulte hipoteze, potrebno je prvo odabrati parametar α . Najčešće se za parametar α biraju vrednosti 0,01 - 0,05 (znači, pri merenju uzorka koji zapravo nije radioaktivan u 1-5% slučajeva se donosi pogrešan zaključak). Parametar α predstavlja veličinu kritičnog regiona, tj. površinu regiona odbacivanja (slika 2.14). Verovatnoća α da se napravila greška I tipa predstavlja nivo statističkog značaja pri odbacivanju nulte hipoteze.

Tabela 2.6. Moguće posledice donesene odluke. H_0 je hipoteza da uzorak nije radioaktivan, H_1 je hipoteza da je uzorak radioaktivan

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

Intervali poverenja. Moguće je da procene intervala sadrže nepoznati parameter pri merenjima, i zbog toga ih treba izražavati preko verovatnoće. Neka je θ parameter koji treba proceniti. Takođe, neka se iz merenja mogu dobiti informacije o dve slučajne varijable X_1 i X_2 , pri čemu važi $X_1 < X_2$. Ako je za te slučajne varijable ispunjen uslov o verovatnoći:

$$P(X_1 < \theta < X_2) = 1 - \alpha, \quad (2.19)$$

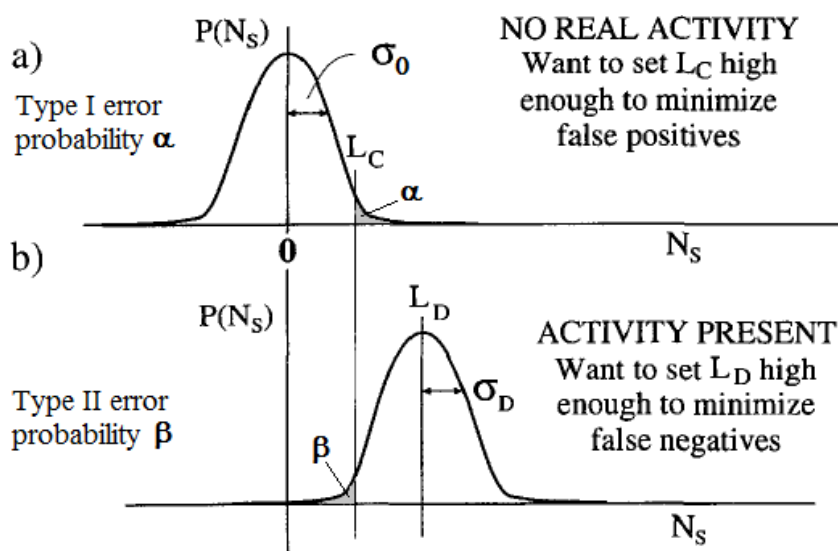
tada su X_1 i X_2 intervali procene parametra θ sa nivoom poverenja $100(1 - \alpha)\%$. Ako su x_1 i x_2 realizacije obeju slučajnih varijabli, nazivamo ih intervalima poverenja, $x_1 < \theta < x_2$ na $100(1 - \alpha)\%$ za parametar θ . Veličina $1 - \alpha$ je nivo poverenja za dati interval. Drugim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

2.6.2 Detekcioni limiti

Merenja radioaktivnosti karakteriše varirajući nulti nivo u skladu sa *background*-om. Zbog toga je neophodno ustanoviti limit detekcije u slučaju kada je aktivnost uzoraka veoma niska. U praksi je zgodno koristiti statistički određene nivoe kao što su:

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

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



Slika 2.14. Greške I i II tipa [Knoll, 2000]

Pri merenju uzoraka veoma niskih aktivnosti treba razmotriti dva fundamentalna problema; da li se na osnovu neto odbroja uzorka S zaključuje da je uzorak radioaktivan, i da li je parameter srednje vrednosti odbroja $\mu_S > 0$. U drugom pitanju možemo definisati hipoteze $H_0: \mu_S = 0$ i $H_1: \mu_S > 0$. U skladu sa statističkim varijacijama odbroja, pri zaključivanju se mogu napraviti dve greške: greška I tipa ukoliko se zaključi da je aktivnost uzorka veća od nule kad je zapravo ona jednaka nuli, i greška II tipa ukoliko se zaključi da je aktivnost nula kad je zapravo ona različita od nule. Verovatnoća da se napravi greška I tipa je jednaka α . Kritična granica L_C će zavisiti od maksimalne vrednosti α i od standardne devijacije raspodele neto signala za veliki broj merenja σ_0 kada je prava vrednost $\mu_S = 0$. Da bi radioaktivnost uzorka

bila detektovana, potrebno je da rezultat merenja bude $S > L_C$. Distribucija verovatnoće mogućih ishoda merenja, u slučaju da je prava vrednost neto signala nula (slika 2.14 a), ima presek u L_C tako da faktoru $1 - \alpha$ odgovara tačna odluka “radioaktivnost nije detektovana”. Verovatnoća da se napravi greška II tipa - β , takođe zavisi od dobijenog odbroja (slika 2.14 b).

Kada se ustanovi kritična granica L_C , moguće je ustanoviti i *a priori* detekcioni limit L_D na osnovu: L_C , nivoa β za II tip greške i standardne devijacije σ_D , koja karakteriše distribuciju verovatnoće neto signala kada je njegova prava vrednost $\mu_S = L_D$. Na slici 2.14 su prikazane krive I i II tipa grešaka, i statistički nivoi L_C i L_D . Srednja vrednost μ_S može biti u intervalu $(0, L_D)$. Kada je $\mu_S \in (0, L_C)$ donosi se odluka da uzorak nije radioaktivan. Kada je $\mu_S \in (L_C, L_D)$ uzorak može biti radioaktivan, ali je za slučaj $\mu_S = L_D$ greška II tipa minimalna. Dakle, u slučaju $L_C < \mu_S < L_D$ iako postoji detekcija radioaktivnosti, ona se ne može smatrati pouzdanom jer greška II tipa nije minimalna.

Kritična granica i detekcioni limit su definisani kao:

$$L_C = k_\alpha \sigma_0, \quad (2.20)$$

$$L_D = L_C + k_\beta \sigma_D, \quad (2.21)$$

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

Prilikom analize signala koji se detektuju usled radioaktivnih raspada, pretpostavlja se da se raspodele *background*-a (B) i sume signala *background + source* (B+S) pokoravaju Poasonovoj raspodeli. Za dovoljno velike odbroje, dobijaju se približno normalne distribucije, pa je u tim uslovima varijansa neto odbroja data kao:

$$\sigma^2 = \sigma_{S+B}^2 + \sigma_B^2 = \mu_S + \mu_B + \frac{\mu_B}{n}, \quad (2.22)$$

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

$$L_C = k_\alpha \sigma_0 = k_\alpha (\mu_B + \sigma_0^2)^{1/2}, \quad (2.23)$$

$$\sigma_D^2 = \sigma_{S+B}^2 + \sigma_B^2 = \mu_S + \mu_B + \sigma_0^2 = L_D + \sigma_0^2. \quad (2.24)$$

Iz izraza (2.21) sledi:

$$L_D = L_C + k_\beta (L_D + \sigma_0^2)^{1/2}. \quad (2.25)$$

Rešavanjem jednačina (2.23) i (2.25), dobija se:

$$L_D = L_C + \frac{k_\beta^2}{2} \left\{ 1 + \left[1 + \frac{4L_C}{k_\beta^2} + \frac{4L_C^2}{k_\alpha^2 k_\beta^2} \right]^{1/2} \right\}. \quad (2.26)$$

Na osnovu srednje vrednosti i standardne devijacije dobijene pri merenjima bez izvora, moguće je izračunati L_C i L_D za odabrane vrednosti α i β pomoću izraza (2.23) i (2.26). U slučaju $k_\alpha = k_\beta = k$, izraz (2.21) se znatno uprošćava:

$$L_D = k^2 + 2L_C. \quad (2.27)$$

Prema izrazu (2.20) zaključujemo da odbroj u nekom uzorku postoji ako je veći od nekog broja standardnih devijacija raspodele odbroja, pri čemu se taj faktor k_α može odabrati tako da obezbedi unapred određeni stepen poverenja u zaključak [Slivka et al, 2000]. Ukoliko se dogodio odbroj baš na kritičnoj granici, i na primer, smatramo da ima 5% šanse da zaključimo da je postojao odbroj iako ga ustvari nije ni bilo (tj. 95% smo sigurni da odbroj nije

statistički značajan), pišemo da je $\alpha = 0,05$, a iz statističkih tabela za jednostranu verovatnoću normalne raspodele nalazimo $k_\alpha = 1,645$. Jednostrana verovatnoća je izabrana jer nas interesuje prekoračenje nivoa samo na jednoj, višoj strani raspodele [Slivka et al, 2000]. Odavde sledi:

$$L_C = 1,645 \sigma_0 \text{ (granica poverenja 95\%)} \quad (2.28)$$

Uvedimo još neka pojednostavljena: na osnovu merenja uzorka i *background*-a, ukoliko uzorak nije radioaktivan, $\sigma_{S+B}^2 = \sigma_B^2$, u izrazu (2.22) dobija se $\sigma = \sqrt{2\sigma_B}$. Ukoliko su značajne samo fluktuacije na osnovu statistike brojanja, $\sigma_B = \sqrt{B}$, sledi da je kritična granica za nivo poverenja 95%:

$$L_C = 1,645 \sqrt{2B} = 2,33\sqrt{B} . \quad (2.29)$$

Time se izraz (2.27) svodi na:

$$L_D = 2,71 + 4,65\sqrt{B} , \quad (2.30)$$

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

Prethodni odeljak je poslužio kao uvod za definisanje *LLD* (*lower limit of detection*) ili najniže detektabilne aktivnosti (*MDA*, *minimal detectable activity*) ili minimalne detektabilne koncentracije (*MDC*, *minimal detectable concentration*), računate za neto odbroj sa 95% verovatnoćom iznad *background*-a, koja se, u opštem slučaju i u LSC merenjima računa prema relaciji:

$$MDA [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{L_D}{60 \varepsilon V T X} , \quad (2.31)$$

u kojoj figurišu:

L_D – (granica detekcije), “*true net*” signal detektovan sa određenom verovatnoćom;

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

ε – efikasnost detekcije [CPM/DPM];

$V[\text{l}]$ – zapremina uzorka;

$T[\text{min}]$ – vreme merenja;

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

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

$$L_D = 4,65\sqrt{B} . \quad (2.32)$$

2.6.3 Vreme brojanja

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

$$\sigma_S^2 = \sigma_{S'}^2 + \sigma_B^2 . \quad (2.33)$$

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

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{S'}}{S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_B}{S}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{S'}}{S'}\right)^2 \frac{S'^2}{S^2} + \left(\frac{\sigma_B}{B}\right)^2 \frac{B^2}{S^2} = \frac{1}{S'\Delta t} \frac{S'^2}{S^2} + \frac{1}{B\Delta t} \frac{B^2}{S^2}, \quad (2.34)$$

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = S^{-2} \left(\frac{S'}{\Delta t} + \frac{B}{\Delta t} \right) = (S' - B)^{-2} \frac{S' + B}{\Delta t}. \quad (2.35)$$

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

$$\left(\frac{\sigma_S}{S}\right)^2 = \left[S' \left(1 - \frac{B}{S'} \right) \right]^{-2} \frac{S' + B}{\Delta t} = \frac{1}{S'^2} \frac{S' + B}{\Delta t} \sum_{k=1}^{\infty} k \left(\frac{B}{S'} \right)^{k-1}, \quad (2.36)$$

odakle sledi da povećanje vremenskog intervala merenja smanjuje mernu nesigurnost. Iz izraza (2.36) sledi da je iz zahteva nivoa preciznosti, σ_S/S , moguće proceniti potrebno vreme merenja Δt [Eriksen et al, 2002].

2.7 Optimizacija LSC merenja

Optimizacija spektralnog prozora-regiona brojanja ROI. Pre merenja je potrebno podesiti prozor brojanja, tj. odrediti donji i gornji nivo diskriminatora visina impulsa, a optimizacija prozora se vrši na osnovu izmerene vrednosti *figure of merit* (FOM), parametra koji određuje kvalitet metode merenja za izabrani region:

$$FOM = \frac{(\text{Efficiency} [\%])^2}{\text{Background} [\text{min}^{-1}]}. \quad (2.37)$$

Optimizacija se sprovodi na osnovu snimanja spektara: (1) uzorka radionuklida od interesa i (2) *background*-a, u cilju dobijanja maksimalne vrednosti FOM, što omogućuje izbor regiona. Podeseni region je optimalan isključivo za dati radionuklid, veličinu uzorka, vrstu viala i hemijski sastav koktel-uzorak (kao i nivo prigušenja) i korišćeni LSA instrument.

Vreme merenja. Greška merenja odbroja uzorka, kao i sam odbroj, funkcija su vremena merenja. Ovo je posebno bitno ukoliko su odbroji uzorka bliski *background*-u, tada se optimizacija LSC merenja vrši povećavanjem vremena merenja uzorka i *background*-a, jer što je duže vreme merenja, niža je granica detekcije *MDA* (*LLD*), što je razmotreno u poglavlju 2.6.2, izraz (2.31).

Redukcija *background*-a. Prvi način je kontrola temperature (hlađenje radi redukcije termalnog pozadinskog zračenja PMT-a i radi održavanja hemijske stabilnosti uzorka). Drugo, izgradnja podzemnih laboratorija (radi eliminacije visokoenergetskih kosmičkih zraka) omogućuje merenje niskih aktivnosti poput ^3H u podzemnim vodama ili ^{14}C datiranja.

Redukcija pozadinskog zračenja efikasno se postiže i zaštitom brojača od spoljašnjeg zračenja, koja može biti aktivna i pasivna. Pasivnu zaštitu obezbeđuje olovo (mase i do 1000 kg), redukujući γ -zračenje iz okoline (građevinskog materijala i materijala iz konstrukcije instrumenta) i meku mionsku komponentu iz kosmičkog zračenja. Pored olova, obično se koriste bakar i kadmijum (apsorbuje sekundarno X-zračenje koje nastaje u olovu od kosmičkih zraka). Aktivnu zaštitu čini zaštitni detektor sa ili bez antikoincidentnog kola, koji okružuje deo sa dva fotomultiplikatora i uzorkom. Ovaj detektor može biti od čvrstog kristalnog scintilatora velike gustine i atomskog broja, ili scintilatora na bazi mineralnih ulja, ili od plastičnih scintilatora, i vrši eliminaciju γ -zraka iz sredine, kao i mekih i tvrdih mionskih komponenti.

Pomenimo još metode diskriminacije impulsa: PSA, PAC i TR-LSC. PSA (*Pulse Shape Analysis*) funkcioniše na osnovu činjenice da signal nuklearnog raspada proizvodi promptne impulse na LSC brojaču, dok *background* događaji daju impulse dužeg vremena trajanja. Diskriminacija impulsa na osnovu njihovog oblika omogućuje da se razdvoje signali koji potiču od nuklearnih raspada od *background* događaja, a optimizacija diskriminatora vrši se za određeni tip i veličinu viala, i za hemijski sastav koktel-uzorak. Drugi metod je PAC (*Pulse Amplitude Comparator*), koji poredi amplitude izlaznih impulsa iz svakog fotomultiplikatora. Za događaje koji potiču iz scintilacionih viala, oba PMT registrovaće fotone približno istog intenziteta, dok će događaj poreklom iz okoline generisati impulse različitih visina u dva PMT-a. Ukoliko PAC pokazuje značajnu devijaciju od vrednosti 1, impuls se proglašava *background*-om. TR-LSC (*Time-Resolved LSC*) je metod redukcije *background*-a tako što se diskriminišu impulsi na osnovu broja impulsa koji slede nakon inicijalnog impulsa (događaja) u toku datog vremenskog perioda. Te impulse (koji slede inicijalni) uglavnom stvara pozadinsko zračenje i stoga se oni daleko češće pojavljuju nakon neprigušenih *background* događaja, a ređe nakon događaja u scintilacionom koktelu.

Efikasnost detekcije. Vrsta izotopa ili sastav mešavine uzoraka, kao i vrsta scintilacionih koktela određuju efikasnost detekcije. Ona predstavlja procenat emitovanih događaja koji daju detektabilni impuls fotona;

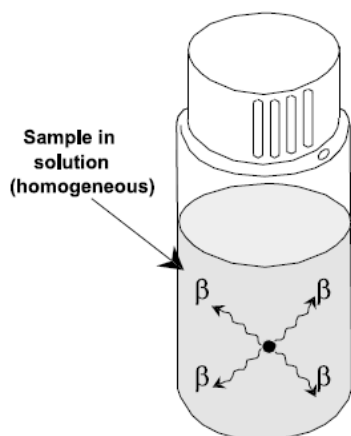
$$\varepsilon [\%] = \frac{N (\text{odbroj})}{A (\text{aktivnost})} = \frac{CPM}{DPM} \cdot 100. \quad (2.38)$$

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

Usled emisija čestica sa energijama ispod prosečne, kao i gubitaka fotona zbog samih karakteristika uzoraka, nekada odbroj pada ispod 1 fotona po događaju i ne registruje se u instrumentu. Prigušenje može u toj meri redukovati impulse i ispod granice detekcije, pri tom redukujući i ukupnu efikasnost detektora, zato je važno primenjivati neki od postojećih metoda (poglavlje 2.5.2) da bi se na osnovu tih kalibracionog metoda prigušenja, i na osnovu izmerenog nivoa prigušenja odredila efikasnost. Pojedine komponente u koktelu mogu sprečavati deekscitaciju i produžiti ekscitaciju na tripletna stanja, dok druge (O_2 , CCl_4 , CHCl_3 , itd.) “kupe” elektrone i interaguju sa višim energetske stanja, tripletima π -elektrona, redukujući odloženu komponentu tj. povećavajući time alfa *spillover*, odnosno odbroje u β -MCA. Zbog toga je bitno, koliko je god moguće, prilagoditi hemijsku kompoziciju seta prigušenih α/β standarda (čijim snimanjem je izrađena korekciona kriva prigušenja) hemijskoj kompoziciji realnih uzoraka.

Izbor koktela. Pogodno izabran koktel značajno poboljšava merenje. Ukoliko su odbroji niski, potrebno je izabrati koktel koji ima što veći kapacitet u smislu zapremine uzorka, uz održavanje maksimalne efikasnosti detekcije i minimalnog *background*-a.

Veličina i tip viala. Jedna od prednosti LSC tehnika je svakako 4π geometrija brojanja (slika 2.15). Ova geometrija uzorka omogućuje homogenost kompletnog uzorka: s obzirom da je analizirani uzorak potpuno rastvoren u scintilacionom koktelu, emitovani fotoni (scintilacije) u svim pravcima biće detektovani, tako da radijacija obrazuje sferu površine $4\pi r^2$.



Što se tiče tipa viala, poznato je da plastične bočice indukuju manji odbroj *background*-a od staklenih (FOM plastičnih viala može biti veći i za 15 – 30 %), jeftinije su i nelomljive. S druge strane, stakleni viali su transparentni pa se lakše uočavaju neželjena svojstva uzorka tipa obojenost, nehomogenost, talog nakon pripreme itd. Dalje, viali manjih zapremina imaju manji *background* uz istu efikasnost kao i veći viali. Problem sa malim vialima je u malom kapacitetu uzorka, pa se u eksperimentima koji zahtevaju maksimalnu zapreminu uzorka koriste veći viali.

Slika 2.15. 4 π geometrija LSC uzorka [L'Annunziata, 2012]

2.8 Quantulus 1220TM

Quantulus 1220TM (*Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Wallac 1220TM Quantulus*, proizvođač Perkin Elmer, Finska), slika 2.16, je tečni scintilacioni spektrometar koji može meriti veoma niske nivoe radioaktivnosti (veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida). Koristi se za detekciju α - i β - zračenja, Čerenkovljevog zračenja, X-zraka, Auger-ovih elektrona, luminescencije i γ -zračenja. Njegove osnovne prednosti u odnosu na druge tipove detektora su:

- visoka stabilnost, i u slučaju dugog vremena merenja
- napredno razdvajanje α - i β - spektara, zahvaljujući klasifikaciji nezavisnih amplituda impulsa na osnovu njihovog oblika
- pasivna atenuacija zračenja iz okoline (olovna zaštita sa dovoljno niskom radioaktivnošću); i aktivna zaštita od kosmičkog zračenja i zračenja iz sredine, koja sprečava gubitke u efikasnosti detekcije.

Koncept Quantulus-a kao uređaja konstruisanog od niskoaktivnih materijala, omogućio je precizna merenja niskih nivoa radioaktivnosti u okolini, kao i datiranje izotopom ¹⁴C. Tricijum, na primer, se može meriti tehnikama tečne scintilacione spektroskopije (LSC) i u gasnim proporcionalnim brojačima (GPC). Prilikom analize voda, pogodniji je LSC metod zbog direktnog kombinovanja uzorka sa tečnim scintilacionim koktelom, zbog manje zahtevne pripreme uzorka i veće efikasnosti brojanja.

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

U cilju što tačnijeg merenja niskih aktivnosti, u narednom tekstu biće reči o tome kako je postignuta optimizacija uslova merenja kod Quantulus-a, zasnovana na: sofisticiranim metodama redukcije pozadinskih efekata, merenju zasnovanom na tehnologiji višekanalnih analizatora, fleksibilnom vremenu merenja, sposobnosti smanjenja elektronskog šuma i velikom kapacitetu smeštanja i obrade podataka u memoriji računara.

Rad sa uzorcima. Maksimalna zapremina uzorka je 20 ml, mada se ekstrakcijom i tehnikama za obogaćivanje uzorka mogu postići i veće zapremine i veća osetljivost. Fleksibilno rukovanje sa uzorcima uspostavljeno je pomoću tri, programski kontrolisana, 4×5 matična niza za uzorke. Uzorci se mere u ciklusima po nekoliko puta uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja, a na kraju merenja se računa prosečna vrednost rezultata. Moguće je i zadati

vreme merenja individualno za svaki uzorak. Efikasnost i pozadinsko zračenje se mogu odrediti i tokom merenja nepoznatih uzoraka, što omogućuje monitoring stabilnosti i uzorka i instrumenta, kao i detekciju eventualnih varijacija pozadinskih efekata, pa je samim tim i merenje pouzdanije. Moguće je i rad pod ekstremnim ili promenljivim uslovima, s obzirom da se unutrašnjost instrumenta održava na konstantnoj temperaturi u okviru 12 °C razlike u odnosu na temperaturu okoline. Hlađenje pomoću 4 elektronski bešumna Peltier-ova elementa može se i poboljšati uvođenjem cirkulacije vode.



Slika 2.16. Quantulus 1220™ (Wallac)

2.8.1 Detektorska zaštita

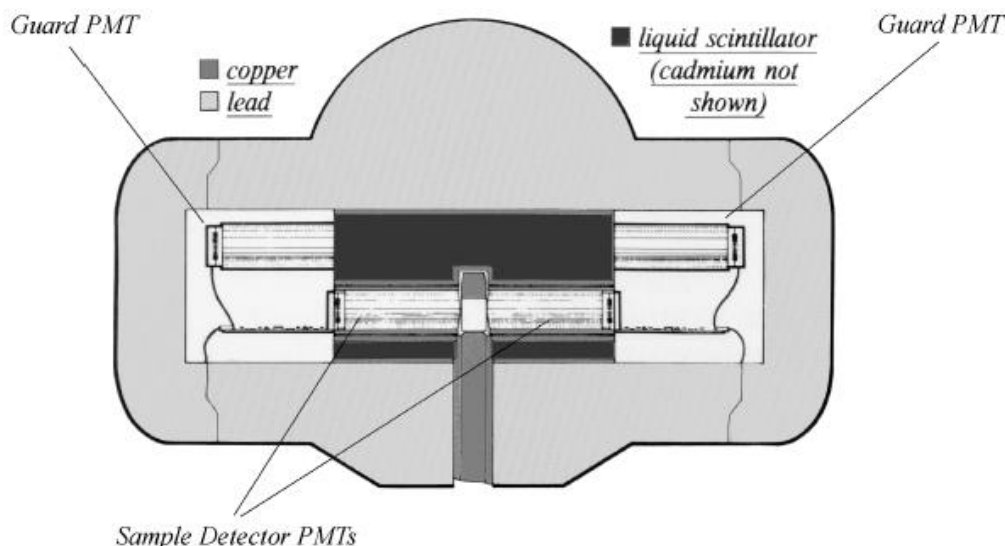
Radi postizanja što niže granice detekcije, instrument mora biti stabilan tokom dugih vremenskih perioda brojanja i pozadinski efekti moraju biti maksimalno umanjeni. Oko komore sa vialima Quantulus ima ugrađen sistem *background* redukcije, koji se sastoji od pasivne i aktivne zaštite (slika 2.17).

Pasivna zaštita. Čine je (1) masivna asimetrična olovna zaštita (niske radioaktivnosti) koja atenuira veći deo γ -zračenja iz okoline i meku mionsku komponentu kosmičkog zračenja, i (2) sloj bakra koji apsorbuje X-zračenje i termalne neutrone koji nastaju u olovu interakcijom kosmičkih zraka. Olovna zaštita težine 630 kg, najdeblja je direktno iznad komore za merenje, oko 20 cm (tu je najveći intenzitet kosmičkog zračenja), dok zračenje sa donje strane komore atenuira zemlja pa je tu zaštita debljine 15 cm. Bočne strane komore zaštićene su od γ -zračenja iz okruženja detektora slojem 7 - 11 cm olova. Prolaz signala podešen je ispod termalnih efekata PMT-a, pri čemu je dozvoljena detekcija najslabijih signala izazvanih spoljašnjim zračenjem u zaštitnom veto detektoru. Pasivna zaštita ne uklanja tvrdu mionsku komponentu kosmičkog zračenja ni visokoenergetsko γ -zračenje.

Aktivna zaštita od detekcije koincidentnih događaja (uspostavljanjem anti-Komptonovske zaštitne tehnologije) je zasnovana na scintilatoru na bazi mineralnog ulja. Služi otklanjanju prirodnih fluktuacija koje potiču od pozadinskih efekata, tj. otklanja signale koji se registruju od uzorka a poreklom su od γ -zraka iz okoline i 100 % miona energija reda GeV, čiji fluks

varira u skladu sa promenama atmosferskog pritiska i vlažnosti vazduha. Ako merenje traje duži vremenski period nema potrebe za korekcijom atmosferskog pritiska u Quantulus-u.

Aktivnu zaštitu čini asimetrični štiti sa tečnim scintilatorom, tj. cilindar u čijoj cevi je postavljen beta detektor. Ova cev je van ose, pa je debljina scintilatora najveća iznad komore za merenje i fotomultiplikatorskih cevi. Aktivni element u zaštiti je scintilator na bazi mineralnog ulja, čije scintilacije registruju dva dodatna PMT-a.



Slika 2.17. Šema detektorske komore sa aktivnom i pasivnom zaštitom u Quantulus-u 1220™ [L'Annunziata, 2012].

U Quantulus-u su upotrebljena dva fotomultiplikatora za detekciju pozadinskih efekata i dva zasebna za odbroj koincidentnih događaja. Komora sa uzorkom je zatvorena unutar zaštitnog (veto) detektora, a uzorak, kao i detektorov štiti, optički su izolovani jedan od drugog i tako doprinose redukciji pozadinskih efekata, koja je nezavisna od stepena prigušenja u uzorku i od dužine impulsa. Svaki događaj detektovan ovim detektorom simultano sa detektorom uzorka ne prihvata se kao događaj u uzorku. Znači da detektor uzorka, odnosno dva PMT-a oko uzorka, rade u antikoincidenciji sa zaštitnim veto detektorom - sa dva fotomultiplikatora oko zaštite.

Brze čestice kosmičkog zračenja mogu izazvati Čerenkovljevo zračenje u staklu PMT-a. Da bi se prihvatanje ovih signala u instrumentu izbeglo, aktivna zaštita takođe okružuje i fotomultiplikatorske cevi.

Ukoliko jonizujuće zračenje stvori ekscitovane atome i molekule, koji u aktivnoj zaštiti izazivaju scintilacije, one se mogu detektovati u PMT cevima zaštitnog detektora. Impuls u zaštitnom detektoru aktivira logički signal. Ukoliko je signal u koincidenciji sa impulsom beta detektora, to se može iskoristiti ili da se spreči A/D konverzija impulsa (analognog u digitalni signal) ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora i da se omogući da konvertovani impuls bude smešten u drugom delu (Half 2) MCA. Funkcionisanje aktivne zaštite i monitoring intenziteta pozadinskog zračenja u toku merenja mogu se uspostaviti prema dve metode:

(a) MCA 2 (drugi višekanalni analizator) meri energetski spektar pozadinskog zračenja u zaštiti, pošto je elektronika zaštitnog detektora ista kao i kod beta detektora. Konfiguracija

MCA 2 se može podesiti da drugi deo (Half 2) ovog analizatora meri impulse iz zaštite koji su u koincidenciji sa impulsima beta detektora, dok se u prvom delu (Half 1) mere svi ostali antikoincidentni impulse. *Background* signali nisu stabilni jer variraju u zavisnosti od kosmičkog fluksa, tj. od Sunčeve aktivnosti, atmosferskog pritiska ili mase vazduha koja je iznad instrumenta.

(b) Ako se koristi logički signal iz zaštite kao memorijski podeljen signal za prvi dualni višekanalni analizator MCA 1 (slika 2.18), prvi deo MCA 1 (Half 1) će sadržati spektar uzorka u antikoincidenciji sa zaštitom - prihvaćene odbroje iz uzorka, a MCA 1 Half 2 će sadržati spektar impulsa iz beta detektora koji su u koincidenciji sa zaštitom - odbijene odbroje.

Aktivna zaštita redukuje pozadinske efekte bez gubitaka u efikasnosti detekcije, a obezbeđuje odlične performanse brojača čak i u području sa značajnom aktivnošću u okruženju (u okolini Černobila npr.). Osnovni napredak tehnike primenjene na Quantulus-u za koincidentno brojanje događaja je u izolaciji između zaštitnog veto detektora i detektora uzorka. To znači da kvalitet uzorka i scintilatora ne utiče na uspešnost redukcije pozadinskih efekata, jer signal koji potiče od samog uzorka ne prodire u zaštitni detektor.

Izmereni *blank*-ovi u alfa prozoru niži su do 2,9 puta, a u beta prozoru i do 4,4 puta ukoliko je antikoincidentni štitič aktivan [Feng et al, 2013]. Antikoincidentna zaštita ne samo da redukuje *background*, već različito utiče na odbroje različitih radionuklida [Feng et al, 2013], na α -, β - i β/γ - emitere bez β/γ kaskadnih događaja, njen uticaj je zanemarljiv, međutim kod β/γ - emitera sa β/γ kaskadnim emisijama značajno redukuje odbroje.

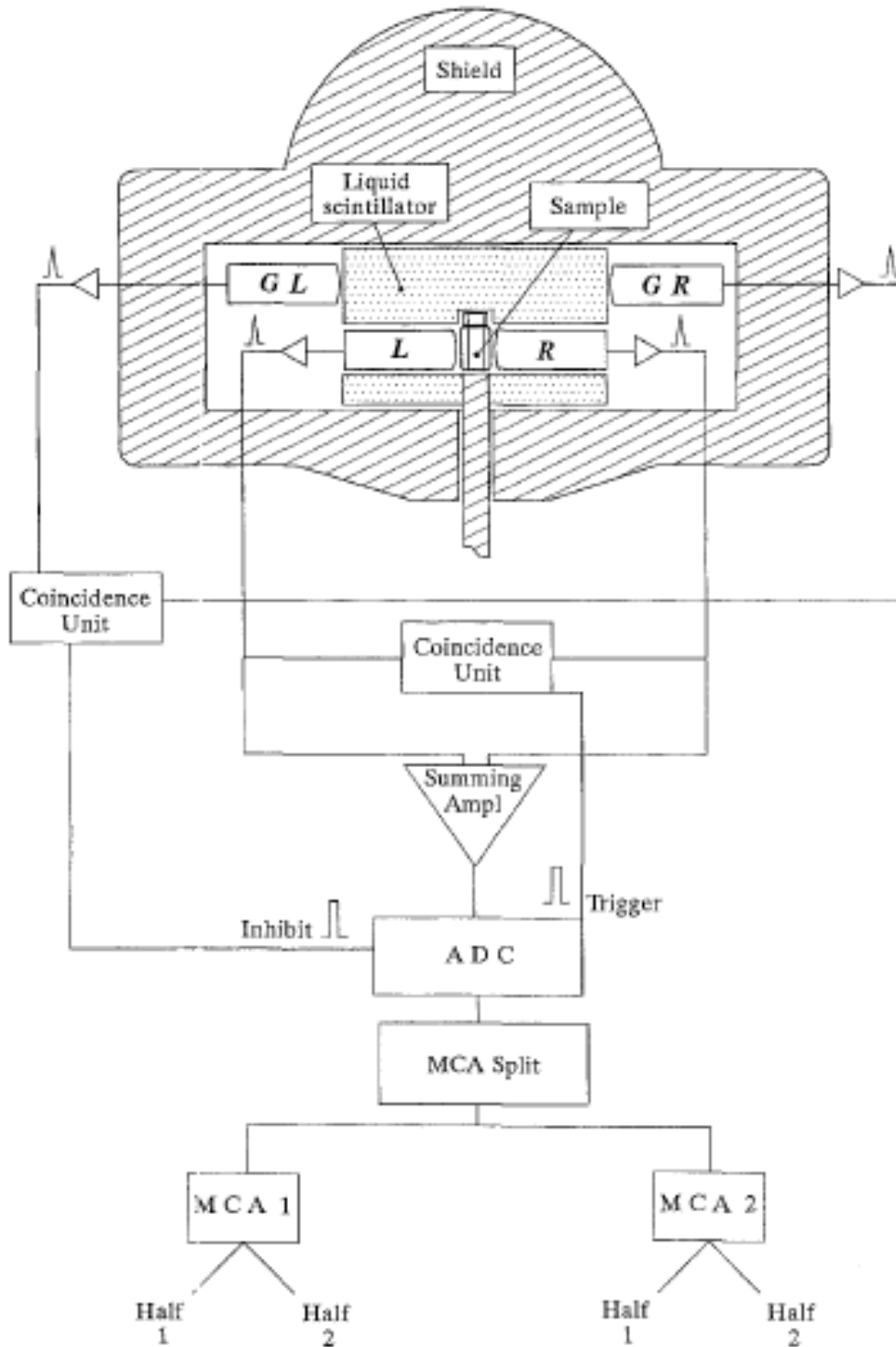
2.8.2 Tehnologija višestrukih višekanalnih analizatora (MCA)

Tačnost u prikupljanju podataka na Quantulus-u postignuta je jer se ne posmatraju samo parametri koji su povezani sa statistikom brojanja, već i parametri koji opisuju okruženje instrumenta tipa varijacije fluksa, kontaminacija radonom i slično. Tokom dugog perioda brojanja neophodnog za merenje niskih aktivnosti, moraju se pratiti stabilnost uzorka i promene efikasnosti detekcije. Takođe je neophodno detektovati i korigovati hemiluminescenciju i statički elektricitet. Dalje, efikasnost aktivne zaštite će takođe uticati na rezultate, pa se i njene eventualne varijacije moraju pratiti. Sve ove zahteve ne mogu ispuniti brojači bazirani na diskriminaciji visine impulsa ili tehnologija sa jednim "statičkim" višekanalnim analizatorom, već je uveden princip merenja pomoću više programabilnih ⁵ MCA.

U Quantulus-u se nalaze dva dualno programabilna višekanalna analizatora (MCA, *MultiChannel Analyzer*), jedan služi kao aktivna zaštita, a drugi beleži spektre. Oni su podeljeni na dve polovine i omogućuju simultano merenje četiri spektra, svakog sa rezolucijom od 1024 kanala. Možemo ih podesiti tako da logički signal koji može doći iz koincidentnog kola, elektronike analizatora impulsa, aktivne zaštite ili zaštitnih fotomultiplikatora, može biti selektovan tako da se pokrene ili zaustavi A/D konverzija impulsa ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora (konvertovani impuls se smešta u Half 2 MCA). Pojačavač impulsa daje linearni spektar visina impulsa. Konverzija analognog u digitalni signal je logaritamaska. Logaritamsko predstavljanje spektra ima tu prednost konstantne relativne energetske rezolucije, a za niskoenergetske izotope (tipa ³H) poboljšavaju se mogućnosti

⁵ Korisnik može sam da selektuje analogne impulse koji će biti konvertovani u digitalne signale. Softverske komande takođe dozvoljavaju selekciju logičkih signala, aktivaciju i sprečavanje procesa konverzije.

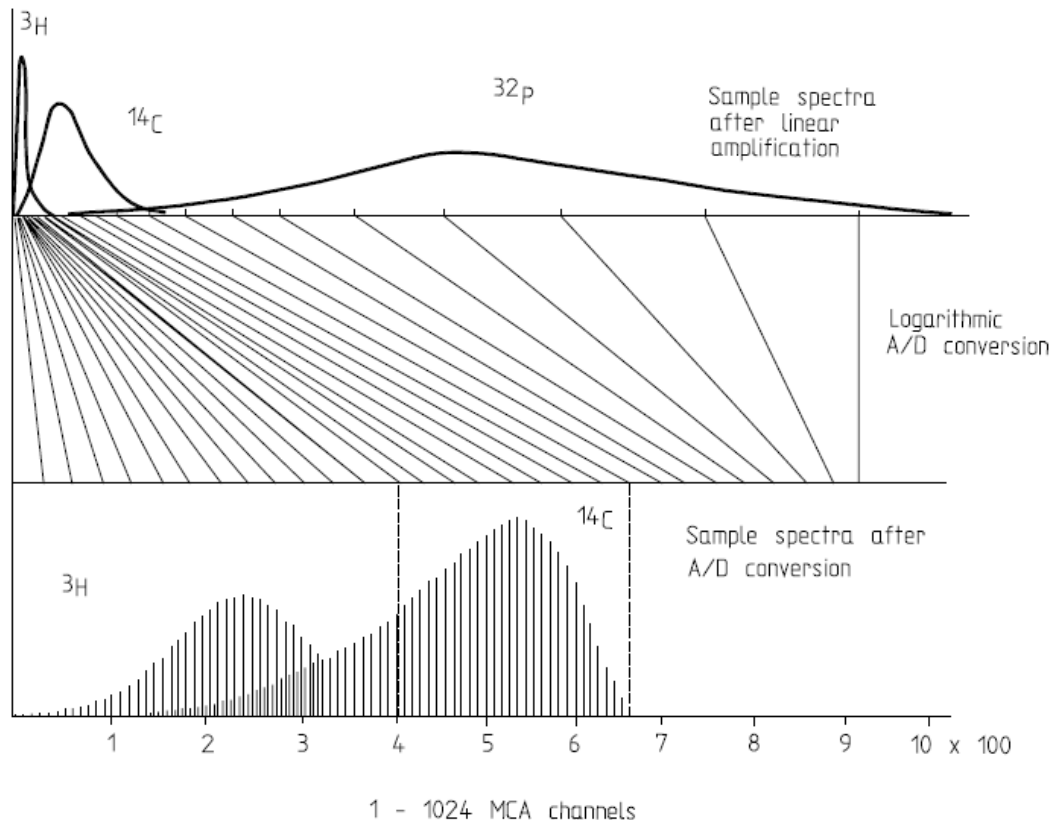
optimizacije odnosa signal-prema-background-u. Logaritamski prikaz "proširuje" spektar, prikazujući ga u većem opsegu kanala u odnosu na linearni spektar višekanalnog analizatora, i zbog toga je moguće, nakon izvršene optimizacije uslova merenja, podesiti opseg merenja (odrediti granice prozora) u manjim koracima, što će, u krajnjoj liniji, povećati rezoluciju spektra (slika 2.19).



Slika 2.18. Uloga višekanalnog analizatora MCA1 u aktivnoj antikoincidentnoj zaštiti [Vaca et al, 1998]

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

Koincidentno kolo sa zakasnelom koincidencijom (*Delayed Coincidence Circuit*, DCOS) postavljeno je za tricijum i druge niskoenergetske beta emitere, da bi se detektovao interferirajući proizvoljan koincidentni signal, poput hemiluminescencije. Zakasneli koincidentni impuls je usmeren na višekanalni analizator MCA i čuva se kao hemiluminescentni spektar, kojim se zatim vrši korekcija koincidentnog spektra (oduzimanjem ova dva spektra) po svim kanalima.



Slika 2.19. Funkcija višekanalnog analizatora. Izgled spektara posle linearnog pojačavanja i nakon A/D konverzije [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Što se tiče upotrebe MCA prilikom merenja, postoje ugrađene MCA konfiguracije za analizu ^3H ili ^{14}C , koje se selektuju i daju optimalne uslove merenja sa maksimalnom zaštitom. Na primer, kod konfiguracije za merenje tricijuma, eliminiše se šum iz fotomultiplikatora i koincidentni signali iz zaštite i uzorka, snima se hemiluminescentni spektar preko DCOS u Half 2, a zadržava spektar koji potiče od aktivnosti uzorka u Half 1.

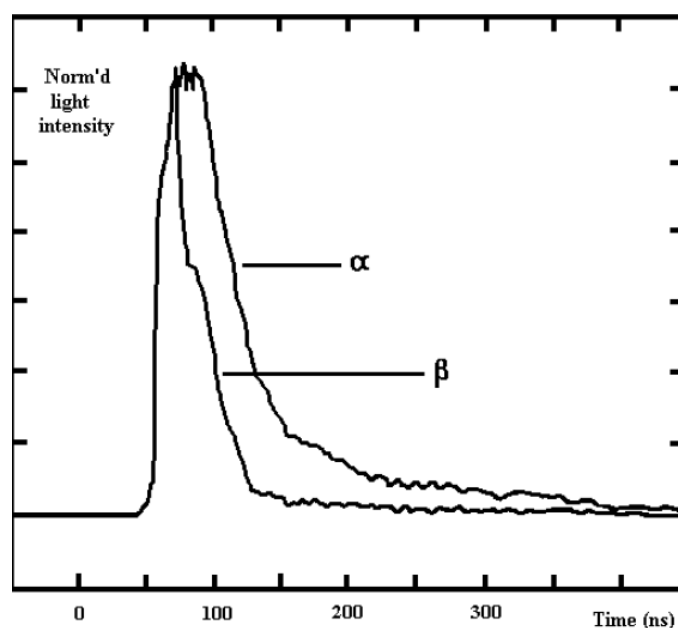
2.8.3 Analiza impulsa na Quantulus-u

Korisnicima su dostupna dva kola analize impulsa: analizator oblika impulsa (*Pulse Shape Analysis*, PSA) koji vrši separaciju alfa i beta spektara kao i dodatnu redukciju pozadinskih efekata; i komparator amplituda impulsa (*Pulse Amplitude Comparator*, PAC),

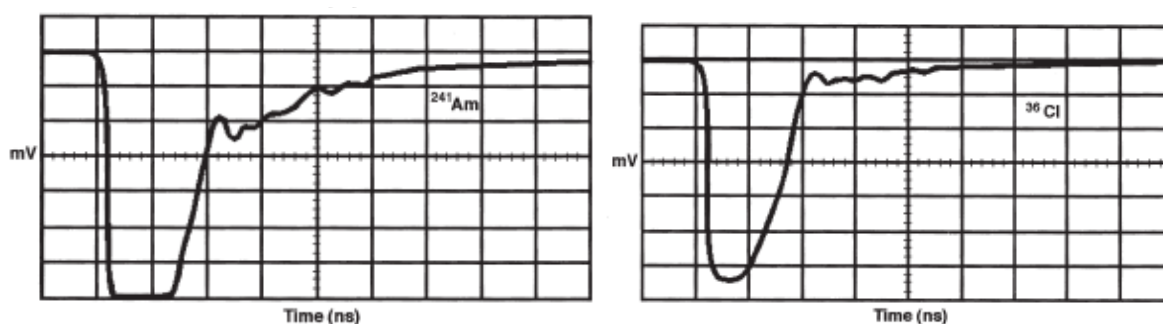
koji se koristi da se izbegne mešanje elektromagnetnih signala između fotomultiplikatora, što umanjuje uticaj pozadinskih efekata.

2.8.3.1 Analiza oblika impulsa (PSA)

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



a)



b)

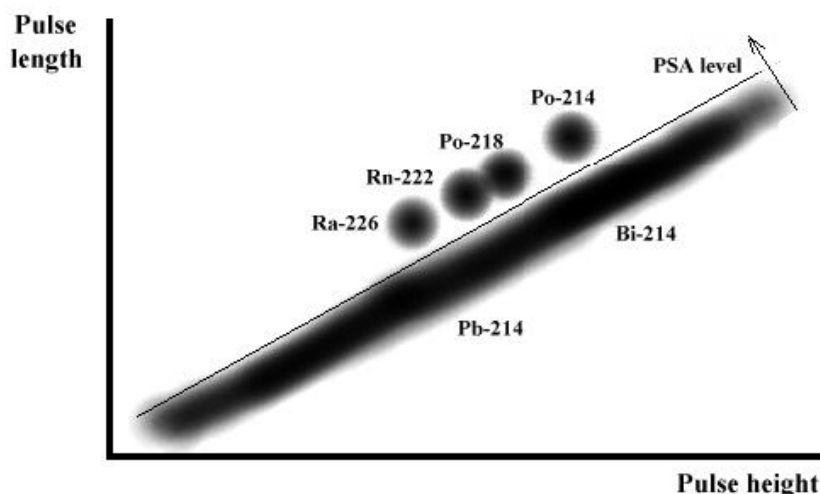
c)

Slika 2.20. (a) Oblici impulsa za α - i β -događaje u opštem slučaju. Prikazani su primeri: (b) za ^{241}Am , i (c) za ^{36}Cl [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Alfa čestice emituju energiju od 5 MeV ili više, pa je moguć nastanak tripletnih stanja u rastvaraču, koja se deekscituju do osnovnog stanja sporije od singletnih stanja produkovanih β -česticama. Prema [Pates et al, 1998], odložena komponenta (rep signala) je funkcija broja

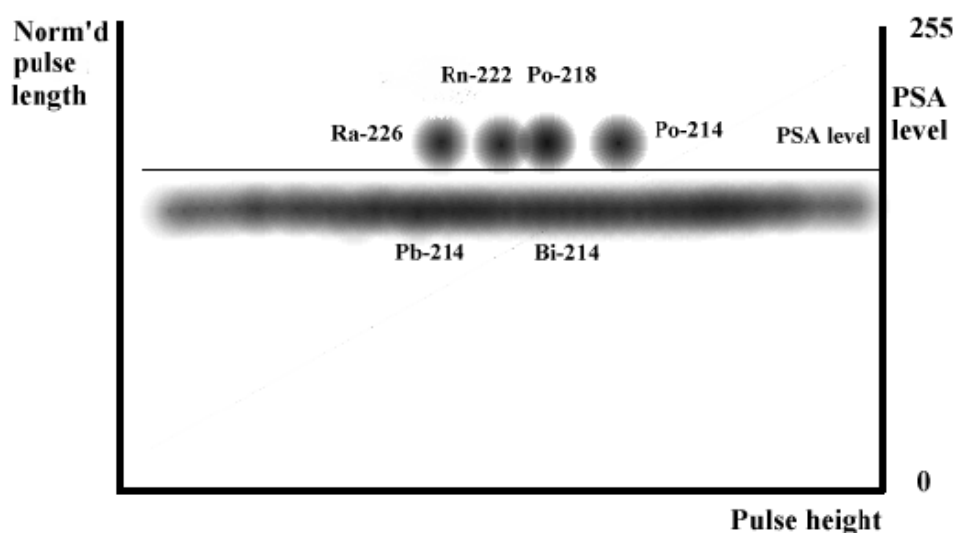
singletnih i tripletnih ekscitovanih stanja π -elektrona koji se generišu prolaskom jonizujućeg zračenja kroz scintilacioni koktel, tako da alfa čestice (tj. teške naelektrisane čestice) proizvode više tripletnih stanja od lakih beta čestica. Merenje vremena trajanja ili dužine impulsa omogućuje identifikaciju čestice koja je izazvala taj impuls, a to dalje omogućuje simultano snimanje čistih α - i β -spektara. Alfa pozadinski efekti su prilično redukovani primenom PSA kola u odnosu na ukupne pozadinske efekte u uzorku, koji je sastavljen većinom od kratkih impulsa beta tipa.

Pulse length vs. pulse height for Ra-226 by Quantulus



Slika 2.21. 3D spektar ^{226}Ra u zavisnosti od amplitude impulsa (ukupnog signala) i dužine impulsa ("repa" signala) [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Normalized pulse length vs. pulse height for Ra-226 by Quantulus



Slika 2.22. 3D spektar ^{226}Ra u zavisnosti od amplitude impulsa i dužine impulsa normirane na amplitudu impulsa [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Princip rada analizatora oblika impulsa je sledeći: integraljenjem repa impulsa za dovoljno dug vremenski period postaje moguće razlikovati kratke i duge impulse (slika 2.20), a zatim se vrši normiranje informacije o dužini impulsa na visinu impulsa, čime se postiže nezavisnost amplitude.

Spektar amplituda (energija) α/β impulsa se u ovom procesu transformiše u trodimenzioni odbroj u zavisnosti od amplitude impulsa i spektra impulsa (slike 2.21 i 2.22). Elektronsko razdvajanje impulsa na α - i β -spektar postiže se deljenjem ravni amplitude/dužine impulsa u dva dela pomoću prave koju korisnik može podesiti: impulsi iznad nje se usmeravaju na spektar dugih impulsa (čist α -spektar), a impulsi ispod nje se smeštaju u spektar sa kratkim impulsima (čist β -spektar). Položaj linije podele kontroliše se podešavanjem PSA nivoa, i zavisice od vrste rastvarača, scintilatora i nivoa prigušenja.

PSA radi simultano sa antikoincidentnim zaštitnim detektorom (ali nezavisno od njega), od kojeg je optički izolovan detektor oko uzorka. U procesu razdvajanja spektara, pogrešno klasifikovani α/β impulsi manji su od 0,2 %, što je računato za uzorak 8 ml vode + 12 ml koktela.

PSA primena. *Background* kod LSC detektora se većim delom sastoji od kratkih impulsa i stoga pripada β -spektu, dok su α -*background* impulsi obično mnogo manji od 0,1 CPM. Zato se raspadi iz nizova prirodnih radionuklida mogu meriti sa većom osetljivošću ako se mere samo njihove alfa emisije, a ne njihova ukupna α/β aktivnost. Druga primena je merenje izrazito niskih α -aktivnosti u prisustvu daleko značajnih β -aktivnosti. Na primer, Wallac-ovi brojači mogu registrovati manje od 1 DPM α -aktivnosti u prisustvu 60000 puta veće β -aktivnosti.

PSA nivo moguće je podesiti tako da "odseče" efikasnost brojača β -impulsa za npr. 5%, što bi redukovalo β -*background* pogotovo u slučaju upotrebe staklenih bočica, pri čemu bi se i dodatno redukovao već nizak *background* postignut radom antikoincidentnog zaštitnog detektora. Softver omogućuje podešavanje PSA nivoa na osnovu vrednosti *FOM*. Analogno ovom, α -*background* redukuje se "odsecanjem" efikasnosti brojača α -impulsa.

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

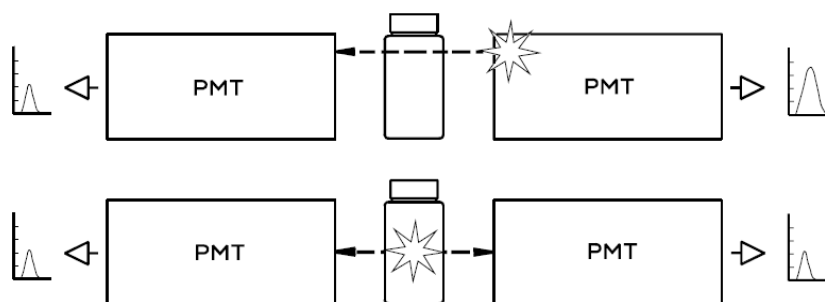
Efikasnost detekcije α -čestica može ostati blizu 100 % i pri visokim nivoima prigušenja, što pre svega, znači da je PSA nivo dobro podešen, i zbog činjenice da je broj emitovanih fotona po raspadu reda nekoliko hiljada, pa ima prostora za gubitak fotona a da se raspadi ipak registruju. Sa povećanjem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

Najbolja energetska rezolucija za α -čestice u LSC brojačima je oko 300 keV FWHM. Što je viši nivo prigušenja, slabija je rezolucija. Doduše, na rezoluciju utiče i tip viala: prozirne bočice rasejavaju svetlost i daju bolju rezoluciju (teflonske su najbolji izbor, staklene imaju slabiju energetska rezoluciju). Tokom dugog stajanja uzorka, dolazi do pogoršanja energetske rezolucije zbog akumuliranih α -emitera na površini viala. Zbog toga je geometrijski faktor

manji od 1 za raspad koji se dešava na površini. α -čestice mogu biti i delimično apsorbovane u zidovima. Slabija energetska rezolucija i efikasnost će rezultovati stvaranjem niskoenergetskog repa od α -pikova, a ovaj efekat moguće je sprečiti dodavanjem HCl koncentracije 0,1 - 0,5 M.

2.8.3.2 Poređenje amplituda impulsa (PAC)

PAC smanjuje komponentu pozadinskog zračenja koja je izazvana optičkim "crosstalk"-om, odnosno mešanjem elektromagnetnih signala u toku LSC merenja. Dobar deo *background*-a u LSC merenjima nastaje zbog fluorescencije i Čerenkovljevog zračenja u fotomultiplikatorima, koji potiču od kosmičkog zračenja, γ -zračenja iz okoline i rezidualnih radioaktivnih nečistoća u materijalima od kojih su konstruisani detektori. Tipično je da se odgovarajući koincidentni impuls sastoji od komponente sa relativno velikom amplitudom iz pogođenog PMT-a i malom amplitudom iz drugog PMT-a koji takođe može detektovati neke od emitovanih fotona (tzv. *crosstalk*), slika 2.23. Scintilacije u uzorku u vialu, sa druge strane, produkuju koincidencije sa mnogo manjim relativnim razlikama između komponenti amplituda iz pojedinačnih PMT-a.



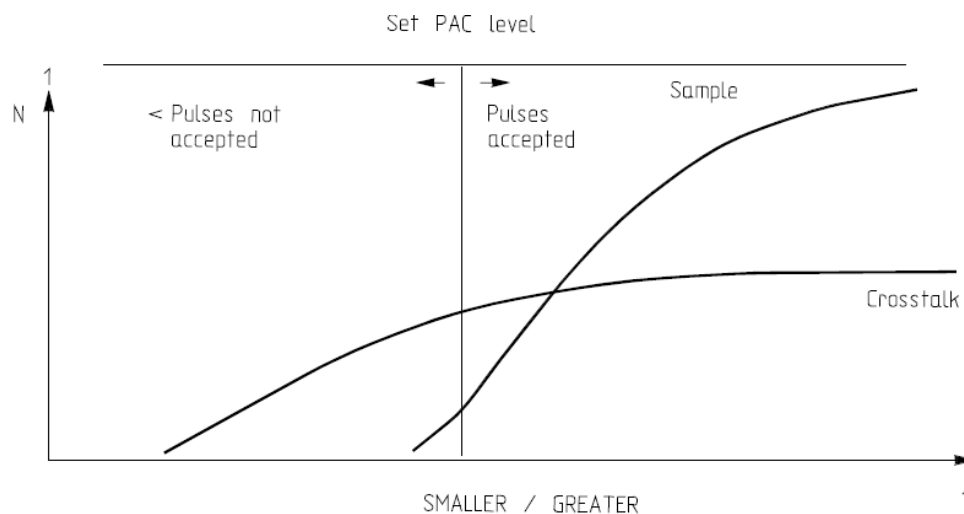
Slika 2.23. Osnovni princip rada PAC-a [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

Koincidentni impuls sastoji se od izlazne komponente iz oba zasebna PMT-a. Manji ili veći odnos amplituda ovih dvaju komponenti ima neku vrednost unutar opsega od približno nule (u slučaju da se amplitude značajno razlikuju) do jedinice (kada su amplitude iste). U skladu sa navedenim, manji, odnosno veći odnosi koincidencija u uzorku biće raspoređeni mnogo bliže jedinici, za razliku od *crosstalk* koincidencija ostvarenih među fotomultiplikatorima.

Pristupom PAC kolu brojača (*mode 6*) selektujemo PAC kao deo sistema koji učestvuje u postavljanju uslova za propuštanje, zaustavljanje ili deobu signala na višekanalnom analizatoru. Korisnik može da podesi PAC nivo od 1 - 256 (1 znači da je PAC kolo isključeno), koji odgovara manjim/većim odnosima amplituda, koji su u opsegu od vrednosti bliskih nuli do oko 0,8.

PAC se ponaša kao diskriminator, tako da što je viši PAC nivo selektovan, to međusobno bliže amplitude iz pojedinačnih PMT-a moraju biti da bi detektovani koincidentni impulsi bili prihvaćeni (slika 2.24). Optimalno podešen PAC nivo se može naći merenjem standarda datog izotopa i *background*-a za dati uzorak na raznim PAC nivoima, i najbolji nivo će biti onaj sa najvećom postignutom *FOM* vrednosti. Poređenje amplituda impulsa je posebno efikasno u slučaju upotrebe staklenih viala u kojima se mere ^{14}C uzorci sa niskim nivoom

prigušenja, i u ovakvim uzorcima se pokazalo da PAC nivoi > 180 imaju velik uticaj na *FOM* vrednost.

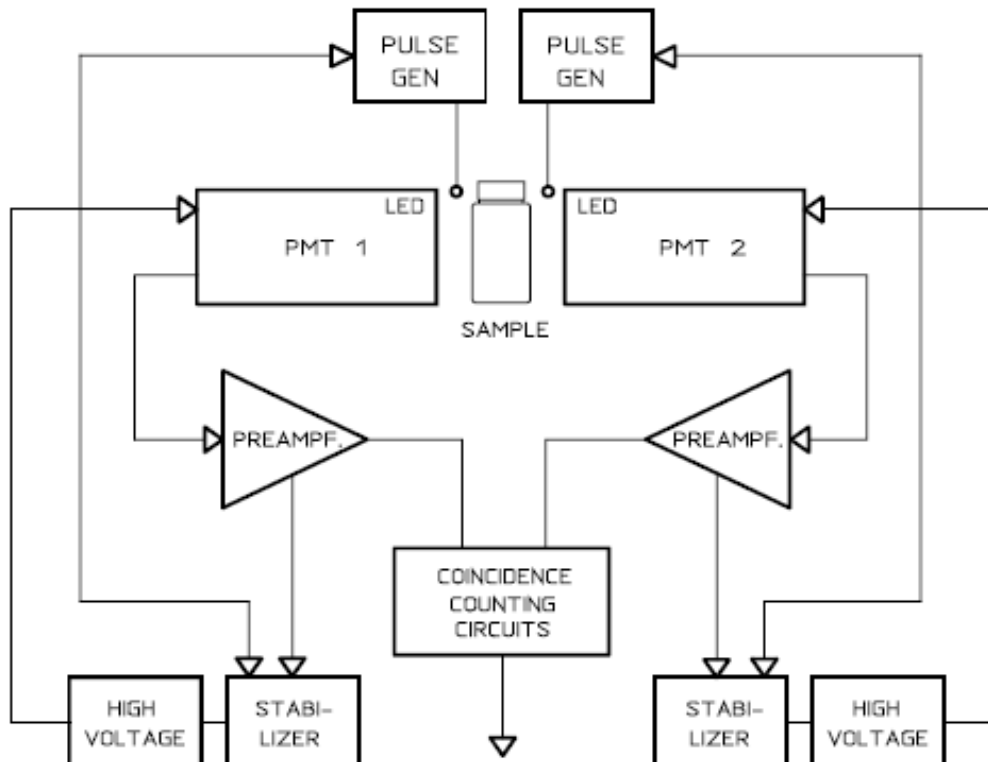


Slika 2.24. Uloga PAC kola kao diskriminatora [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

2.8.4 Automatska stabilizacija kontinualnog spektra ACSS

ACSS (*Automatic Continuous Spectrum Stabilizer*) obuhvata GaAsP LED-diodu (koja svetli oko 60 puta u sekundi) i povratnu spregu do visokonaponskog napajanja fotomultiplikatora. Izlazni signal iz PMT-a poredi se sa unapred postavljenim referentnim nivoom i visoki napon reguliše ukoliko se dogodi bilo kakav pomeraj, kao što prikazuje šema 2.25. Tako se koriguju promene u detekciji svetlosti ili u fotomultiplikatorskoj elektronici, što, u konačnici, obezbeđuje stabilnost odbroja (*CPM*) uzorka do na 0,2 % u toku 24 h (uzeta je u obzir normalna statistička varijacija *CPM* vrednosti koja je u samoj prirodi radioaktivnog raspada). Kako visoki napon automatski podešava merenu vrednost, moguće je i isključiti ga kada nije neophodan, a u Quantulus-u se uključuje samo kada je uzorak u komori za merenje, što produžava trajanje PMT-a i poboljšava njegove performanse. Sledeća pogodnost ACSS sistema je da nema potrebe za komplikovanim dvostrukim zatvaračima svetlosti koji bi zaštitili detektore kada se uzorak ubacuje u komoru, zato što je tada isključen visoki napon na detektoru. Podizač uzorka sam se ponaša kao zaštita svetlosti kada je uzorak u komori za merenje, što čini sistem pouzdanijim i jednostavnijim u mehaničkom smislu.

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



Slika 2.25. ACSS system - Wallac instrumenti [Instrument manual 1220 Quantulus, PerkinElmer]

2.8.5 Redukcija elektronskog šuma

Moderne laboratorije su opremljene elektronskom opremom čije uključivanje i isključivanje može izazvati smetnje u radu LSC brojača, zbog čega se mogu registrovati kratki ali intenzivni impulsi, tj. pikovi sa visokim odbrojem. Dalje, upotreba plastičnih viala može izazvati probleme sa statičkim elektricitetom ukoliko se bočice naelektrišu prilikom pripreme uzoraka ili pomeranja unutar brojača. I statički elektricitet se registruje u vidu nasumičnih pikova sa visokim odbrojem. Iz ovih razloga su konstrukciji Quantulus-a dodati:

- Peltier-ov sistem za hlađenje, jer se pri niskim temperaturama redukuju termalne smetnje.
- impulsna elektronika, predpojačavač i pojačavač impulse, dizajnirani tako da pojačaju odnos signala prema fonu i tako ga izdvoje, čemu služe i visok prednapon, PSA i PAC kola.
- prigušivači radio-frekvencija, koji registruju pomenute smetnje i sprečavaju rad brojača sve dok traju smetnje.
- AC HV jonizator, neutrališe statički elektricitet sa površine viala. Metalni cilindri, postavljeni kao držači vala sa uzorcima u kasetama i svetlosnim zastorima eliminišu statički elektricitet, a prilikom uvlačenja uzorka u detekcionu komoru, visoki napon razelektriše i dejonizuje preostali statički elektricitet.
- mehanizam izmene uzoraka na tacnama, konstruisan tako da izazove minimalno trenje među njima. Bočice su postavljene unutar metalnih posudica koje štite od svetlosti, i koje potpomažu eliminaciju statičkog elektriciteta.

- visok ulazni prednapon, koji eliminiše niskoenergetske pozadinske efekte posebno kod staklenih viala ispod kanala 300 i poboljšava vidljivost *background*-a (samim tim se povećava vrednost *FOM*), pa ima puno prednosti kod visokoenergetskih β -emitera tipa ^{14}C .

2.8.6 Korekcija prigušenja na Quantulus-u

Visokoenergetski γ -izvor sa niskom aktivnošću (^{152}Eu , 1 μCi ili 37 kBq) nalazi se u kapsuli od nerđajućeg čelika u blizini komore za merenje. Logaritamska krajnja tačka spektra je dobro definisana pa se zbog toga SQP(E) koristi u Quantulus-u kao parametar prigušenja. Kompenzacija za prigušenje može se izvršiti upotrebom kalibracione krive zavisnosti efikasnosti detekcije od stepena prigušenja, odnosno nivoa eksternog standarda SQP(E). Ova korekciona kriva prigušenja dobija se merenjem seta standarda, serije uzoraka koji sadrže isti radionuklid u scintilacionom koktelu sa istim koncentracijama aktivnosti, ali sa različitim nivoom prigušenja što smanjuje njihove CPM odbroje.

Kada se meri odbroj koji potiče od spoljašnjeg standarda, konfiguracija višekanalnih analizatora se ne može menjati. Merenje SQP(E) se vrši u dve faze:

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

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

Quantulus je automatski podešen na SQP(E) merenje u pomenuta dva koraka u trajanju od 1 + 1 min, mada je moguće i manuelno podesiti vreme merenja. Prema zaključku eksperimenata predstavljenim u [Feng et al, 2013], statističke fluktuacije na izmeren SQP(E) uzorka uglavnom mogu da se zanemare, ali za uzorke sa izuzetno visokom aktivnošću ($> 10^6 \text{ min}^{-1}$), izmeren SQP(E) dobija se sa većim greškama i relativnim odstupanjem od realne vrednosti $\sim 3\%$, stoga je za uzorke sa odbrojima $\gtrsim 1 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$ preporuka da se SQP(E) meri u trajanju 10 + 10 min (duže vreme od navedenog ne dovodi do preciznijeg merenja), kako bi se redukovao uticaj statističkih fluktuacija.

Slična istraživanja o pouzdanosti izmerenog SQP(E) su predstavljena u radu [Minne et al, 2008]: merenja na aktivnim standardima $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ pokazala su odstupanja, tj. 1 - 4 % veće SQP(E) vrednosti od realnih. Problem je napravio ^{90}Y čiji se kraj Komptonovog spektra zbog velike energije nalazi na kanalu višem i od samog eksternog standarda ^{152}Eu , pa onda prilikom merenja SQP(E) uzorka prividno pomera granicu spektra tj. dobijenu SQP(E) vrednost, što je očiglednije ukoliko je aktivnost $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ veća. Zaključeno je da merenja duga od 1 + 1 min do 5 + 5 min na β -emiterima aktivnosti $> 100 \text{ Bq}$ sa $E_{max} > 1,5 \text{ MeV}$ dovode do preuveličanih SQP(E) vrednosti do 6 %. Problem se može rešiti ili dužim merenjima (preporuka 15 + 15 min) ili ukoliko je merenje vršeno na standardima nižih aktivnosti i nižih energija emitovanih beta čestica.

3 Određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama – rezultati i diskusija

Prirodne vode sadrže veliki broj alfa (Th, Ra, Po i izotopi U) i beta emitera (koji potiču iz prirodnog niza urana, torijuma i aktinijuma, kao i ^{40}K i veštačke izotope, ^{90}Sr i ^{137}Cs). Ingestija pijaće vode koji sadrži visoke koncentracije ovih radionuklida može da izazove ozbiljne zdravstvene probleme stanovništva. Merenja ukupne alfa/beta aktivnosti sprovode se kao *screening* metod radi otkrivanja prisustva dugoživećih emitera (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po) i ostalih radionuklida (^{40}K , ^{210}Pb , ^{228}Ra) u vodi, tj. radi opše procene da li ispitivani uzorak zahteva dalju analizu specifičnijim nuklearnim metodama [Salonen, 2006a].

S aspekta radioaktivnosti pijaćih voda, *World Health Organization* je propisala referentnu dozu od 0,1 mSv godišnje primljenu konzumiranjem pijaćih voda [European Commission, 1998]. Granične vrednosti za ukupnu alfa aktivnost od $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ i ukupnu beta aktivnost od $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ u pijaćim vodama propisane su Zakonom o zaštiti od jonizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti [Službeni glasnik RS 36/2009 i 93/2012] i Pravilnikom o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet [Službeni glasnik RS 86/2011]. Ukupna alfa aktivnost uključuje aktivnost svih alfa emitera, bez radona⁶, dok ukupna beta aktivnost obuhvata sve beta emitere izuzev ^3H i ^{14}C ⁷. Ukoliko izmerene vrednosti premašuju date granice, potrebno je odrediti koncentracije aktivnosti svakog pojedinačnog radionuklida.

3.1 Standardna metoda određivanja ukupne α/β aktivnosti u vodama

Određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti u pijaćim vodama omogućuje radiohemijsku analizu njenog sastava, što je u ekološkim studijama efikasan metod relativno brze provere da li voda sadrži povećanu koncentraciju bilo kog radionuklida. Metoda [ASTM D 7283-06] može da se primeni za određivanje koncentracije aktivnosti α -emitera iznad $0,037 \text{ Bq l}^{-1}$ (1 pCi l^{-1}) i beta emitera sa koncentracijom aktivnosti iznad $0,15 \text{ Bq l}^{-1}$ (4 pCi l^{-1}). Ova metoda može da se koristi i za direktna merenja ukupne alfa i beta aktivnosti u homogenim vodenim rastvorima sa koncentracijom aktivnosti alfa emitera iznad $1,8 \text{ Bq l}^{-1}$ (50 pCi l^{-1}) i koncentracijom beta aktivnosti iznad $3,7 \text{ Bq l}^{-1}$ (100 pCi l^{-1}). Metodom nije moguće utvrditi koji alfa odnosno beta radionuklidi su prisutni i u kojoj meri u analiziranom uzorku.

Odmah po uzorkovanju, najduže 5 dana nakon sakupljanja, uzorak vode se konzervira 2 M azotnom kiselinom (5 - 10 ml 2 M azotne kiseline po litru uzorka) da bi se pH vrednost dovela do ≤ 2 , i da bi se eliminisao uticaj polimerizacije, stvaranja koloidnih formacija i prekoncentrovanja sporim uparavanjem. Uzorak vode se zatim filtrira kroz $0,45 \mu\text{m}$ filter papir. Zakišeljani uzorak se čuva najmanje 16 h pre početka analiziranja (a najduže 4 dana nakon kojih je potrebno ponovo proveriti pH i eventualno ponoviti dodavanje 2 M azotne kiseline) i

⁶ Emanacija radona iz niza urana (^{222}Rn), torijuma (^{220}Rn) i aktinijuma (^{219}Rn) pre njihovog raspada može poremetiti tranzitnu ravnotežu. Zbog toga je preporuka da se merenje ukupne alfa aktivnosti vrši 72 h nakon pripreme uzorka (prema EPA 900.0), dok druge metode predlažu da se sačeka svega 3 h (Standard Methods 7110C), zavisno od interesa merenja.

⁷ Radionuklidi inkorporirani u isparljivim komponentama gube se tokom pripreme uzorka, što uključuje ^3H u sklopu molekula HTO ili ^{14}C u ugljen-dioksidu koji se formira nakon dodavanja kiseline.

zatim polako uparava do suva (uzorak se upari do zapremine 4 - 5 ml i zatim se prebaci u scintilacioni vial i dopuni sa 0,1 M HNO₃ a zatim se uparava do suva). Zapremina vode koja se uparava određuje se tako da masa suvog ostatka ne bude veća od najveće mase suvog ostatka kalibracionog standarda. Suvi ostatak uzorka se koristi kao QIP (*Quench Indicating Parameter*), i rastvara sa 5 ml 0,1 M HNO₃ nakon čega mu se dodaje 15 ml scintilacionog koktela. Uzorak treba da bude bistar homogeni rastvor bez vidljive fazne separacije. Ukoliko se pojavi fazna separacija, ili ako u mernoj posudi ostane suvi ostatak, uzima se manja zapremina uzorka za analizu i ponavlja se postupak pripreme uzorka. Analiza uzoraka treba da bude završena tokom 180 dana počev od uzorkovanja do merenja.

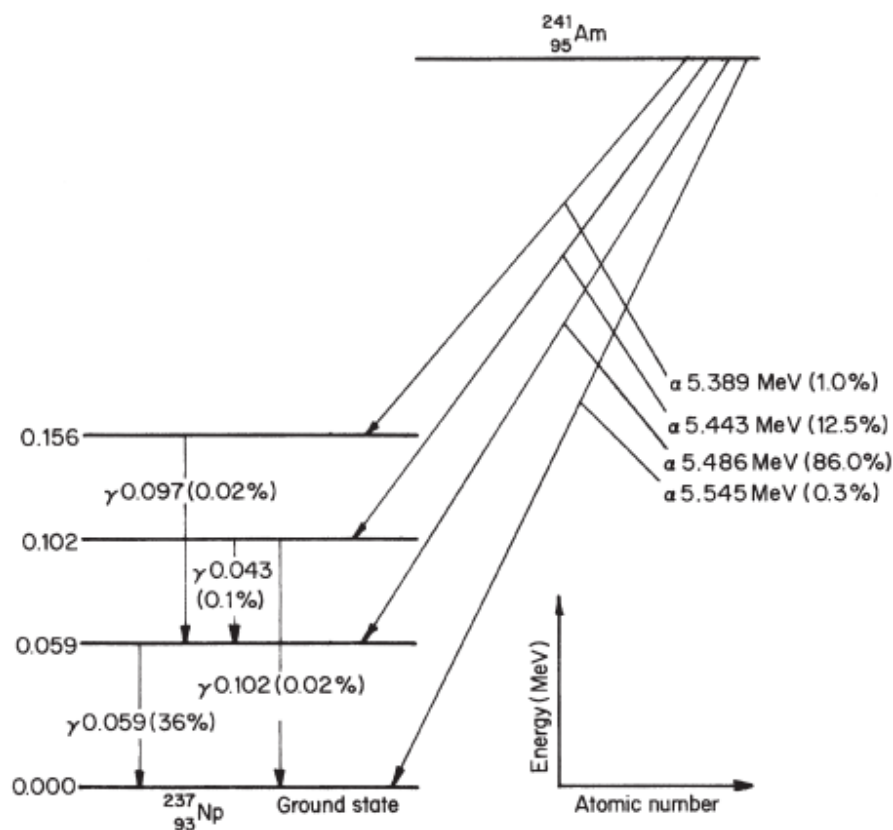
Ovako pripremljeni uzorci mere se u prethodno kalibrisanom tečnom scintilacionom brojaču. Merenja standarda i uzoraka trebaju da se vrše na istim operativnim parametrima instrumenta i takođe na istoj temperaturi (pri hlađenju uzoraka moguće je da se pojavi fazna separacija). Odnos zapremine uzorka prema zapremini scintilacionog koktela treba da osigura homogenost smeše. Rezultat merenja zavisi od toga da li je uzorak meren odmah po pripremi, pri čemu se identifikuju i kratko-živeći radionuklidi (npr. ²²⁴Ra), ili se uzorak meri kasnije da bi se merili radionuklidi koji su u ravnoteži. Radionuklidi prisutni u uzorku mogu biti van ravnoteže sa svojim precima. Mnogi faktori, uključujući rastvaranje iz originalne matrice u kojoj se nalaze radionuklidi precima može narušiti radioaktivnu ravnotežu. Ukoliko ti radionuklidi imaju period poluraspada reda veličine par dana ili kraće, potrebno je prema interesima i kvalitetu merenja definisati maksimalno vreme koje može da protekne od uzorkovanja do početka merenja.

3.1.1 Kalibracija sistema

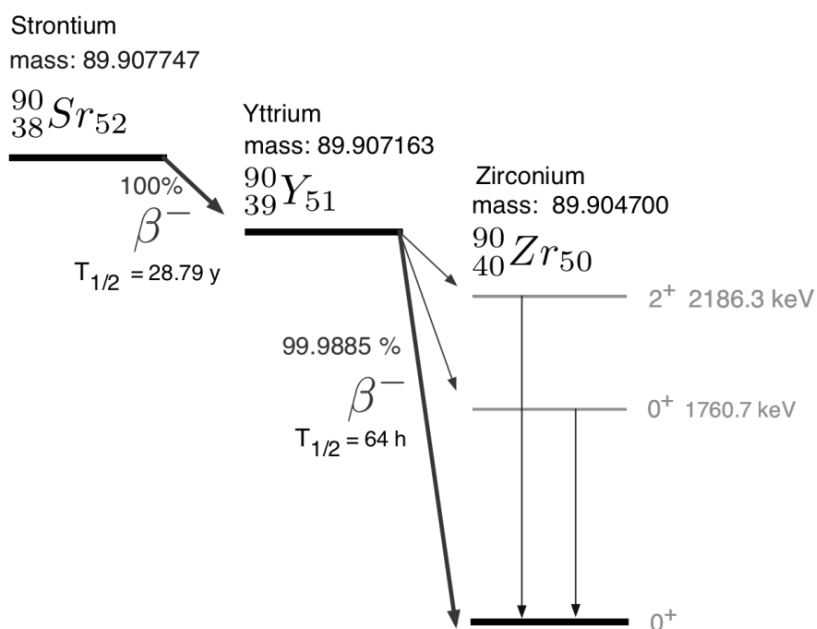
Za merenje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti tečnih uzoraka, scintilacioni brojač mora se kalibrisati tako što se određuje efikasnost detekcije za alfa česticu u alfa regionu od interesa (ROI), efikasnost za detekciju alfa čestice u beta ROI, efikasnost detekcije beta čestice u beta ROI i efikasnost detekcije beta čestice u alfa ROI za različite mase suvog ostatka kalibracionog izvora u rasponu od 0 do 500 mg. Optimalni prozor, odnosno ROI, u alfa- i beta-višekanalnim analizatorima (MCA) postavlja se tako da faktor dobrote (*FOM*) bude što veći uz zahtev da svi radionuklidi od interesa budu uključeni u region. Za neprigušeni uzorak, većinu alfa emitera pokriva ROI od 400 - 700 keV. Za smešu 5 ml uzorka + 15 ml koktela utvrđeno je da energetski opseg 50 - 400 keV uključuje sve alfa emitere od opšteg interesa. Za beta emitere taj opseg je 0 - 2000 keV.

Efikasnost detekcije α/β komponenti zavisiće od energije α - i β - emitera kalibracionih standarda ⁸, stoga je poželjno da se energije α - i β - emitera prisutnih u merenim uzorcima ne razlikuju previše od energija upotrebljenih referentnih standarda radi dobijanja što preciznijih rezultata.

⁸ Prema preporuci [ASTM D 7283-06], za α -kalibraciju treba koristiti radionuklide ²⁴¹Am, ²³⁹Pu, ²³⁰Th i izotope urana zastupljene u prirodi (²³⁴U, ²³⁵U, ²³⁸U). Ako se koristi uran, potrebno je tačno poznavati izotopsku zastupljenost da bi se precizno odredila aktivnost standarda. Postoje i standardi osiromašenog urana. Standardi prirodnog i osiromašenog urana sadrže i kratkoživeće potomke (²³⁴Th, ^{234m}Pa). Za β -kalibraciju su preporučeni radionuklidi ⁹⁰Sr/⁹⁰Y i ¹³⁷Cs/^{137m}Ba. Ukoliko se kalibracija izvrši pomoću ¹³⁷Cs/^{137m}Ba a analiziraju se uzorci koji sadrže i druge beta emitere pored ¹³⁷Cs, potrebno je korigovati aktivnost koja potiče od emisija konverzionih elektrona iz potomaka ^{137m}Ba, jer se zbog njih dobija efikasnost detekcije veća od 100 % .



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



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

Za kalibraciju detektorskog sistema su korišćeni standardni kalibracioni izvori (*Czech Metrology Institute Inspectorate for Ionizing Radiation*): ^{241}Am (pripremljen u 20 mg l⁻¹ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6,3 \text{ g l}^{-1} \text{HNO}_3$ rastvoru) specifične aktivnosti 37,57 (8) Bq ml⁻¹ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,2 %; i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (pripremljen u rastvoru 20 mg l⁻¹ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 20 \text{ mg l}^{-1} \text{Y}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{ g l}^{-1} \text{HNO}_3$), specifične aktivnosti 38,18 (19) Bq ml⁻¹ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5 %. Izbor ovih radionuklida je najčešći i i naročito pogodan jer oni ne unose greške u merenju koje se mogu javiti prilikom porasta aktivnosti potomaka, i drugo, dobro pokrivaju energetski opseg realnih uzoraka [Bhade et al, 2010].

Alfa/beta konfiguracija (WinQ), tabela 3.1, podrazumeva da se samo koincidentni događaji iz uzorka analiziraju uz PSA diskriminator α/β impulsa. Impulsi duži od postavljenog PSA nivoa (α) se usmeravaju u 2. polovinu MCA1 (spektar SP12), dok kraći (β) formiraju spektar u 1. polovini MCA1 (SP11). Kada je PSA pravilno postavljen, SP11 sadrži čist beta spektar, a SP12 čist alfa spektar. MCA2 služi za monitoring performansi zaštitnog (guard) detektora. SP22 sadrži događaje u zaštiti koincidentne sa događajima iz uzorka (tj. događaje u zaštiti koji su ili aktivni ili su redukovali *background* poreklom iz kosmosa ili okruženja, uglavnom ga formiraju mioni koji prolaze kroz olovnu zaštitu). SP21 sadrži ostale događaje, tj. antikoincidentne događaje koji čine većinu odbroja iz zaštite, budući da su dimenzije zaštite daleko veće od uzorka (sadrži visokoenergetski mionski pik, kontinuum uzmaknutih Komptonovskih elektrona nakon interakcije sa gama fotonima koji su prošli kroz olovnu zaštitu, kao i niskoenergetski deo spektra šuma fotomultiplikatorskih cevi).

Tabela 3.1. WinQ default konfiguracija za snimanje alfa/beta spektara

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

Input – selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – left and right pulses summed (=L+R)

GSUM – left and right guard detector pulses summed (=GL+GR)

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

L*R – left and right detectors in coincidence

G – left and right guard pulses in coincidence

Conversion inhibit pulse

G – guard pulse

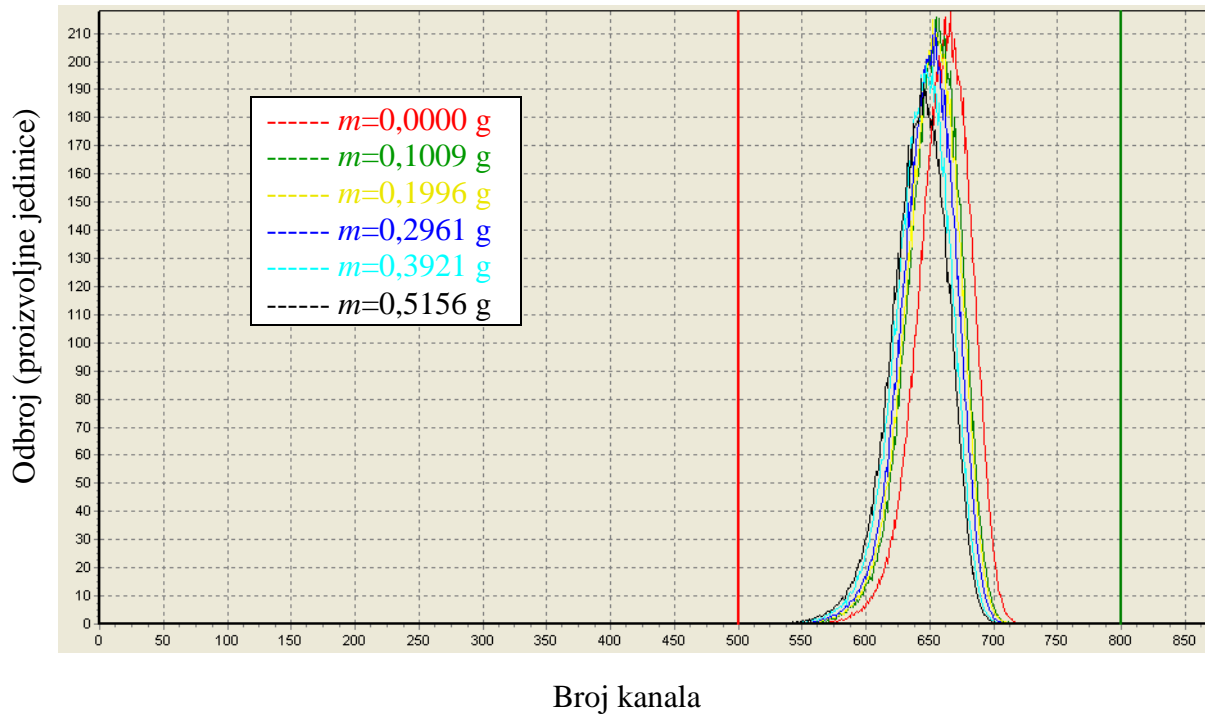
N – no inhibit pulse

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

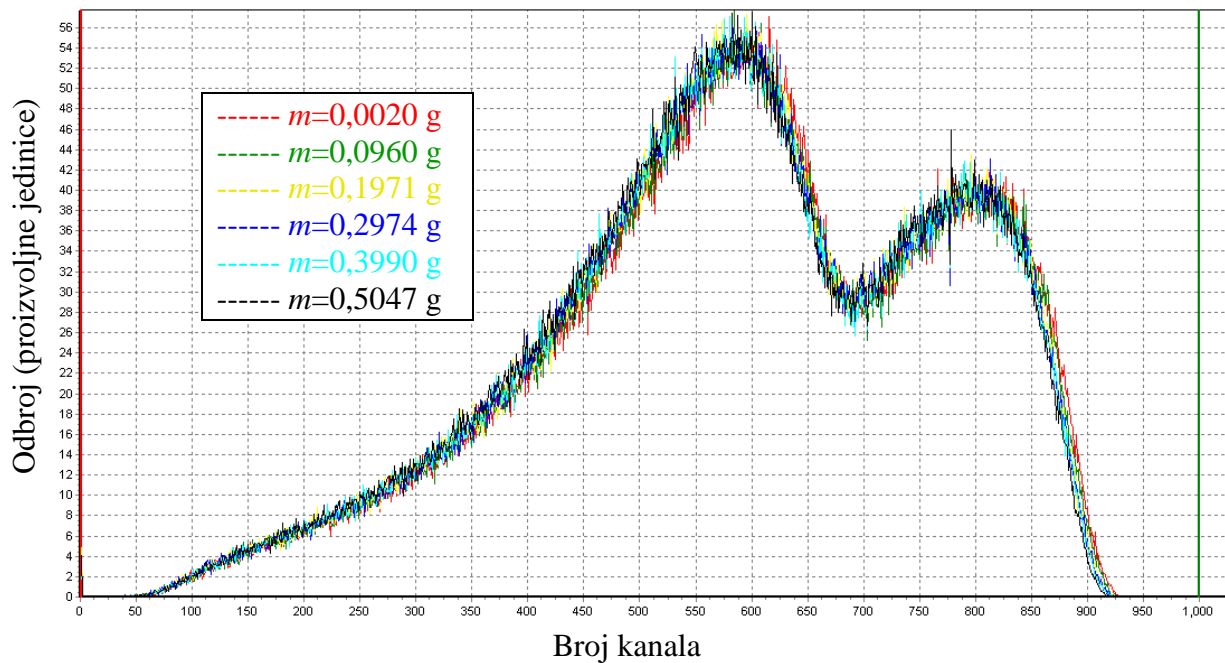
PSA – Pulse Shape Analyzer

L*R – left and right detectors in coincidence

Radi utvrđivanja efikasnosti detekcije alfa emitera u α -ROI i β -ROI, kao i utvrđivanja beta efikasnosti u β -ROI i α -ROI, priprema se šest α - i β - kalibracionih standarda sa 0 - 500 mg rezidualne mase – suvog ostatka i istom alfa, odnosno, beta aktivnosti ~ 200 Bq. Standardi se dovedu do pH vrednosti ≤ 2 pomoću 2 M azotne kiseline, zatim se pripremaju kao i uzorci za analizu: uparavaju se do zapremine 4 – 5 ml, prebace se u scintilacione viala i dopune sa kiselinom, 0,1 M HNO_3 , a zatim se uparavaju do suva, rastvaraju sa 5 ml 0,1 M HNO_3 , nakon čega im se dodaje 15 ml scintilacionog koktela.



Slika 3.3. Spektri alfa emitera $A(^{241}\text{Am}) = 187,97 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka (EasyView). SQP(E) od najmanje do najviše prigušenog uzorka je unutar opsega 798 - 782.



Slika 3.4. Spektri beta emitera $A(^{90}\text{Sr}) = 190,84 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka (EasyView). SQP(E) od najmanje do najviše prigušenog uzorka je unutar opsega 828 - 807.

Spektri šest α - i β - kalibracionih standarda u cilju određivanja $\varepsilon_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\beta\alpha}$, $\varepsilon_{\beta\beta}$ prikazani na slikama 3.3 i 3.4. Stoga, samo u pomenutom opsegu rezidualnih masa uzoraka za analizu moguće je odrediti njihovu ukupnu α/β aktivnost. Kalibracioni standardi alfa i beta emitera mereni su na Quantulus-u (na optimalnom PSA diskriminatoru i u optimalnom ROI), sa relativnom standardnom nesigurnošću $< 1\%$ u svakom odbroju. Prozori na detektoru za smešu 5 ml uzorka + 15 ml scintilatora podešeni su na kanalima od 500 - 800 za alfa emitere (energije 50 - 400 keV) i od 1 - 1000 za beta emitere (energije 50 - 2000 keV), tako da *figure of merit* parametar u tom opsegu kanala ($FOM = \varepsilon f^2 / \text{background}$) bude što veći. Ukupne alfa i beta aktivnosti uzoraka, greške i granice detekcije, određuju su u skladu sa standardnom metodom.

Neaktivni uzorci (*blank* matrice uzoraka) se pripremaju tako da sadrže masu suvog ostatka kao i za alfa i beta kalibracione standarde. Za masu od 0 g standarda je uzeto 5 ml destilovane vode. Kalibracioni standardi i neaktivni uzorci se mere u tečnom scintilacionom brojaču. Dužina merenja se određuje tako da relativna standardna nesigurnost bude $\leq 1\%$ (najmanje 10 000 odbroja). *Blank* matrice uzoraka pripremljene su sa što približnijim rezidualnim masama kao kod α/β kalibracionih standarda. Srednji izmereni *background* za šest pripremljenih *blank*-matrica dat je u tabeli 3.2.

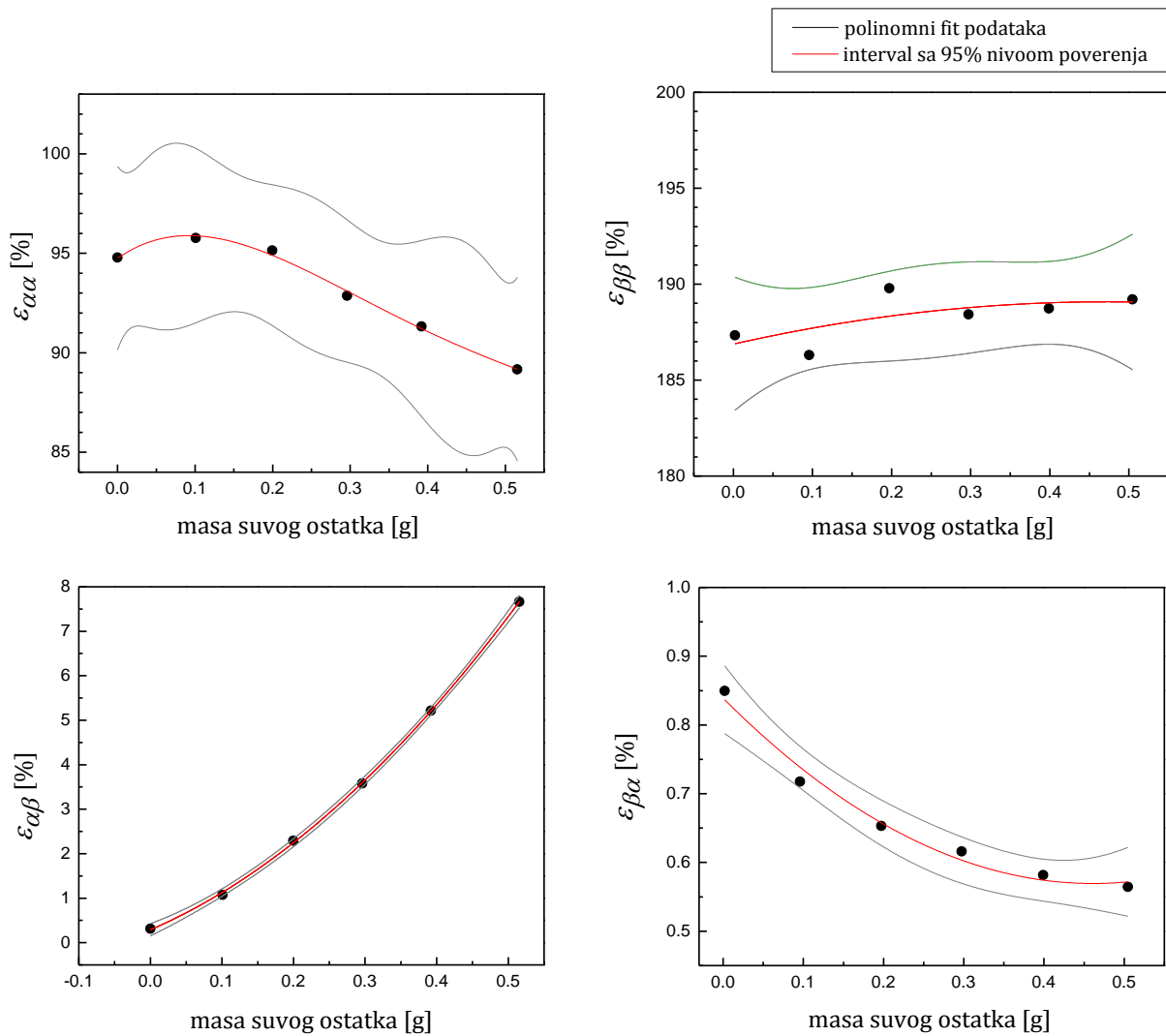
Tabela 3.2. Srednji *background* *blank*-matrica

	Opseg kanala	Odbroj [s^{-1}]	Opseg SQP(E)
Alfa prozor	500 - 800	0,00275	796 - 784
Beta prozor	1 - 1000	0,2573	

Zavisnost efikasnosti detekcije $\varepsilon_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\beta\alpha}$, $\varepsilon_{\beta\beta}$ (slika 3.5) od mase suvog ostatka može se fitovati polinomom drugog stepena (izuzev za $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ za koju je izabran polinom 4. stepena), i ove funkcije su prikazane na graficima i u tabeli 3.3. Fitovi su dosta zadovoljavajući, osim u slučaju $\varepsilon_{\beta\beta}$, gde je vrlo mala vrednost R^2 (s obzirom da se vrednosti $\varepsilon_{\beta\beta}$ praktično menjaju svega par procenata u celom opsegu masa suvog ostatka 0 - 500 mg, fit nije problematičan). Treba navesti da je za velike opsege prigušenja, $770 < \text{SQP(E)} < 300$, utvrđeno da se $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ bolje pokorava eksponencijalnom nego polinomnom fitu [Sosa et al, 2014].

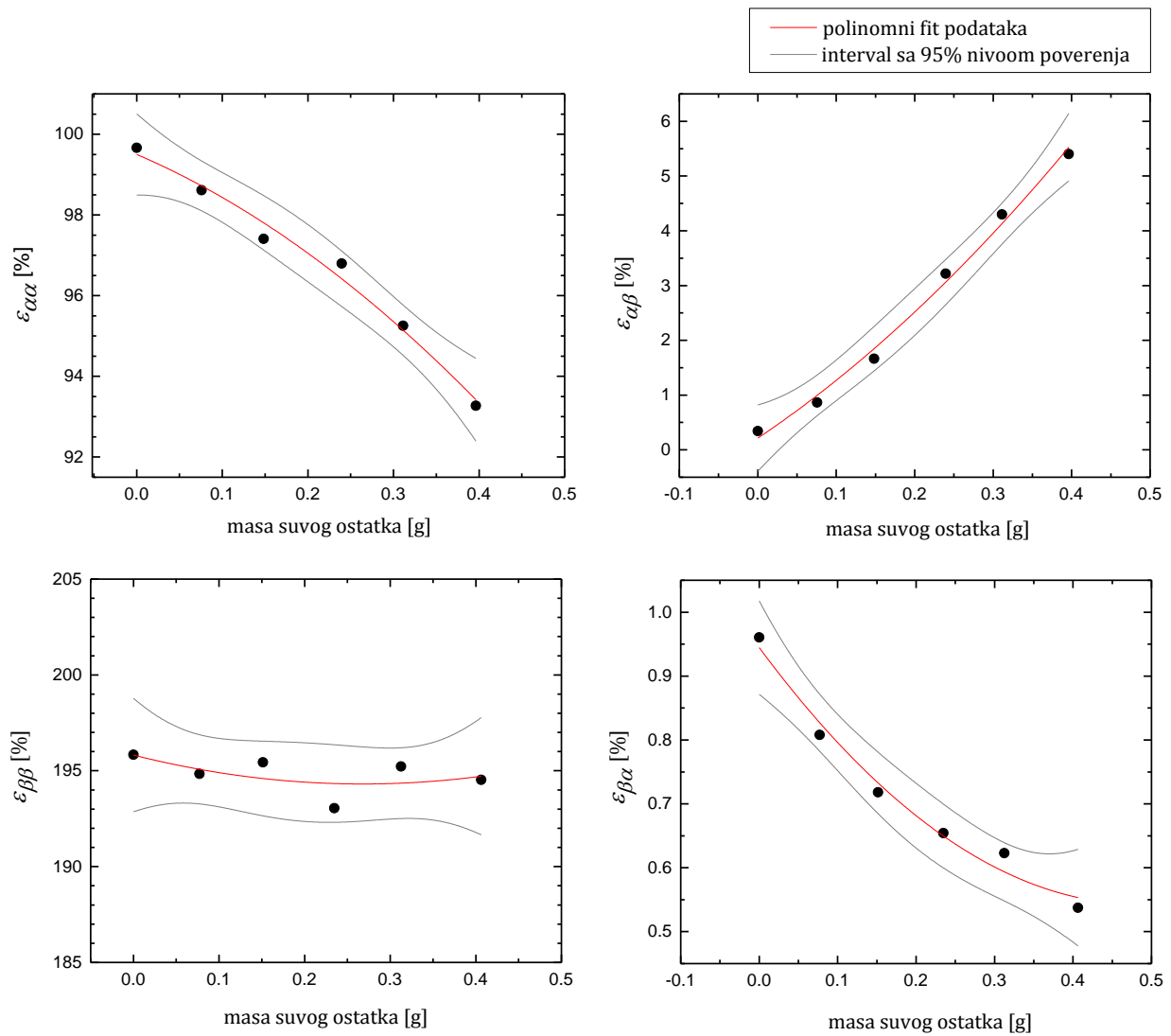
Tabela 3.3. Funkcije efikasnosti ukupnih α/β aktivnosti (polinomni fit) sa slike 3.5

Efikasnost detekcije	Funkcija fita
$\varepsilon_{\alpha\alpha}$	$\varepsilon_{\alpha\alpha} = 94,8(4) + 27(13)m - 188(126)m^2 + 315(392)m^3 - 181(381)m^4, \quad R^2 = 0,9799$
$\varepsilon_{\alpha\beta}$	$\varepsilon_{\alpha\beta} = 0,29(4) + 6,9(4)m + 14,3(7)m^2, \quad R^2 = 0,9997$
$\varepsilon_{\beta\alpha}$	$\varepsilon_{\beta\alpha} = 0,839(16) + 1,17(15)m + 1,27(28)m^2, \quad R^2 = 0,9737$
$\varepsilon_{\beta\beta}$	$\varepsilon_{\beta\beta} = 186,9(11) + 9(10)m - 10(20)m^2, \quad R^2 = 0,0932$



Slika 3.5. Kalibracione krive efikasnosti ukupnih α/β aktivnosti

Na slici 3.6 i tabeli 3.4 prikazana je kalibracija urađena za drugi tip staklenih viala sa smanjenim sadržajem ^{40}K . Prednost ovih viala je u nižem *background*-u, *blank* u alfa prozoru iznosi $0,002 \text{ s}^{-1}$, a u beta prozoru $0,1791 \text{ s}^{-1}$. Obe kalibracije, slike 3.5-3.6, dobijene su uz parametar PSA postavljen na 68 (poglavlje 3.2), za scintilacioni koktel OptiPhase HiSafe 3.



Slika 3.6. Kalibracione krive efikasnosti ukupnih α/β aktivnosti (tip staklenih viala sa smanjenim sadržajem ^{40}K)

Tabela 3.4. Funkcije efikasnosti ukupnih α/β aktivnosti (polinomni fit) sa slike 3.6

Efikasnost detekcije	Funkcija fita
$\epsilon_{\alpha\alpha}$	$\epsilon_{\alpha\alpha} = 99,5(3) - 9(4)m - 16(9)m^2, R^2 = 0,9768$
$\epsilon_{\alpha\beta}$	$\epsilon_{\alpha\beta} = 0,21(19) + 9,6(23)m + 10(6)m^2, R^2 = 0,9889$
$\epsilon_{\beta\alpha}$	$\epsilon_{\beta\alpha} = 0,945(23) - 1,66(27)m + 1,7(6)m^2, R^2 = 0,9709$
$\epsilon_{\beta\beta}$	$\epsilon_{\beta\beta} = 195,8(9) - 11(11)m + 21(26)m^2, R^2 = -0,119$

3.1.2 Postupak računanja ukupnih α/β aktivnosti

1. Fit efikasnosti detekcije u zavisnosti od nivoa prigušenja dobija se uzimajući da rezidualna masa suvog ostatka uparenog standarda ima ulogu QIP-a za svaki kalibracioni standard. Efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI ($\varepsilon_{\alpha\alpha}$) i efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($\varepsilon_{\alpha\beta}$) za svaki od pripremljenih α -kalibracionih standarda računa se prema:

$$\varepsilon_{\alpha\alpha} = \frac{R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha b}}{c_{\alpha} V_{s\alpha}}, \quad (3.1)$$

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

gde su:

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

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

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

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

gde su:

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

Potrebno je izraditi (prema ASTM preporuci: kvadratnu polinomnu) kalibracionu krivu efikasnosti u zavisnosti od mase suvog ostatka, $\varepsilon(QIP)$, da bi se, u analizi realnih uzoraka, na osnovu mase suvog ostatka uzorka, mogle očitati efikasnosti detekcije. Merne nesigurnosti $u(\varepsilon)$ zavise od matematičkog modela svake od kalibracionih krivih. Očigledno će postojati korelacija dobijenih vrednosti $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ i $\varepsilon_{\alpha\beta}$ zbog iste merne nesigurnosti upotrebljenog kalibracionog standarda (alfa emitera), isto tako i korelacija $\varepsilon_{\beta\beta}$ i $\varepsilon_{\beta\alpha}$ zbog iste merne nesigurnosti upotrebljenog kalibracionog standarda (beta emitera), ali uticaj tih korelacija na merne nesigurnosti efikasnosti detekcije se mogu zanemariti.

2. *Spillover* faktori α -u- β ROI (X_α) i β -u- α ROI (X_β), i njihove merne nesigurnosti, $u^2(X_\alpha)$ i $u^2(X_\beta)$, računaju se prema izrazima:

$$X_\alpha = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}}, \quad (3.5)$$

$$u^2(X_\alpha) = X_\alpha^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\beta})}{\varepsilon_{\alpha\beta}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right), \quad (3.6)$$

$$X_\beta = \frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{\varepsilon_{\beta\beta}}, \quad (3.7)$$

$$u^2(X_\beta) = X_\beta^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\beta\alpha})}{\varepsilon_{\beta\alpha}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right), \quad (3.8)$$

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

3. Određivanje α/β odbroja i njihovih mernih nesigurnosti

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

$$R_\alpha = R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha b}, \quad (3.9)$$

$$u(R_\alpha) = \sqrt{\frac{R_{\alpha\alpha}}{t_s} + \frac{R_{\alpha b}}{t_b}}, \quad (3.10)$$

gde su:

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

$R_{\alpha b}$ – odbroj *background*-a u α -ROI [s^{-1}];

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

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

$$R_\beta = R_{\beta\beta} - R_{\beta b}, \quad (3.11)$$

$$u(R_\beta) = \sqrt{\frac{R_{\beta\beta}}{t_s} + \frac{R_{\beta b}}{t_b}}, \quad (3.12)$$

gde su:

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

$R_{\beta b}$ – odbroj *background*-a u β -ROI [s^{-1}].

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

$$R'_\alpha = \frac{R_\alpha - R_\beta X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta}, \quad (3.13)$$

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

$$u_c(R'_\alpha) = \sqrt{\frac{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta) + R_\alpha'^2 X_\beta^2 u^2(X_\alpha) + R_\beta'^2 u^2(X_\beta)}{1 - X_\alpha X_\beta}}, \quad (3.15)$$

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

4. Određivanje ukupne α/β koncentracije aktivnosti i njihovih mernih nesigurnosti

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

$$AC_\alpha = \frac{R_\alpha'}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V}, \quad (3.17)$$

$$u_c(AC_\alpha) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\alpha)}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2 V^2} + AC_\alpha^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right)}, \quad (3.18)$$

gde su:

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

V – zapremina uzorka [l];

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

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

$$AC_\beta = \frac{R_\beta'}{\varepsilon_{\beta\beta} V}, \quad (3.19)$$

$$u_c(AC_\beta) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\beta)}{\varepsilon_{\beta\beta}^2 V^2} + AC_\beta^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right)}, \quad (3.20)$$

gde su:

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

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

Standardne nesigurnosti koje su uslovljene samo statistikom brojanja računaju se kao:

$$u_{cC}(AC_\alpha) = \frac{\sqrt{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_\alpha X_\beta)}, \quad (3.21)$$

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

5. Granice detekcije ukupnih α/β aktivnosti

Poređenjem neto α -odbroja (R_α) sa kritičnom vrednosti neto odbroja korigovanom *spillover* faktorom ($R_{\alpha C}$) odlučuje se da li je alfa aktivnost detektovana u nekom uzorku,

$$R_{\alpha C} = R_\beta X_\beta + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_\beta}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_\beta^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)}, \quad (3.23)$$

gde je:

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

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

$$MDC_{\alpha} = \frac{2,71 \frac{1 + X_{\alpha} X_{\beta}^2}{t_s (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_{\beta} V \varepsilon_{\beta\alpha} (1 + X_{\beta})}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_{\beta}^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_{\alpha} X_{\beta})}, \quad (3.24)$$

gde je:

AC_{β} – specifična ukupna beta koncentracija aktivnosti uzorka [$Bq\ l^{-1}$] (ne-negativna);
 t_s , t_b – vreme merenja uzorka i *background*-a [s];
 $\varepsilon_{\alpha\alpha}$ – efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI;
 $\varepsilon_{\beta\alpha}$ – efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI ($= \varepsilon_{\beta\beta} \cdot X_{\beta}$);
 V – zapremina uzorka [l].

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

$$R_{\alpha C} = R_{\beta} X_{\beta} + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_{\beta}}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_{\beta}^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)}, \quad (3.25)$$

gde je:

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

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

$$MDC_{\beta} = \frac{2,71 \frac{1 + X_{\beta} X_{\alpha}^2}{t_s (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_{\alpha} V \varepsilon_{\alpha\beta} (1 + X_{\alpha})}{t_s} + (R_{\beta b} + X_{\alpha}^2 R_{\alpha b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)}}{\varepsilon_{\beta\beta} V (1 - X_{\alpha} X_{\beta})}, \quad (3.26)$$

gde je:

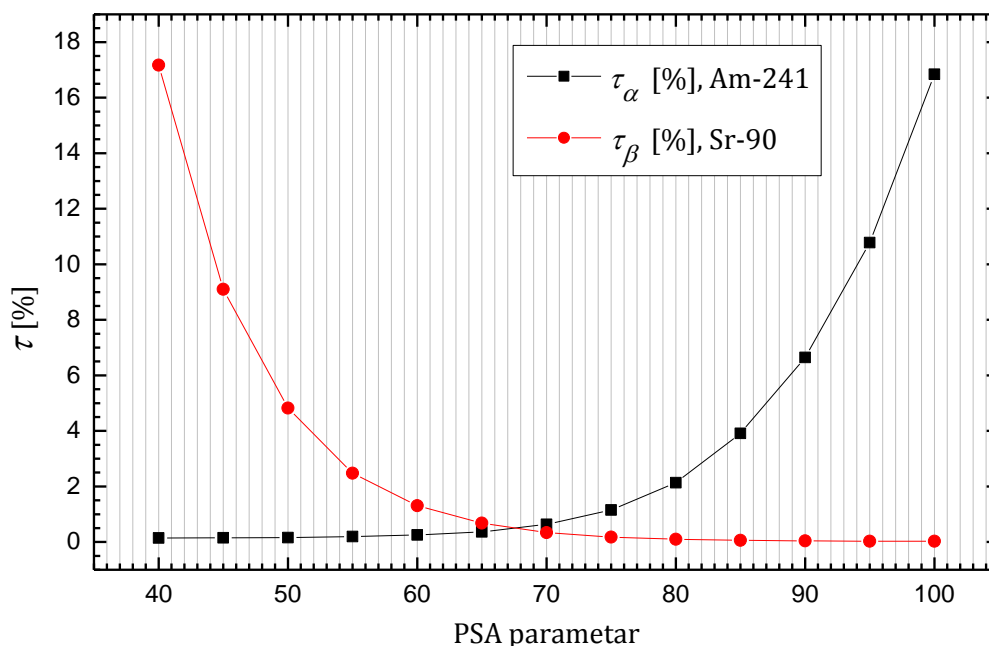
AC_{α} – specifična ukupna alfa koncentracija aktivnosti uzorka [$Bq\ l^{-1}$] (ne-negativna);
 $\varepsilon_{\beta\beta}$ – efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI;
 $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($= \varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot X_{\alpha}$).

3.2 Podešavanja PSA parametra

Quantulus 1220TM je posebno pogodan za merenja ukupne alfa/beta aktivnosti jer omogućuje simultano generisanje α/β spektara uzorka zahvaljujući PSA kolu. Pravilno podešavanje PSA diskriminatora osigurava dobijanje tačnih i pouzdanih rezultata, stoga je naredni odeljak posvećen istraživanju uticaja raznih parametara na optimalnu PSA vrednost.

Da bi se omogućilo razlikovanje alfa od beta događaja u spektru, i dodatno redukovali pozadinski efekti, potrebno je pre početka merenja na detektoru podesiti analizator oblika impulsa PSA (*Pulse Shape Analysis*), snimanjem krivih $\tau = f(PSA)$ pomoću kalibracionih standarda čistog alfa emitera ^{241}Am i čistog beta emitera $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Ovi standardi pripremaju se sa scintilacionim koktelom u istoj hemijskoj kompoziciji kao i očekivani uzorci za analizu. Procedura kalibracije podrazumeva snimanje spektara standarda pri različitim PSA nivoima (pri čemu su duži impulsi u α -MCA, a kraći impulsi u β -MCA). Faktori τ_α i τ_β računaju se za svaki PSA nivo prema formuli:

$$\begin{aligned}\tau_\alpha [\%] &= \frac{\alpha \text{ odbroj u } \beta \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \alpha \text{ odbroj}} \cdot 100, \\ \tau_\beta [\%] &= \frac{\beta \text{ odbroj u } \alpha \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \beta \text{ odbroj}} \cdot 100.\end{aligned}\quad (3.27)$$



Slika 3.7. Podešavanje PSA parametra za merenja ukupne α/β aktivnosti (merenjem referentnih standarda ^{241}Am , $E_{\alpha\max} \sim 5,5 \text{ MeV}$ i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, $E_{\beta\max} = 0,546/2,28 \text{ MeV}$, oba koncentracija aktivnosti 40 Bq ml^{-1} , prema preporuci ASTM metode) [Stojković et al, 2015b]

Za minimum interferencije između alfa i beta događaja u merenim uzorcima bira se slučaj kada je $\tau_\alpha = \tau_\beta$ (minimalan i jednak broj misklasifikovanih α -događaja u β -MCA i β -događaja u α -MCA), što se još naziva i *spillover* faktorom τ [%] za datu hemijsku kompoziciju. PSA diskriminator se pri merenju nepoznatih uzoraka postavlja na tu optimalnu vrednost dobijenu u preseku krivih *alpha-to-beta spillover* i *beta-to-alpha spillover*, $\tau_\alpha = \tau_\beta$ (slika 3.7), i nadalje predstavlja radnu vrednost PSA parametra. Maksimalna granica interferencije pri utvrđivanju aktivnosti uzorka postavljena je na 5% [ISO 11740, 2010]. Prema slici 3.7, porastom PSA vrednosti, τ_α raste, a τ_β se smanjuje. Optimalni PSA nivo podešen za uzorke pripremane sa 15 ml OptiPhase HiSafe 3 koktela iznosi 68⁹.

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

Optimalni PSA nivo određen je u tri različita scintilaciona koktela pripremljena prema preporukama ASTM metode, $A(^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}) = 40 \text{ Bq l}^{-1}$, rezultati su dati u tabeli 3.5. Premda PSA parametri blago variraju, nema značajnije razlike u postignutim *spillover* faktorima ($\tau < 0,6\%$) za svaki od koktela.

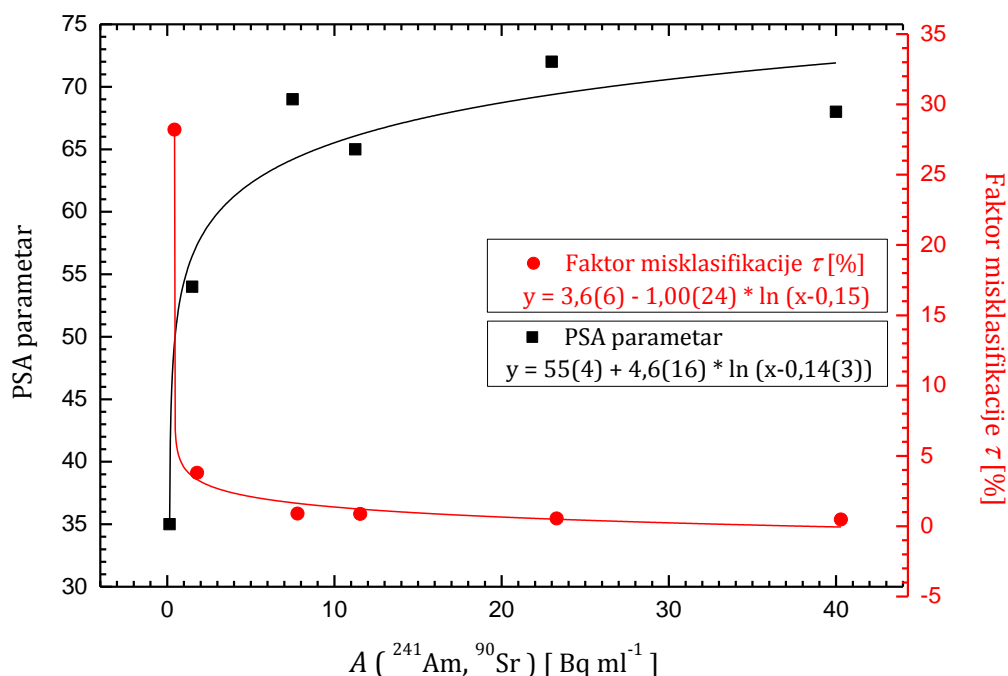
Tabela 3.5. Radna vrednost PSA parametra i *spillover* faktora u tri različita koktela (^{241}Am i ^{90}Sr kalibracioni radionuklidi sa koncentracijama aktivnosti 40 Bq ml^{-1}) [Stojković et al, 2015a]

Scintilacioni koktel	PSA parametar	Faktor misklasifikacije [%]
Ultima Gold LLT	65	0,354
OptiPhase HiSafe 2	69	0,294
OptiPhase HiSafe 3	68	0,524

ASTM metoda preporučuje da je koncentracija aktivnosti kalibracionih standarda 40 Bq ml^{-1} . Što se tiče gornjeg ograničenja aktivnosti, u [Feng et al, 2013] pokazano je da su dobijeni faktor misklasifikacije (kao i optimalni PSA nivo) približno isti ukoliko su aktivnosti tolike da su odbroji kalibracionih standarda $\lesssim 1,5 \cdot 10^5 \text{ min}^{-1}$, međutim, za veće aktivnosti dobijaju se nešto veći i *spillover* faktor, kao i PSA nivo. Ispitivanje uticaja primenjene aktivnosti na određivanje optimalnog PSA nivoa prikazano je na slici 3.8. Na primer, za koncentraciju aktivnosti kalibracionih standarda od $0,15 \text{ Bq ml}^{-1}$ dobijeni *spillover* je značajan ($\tau = 28,2\%$), a PSA parametar mnogo manji (~ 35) od utvrđenog optimalnog, pa je izvesno da bi α/β merenja uzoraka na tako podešenom diskriminatoru dala netačne rezultate. Može se zaključiti da koncentracije aktivnosti $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ ispod $\sim 10 \text{ Bq ml}^{-1}$ ne obezbeđuju pouzdano postavljanje optimalne PSA vrednosti za merenja uzoraka, s obzirom da se dobija

⁹ Ukoliko je npr. merenje samo α -emitera od interesa, PSA nivo se može podesiti na još višu vrednost od optimalne, jer je npr. za $\text{PSA} = 100$ će biti minimalizovana misklasifikacija β -čestica u α -MCA do približno 0 ali na račun redukcije efikasnosti α -detekcije, dok se za merenje samo β -aktivnosti može podesiti mnogo niži PSA nivo od optimalnog (npr. $\text{PSA} = 40$), jer je u tom slučaju minimalizovana misklasifikacija α -čestica u β -MCA do približno 0 ali na račun redukcije efikasnosti β -detekcije.

neprihvatljivo visoka α/β interferencija, dok koncentracije aktivnosti $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr} \gtrsim 10 \text{ Bq ml}^{-1}$ daju približne $\text{PSA} \approx 65$ i $\tau \lesssim 1 \%$ parametre.



Slika 3.8. Zavisnost optimalnog PSA parametra od aktivnosti radionuklida (^{241}Am i ^{90}Sr) u OptiPhase HiSafe 3 koktelu [Stojković et al, 2015a].

U literaturi je pokazano da se sa višim energijama beta emitera dobijaju veći *spillover* faktori (uz blagi porast PSA parametra), što se objašnjava uticajem E_{max} beta emitera jer se dužina fotomultiplikatorskog signala povećava sa energijom β -čestica [Pates et al, 1998; Yang 1996; Feng et al, 2012, Manjon et al., 2002]. Ovo znači da je PSA diskriminator najbolje postaviti (ukoliko je to moguće) pomoću beta emitera koji ima približno istu energetska distribuciju kao i analizirani uzorci.

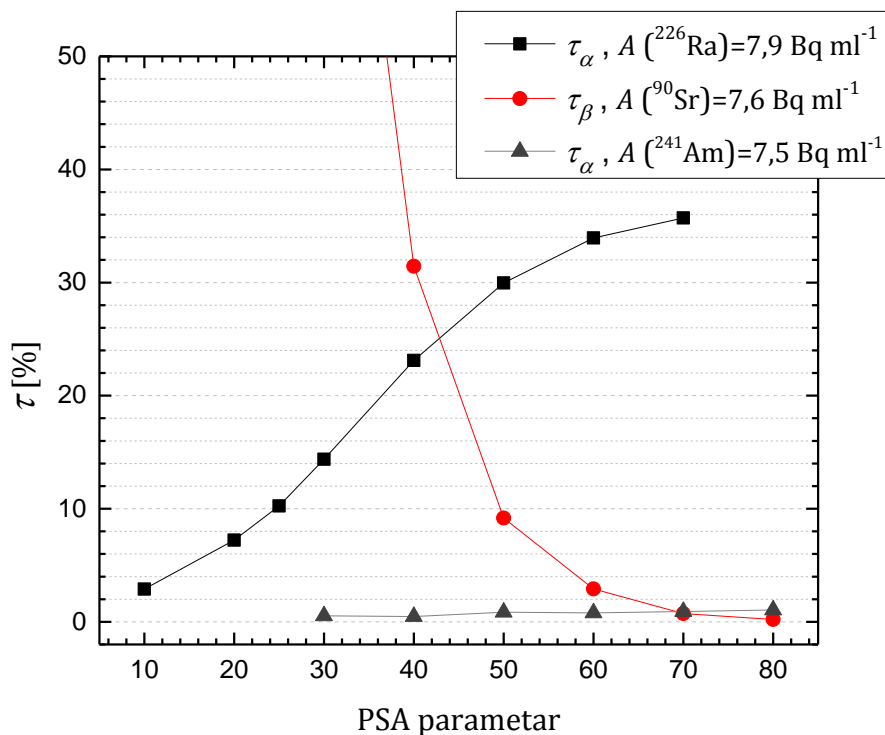
Iako je isprva većina studija bila usmerena proučavanju kvantitativnog uticaja energije beta emitera, poslednjih godina posvećena je pažnja i uticaju alfa radionuklida na optimalan PSA diskriminator i nivo α/β interferencije [DeVol et al, 2007; Salonen 2006b; Zapata-García et al, 2012]. Sa energijom optimalni PSA nivo raste, a udeo misklasifikacije postepeno opada [Zapata-García et al, 2012]. Za ^{241}Am se pokazalo da je rezistentniji na prigušenje od ^{239}Pu koji emituje nešto niže energije, odnosno zaključeno je da alfa čestice viših energija daju manje udele interferencije u prigušenim uzorcima [DeVol et al, 2007]. Proučavanjem radona i njegovih potomaka, ustanovljeno je da je u prisustvu prigušenja, uz neadekvatno podešen PSA nivo, veći alfa *spillover* kod nižih energija alfa čestica, pa će rezultati alfa emitera nižih energija imati veću nesigurnost.

Presek misklasifikacionih krivih dobijenih sa ^{241}Am ($E_{amax} \sim 5,5 \text{ MeV}$) i ^{226}Ra ($E_{amax} \sim 4,8 \text{ MeV}$) sa $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ($E_{\beta max} = 0,546/2,28 \text{ MeV}$) dat je na slici 3.9 (uzeta je koncentracija aktivnosti svih radioizotopa $\sim 8 \text{ Bq ml}^{-1}$). Kombinacija $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$ daje mnogo manji procenat misklasifikacija:

PSA = 69, $\tau = 0,87$ % (za slučaj $^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}$);

PSA = 43, $\tau = 25,1$ % (za slučaj $^{226}\text{Ra}/^{90}\text{Sr}$).

Niži PSA parameter i veći faktor interferencije dobijen je sa ^{226}Ra , emiterom niže energije, i to je u saglasnosti sa [Zapata-García et al, 2012]. Objašnjenje bitno različitih *spillover* faktora u ovom slučaju sledi iz posmatranja šema raspada ova dva radionuklida. Problem prividno velike alfa interferencije kod radijuma je to što, iako je on sam čist alfa emitter (sa 94,5 % verovatnoće promptnim emisijama alfa čestice stiže do osnovnog stanja ^{222}Rn , a sa 5,5 % verovatnoće emituje kaskadni α - γ događaj, $P_\gamma(E2) = 3,3\%$, $E_\gamma = 186$ keV, $T_{1/2} = 0,32$ ns), radonovi potomci ^{214}Pb i ^{214}Bi su beta emiteri. Takođe, u radijumovom standardu nakon pripreme je u porastu koncentracija dugoživećih beta emitera, ^{210}Pb ($T_{1/2} \sim 22$ g), ^{210}Bi ($T_{1/2} \sim 5$ d) i ^{210}Po ($T_{1/2} \sim 138$ d). Snimljeni spektar ^{226}Ra pokazuje znatno više odbroje od ^{241}Am u beta kanalima, stoga se dobijeni visok *spillover* faktor ne može smatrati realnim. Zbog toga ni postavka PSA parametra ne bi trebala da se vrši sa radijumom kao alfa emiterom. Predstavljeni rezultati dobijeni su sa standardom radijuma merenim dan nakon pripreme, a ukoliko se sačeka ravnoteža sa radonom, beta emisije se povećavaju, pa se nakon mesec dana dobija faktor $\tau \approx 30$ %, a nekoliko meseci nakon dostizanja ravnoteže čak i $\tau \approx 43$ %. ^{241}Am emituje sa velikom verovatnoćom, $P_\gamma(E1) = 35,9$ %, niskoenergetsku gama liniju, $E_\gamma = 59$ keV, sa periodom poluraspada 67 ns, koja sledi emisiju alfa čestice. Postoji verovatnoća da će brojač odbaciti ovakav kaskadni α - γ događaj. Iako je ^{241}Am adekvatniji za kalibraciju pri merenjima reaktorskih voda u kojima se očekuje prisustvo visokoenergetskih emitera (za prirodne vode je realnije očekivati prisustvo radijuma i urana pa se neretko uzimaju izotopi urana za kalibraciju), ipak se ^{241}Am najčešće uzima kao kalibracioni izotop i u PSA podešavanjima i za utvrđivanje efikasnosti detekcije [Sanchez-Kabeza et al, 1993; Feng et al, 2013; Palomo et al, 2011].



Slika 3.9. Optimalna vrednost PSA parametra određena sa dva različita alfa-emitera u OptiPhase HiSafe 3 koktelu

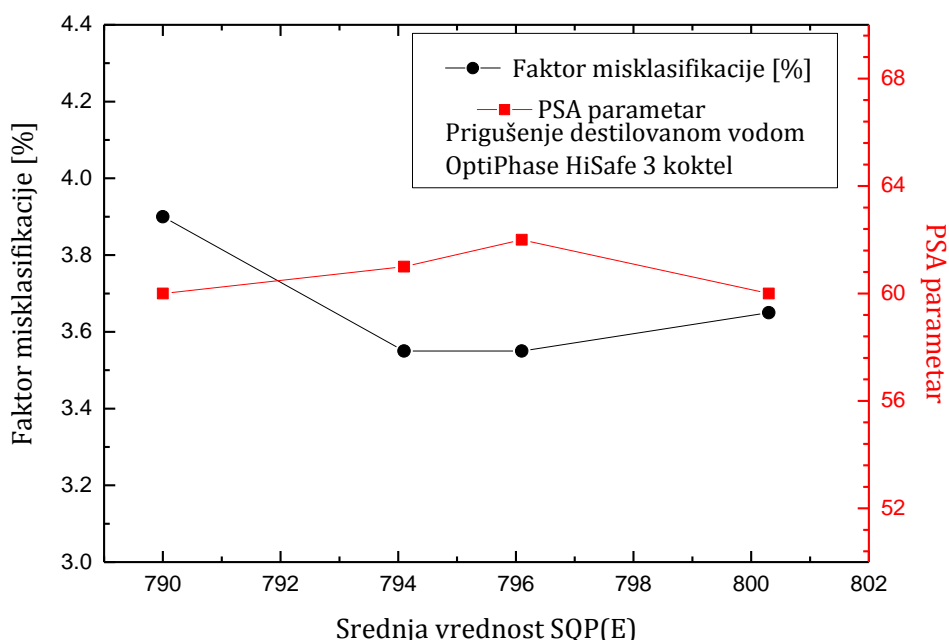
Što se tiče beta emitera, kako se u prirodnim vodama najverovatnije mogu naći povišene koncentracije ^{40}K koji ima energije između ^{90}Sr i ^{90}Y , kalibracija pomoću $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ je dosta dobar i najčešći izbor [Manjon et al, 2002; Todorović et al, 2012a], iako se dosta koriste i ^{40}K , ^{137}Cs , ^{32}P i ^{36}Cl [Zapata-García et al, 2012, Salonen, 2006a; Pujol et al, 1997; Fons et al, 2013; Feng et al, 2012].

3.2.1 Uticaj prigušenja na analizu oblika impulsa

Dužina impulsa zavisi od stepena prigušenja u uzorku - što je veće prigušenje, kraći je impuls, a kako je to fizički fenomen, ne zavisi od rada instrumenta. U literaturi [L'Annunziata 2012; DeVol et al, 2007] je poznato da prigušenje ima veći uticaj na alfa *spillover* (prigušenje povećava τ_α) nego na beta *spillover* (prisustvo prigušenja smanjuje τ_β).

α -spektar se sa povećanjem nivoa prigušenja pomera ka nižim kanalima i zbog toga, prozor detekcije treba da pokrije opseg alfa kanala pri promenljivoj nivou prigušenja.

U odeljku 2.8.3.1 bilo je nekoliko reči i o uticaju prigušenja na PSA nivo. Pomenuto je da za uzorke sa približnim nivoom prigušenja nema potrebe podešavati PSA nivo za svaki uzorak ponaosob jer je efikasnost detekcije ista. Za veće razlike u nivou prigušenja (>50 kanala), potrebno je ili ponovo podesiti PSA nivo, ili PSA ostaviti na optimalnoj vrednosti podešenoj za uzorke sa najnižim nivoom prigušenja ali uzeti u obzir da efikasnost detekcije alfa čestica opada kod višeg stepena prigušenja, pa je potrebno rezultate korigovati pomoću kalibracione krive prigušenja, $\varepsilon = f(\text{SQP}(E))$. Pomenuta dva pristupa testirana su i upoređena na prigušenim spajkovanim uzorcima (poglavlje 3.3).



Slika 3.10. Standardi prigušeni destilovanom vodom (^{241}Am i ^{90}Sr , koncentracije aktivnosti $1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$) u OptiPhase HiSafe 3 koktelu [Stojković et al, 2015a]

U prisustvu hemijskih prigušenja PSA nivo se menja jer se skraćuje produžena komponenta scintilacionog impulsa [Manjon et al., 2002]. Kod Quantulus-a važi da što je PSA nivo za optimalnu α/β separaciju niži, tim je viši stepen prigušenja u uzorku. Na graficima 3.10-3.14 ispitano je ponašanje PSA parametra/faktora misklasifikacije α/β događaja u prisustvu rastućih nivoa prigušenja različite jačine: destilovane vode, nitrometana, 15,8 M azotne kiseline (hemijskih prigušenja), kao i jestivih boja žute i žuto-narandžaste boje (obojenih prigušenja).

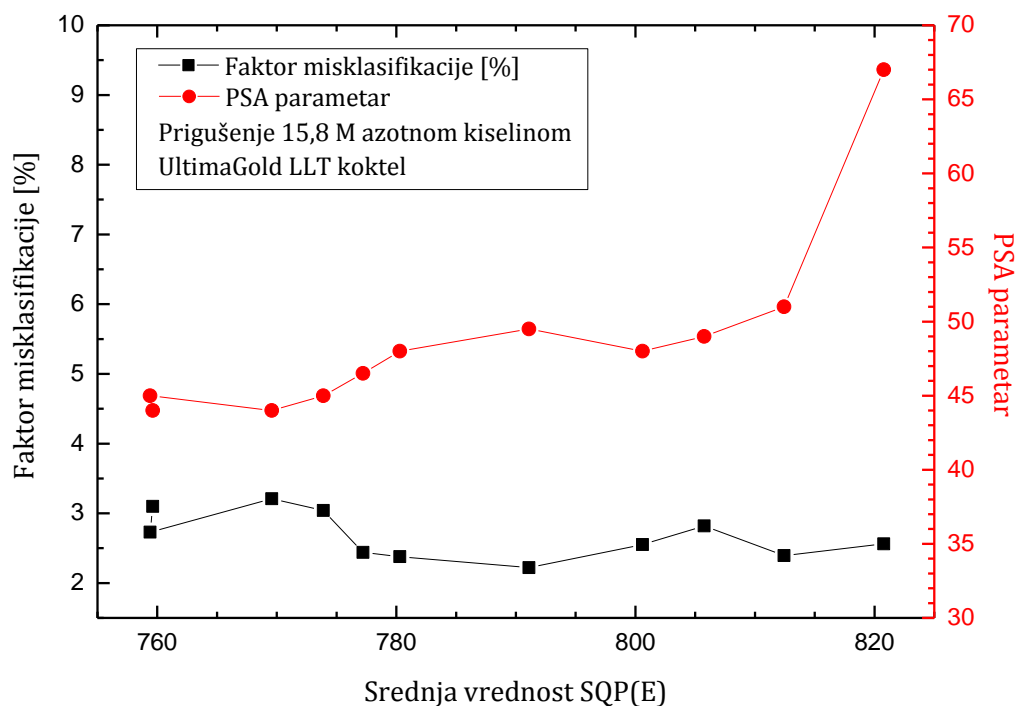
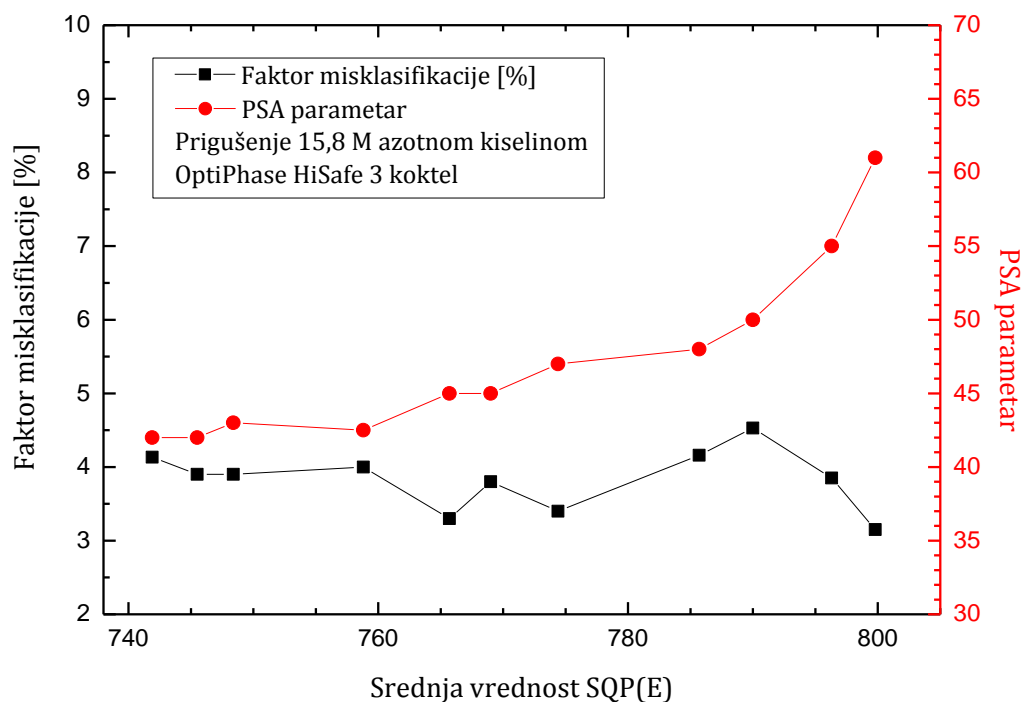
Destilovana voda (dodata u koracima 0 ml, 1 ml, 1,5 ml i 2 ml) kao jedan od najblažih hemijskih agensa prigušenja, vrlo malo snižava SQP(E) parametar, a na vrednost PSA i τ [%] parametre nema uticaj (slika 3.10). To je bitan zaključak, jer pokazuje da razređenje uzorka do 10 % (koje se često događa, npr. u slučaju dodavanja prigušenja pripremljenim kalibracionim standardima radi izrade kalibracione krive prigušenja) nema znatniji uticaj na parametre merenja kao što su PSA ili faktor interferencije, a vrlo malo menja SQP(E).

Grafici na slikama 3.11-3.12 pružaju mogućnost ispitivanja ponašanja dva koktela, OptiPhase HiSafe 3 i Ultima Gold LLT, u prisustvu dva hemijska agensa prigušenja - nitrometana i azotne kiseline, u širokom opsegu nivoa prigušenja, kao i poređenje njihove rezistentnosti. Merne nesigurnosti nisu uključene jer su manje ili uporedive sa veličinom tačaka na graficima.

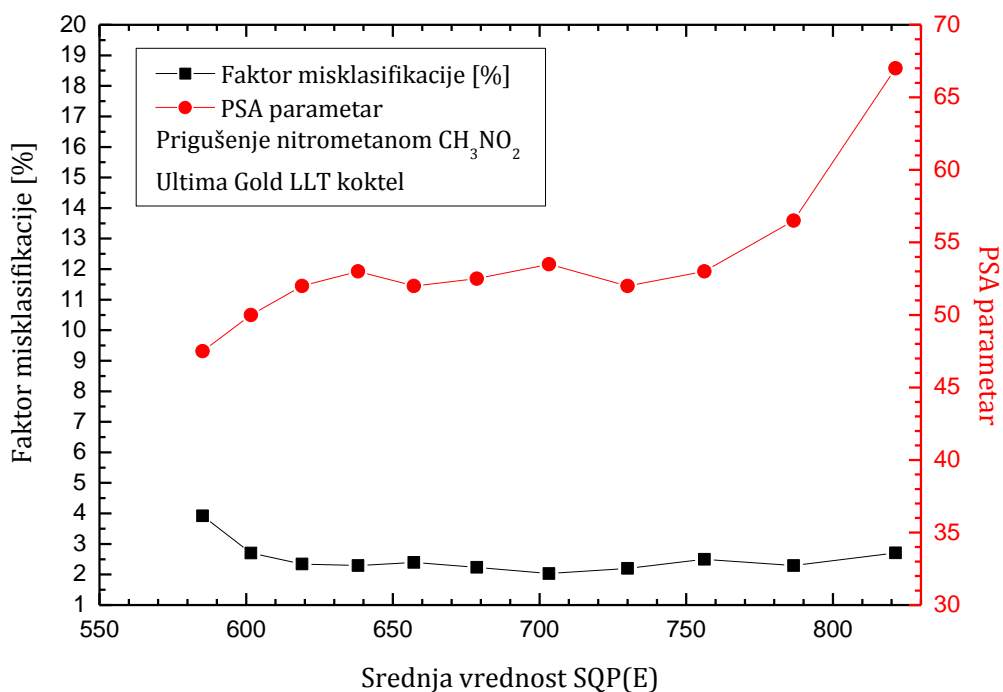
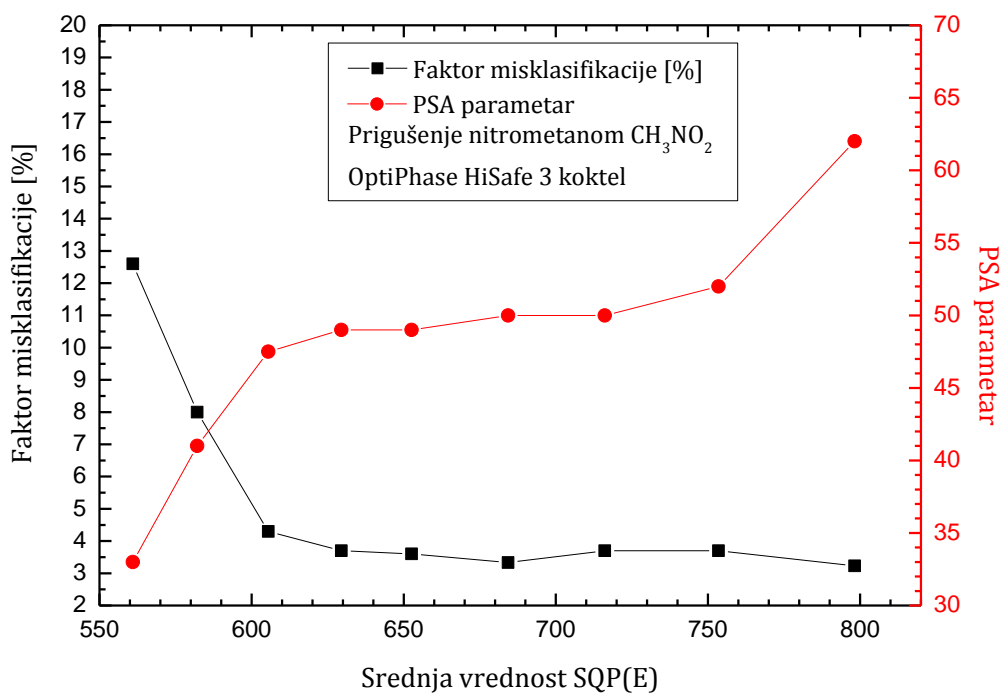
Azotna kiselina (15,8 M HNO₃), slika 3.11, iako spada u umerene agense prigušenja (tabela 2.5) i ne menja drastično faktor interferencije, uzrokuje daleko veće nelinearne varijacije u optimalnom PSA u poređenju sa obojenim prigušenjem, slike 3.13-3.14, ili nitrometanom (koji se smatra jednim od najjačih agensa prigušenja), slika 3.12. Azotna kiselina ne povećava linearno faktor interferencije sa porastom prigušenja, što nije očekivano (merenja su ponavljana na više pripremljenih standarda i isključena je sistematska greška). Slično ponašanje uzoraka sa azotnom kiselinom u koktelu OptiPhase HiSafe 3 zabeleženo je i u radu [DeVol et al, 2007].

Nitrometan, kao najjači agens prigušenja, slika 3.12, menja PSA i faktor interferencije mnogo drastičnije u OptiPhase HiSafe 3 koktelu u odnosu na Ultima Gold LLT. Primera radi, za prigušenje kalibracionog standarda nivoa SQP(E) ~ 580, faktor misklasifikacije u Ultima Gold LLT koktelu je oko 4 %, a u OptiPhase HiSafe 3 koktelu 8 %, pa zaključujemo da je Ultima Gold LLT koktel rezistentniji na prigušenje. Takođe, poslednje dodavanje nitrometana u OptiPhase HiSafe 3 na kom je još uvek bilo moguće dobiti optimalnu PSA vrednost je 0,16 ml uz α/β misklasifikaciju ~ 13%, dok je u Ultima Gold LLT dodavanje čak 0,2 ml nitrometana dovelo do *spillover*-a ~ 4 %. Uticaj nitrometana na PSA i *spillover* faktor pokazao se sličnim kao i u istraživanjima [Bhade et al, 2010], koja su čak pokazala nešto drugačije SQP(E)-PSA korelacije ukoliko se mere kalibracioni standardi različitih aktivnosti (~28 dpm i ~10000 dpm).

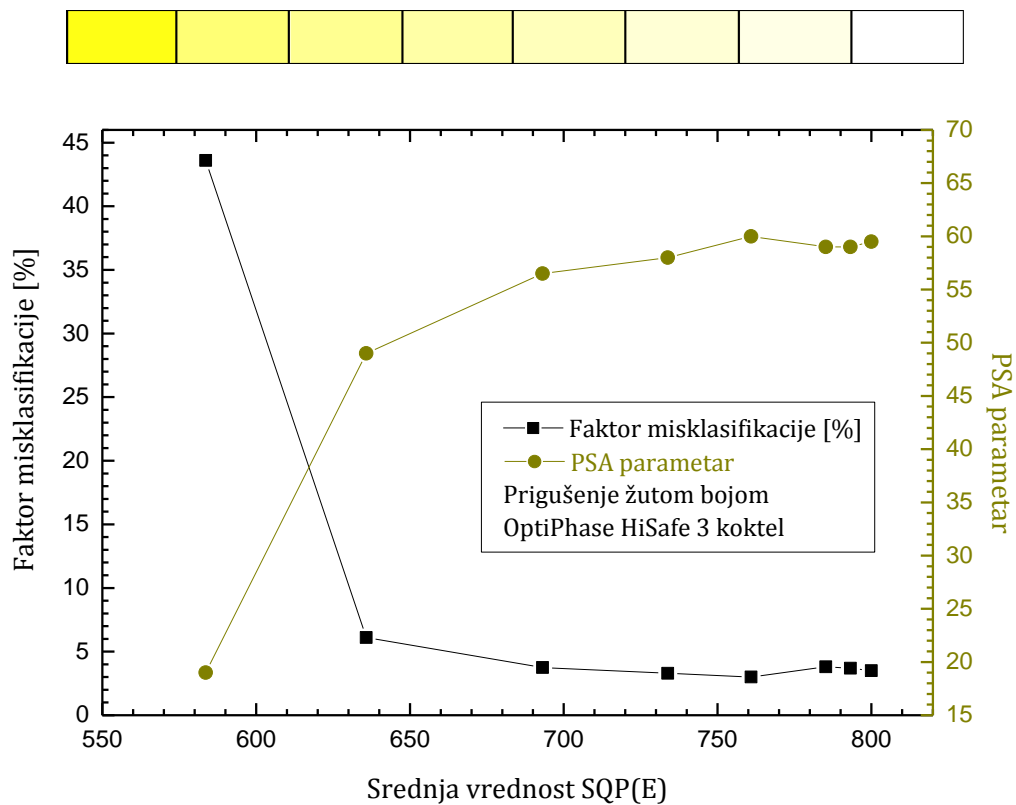
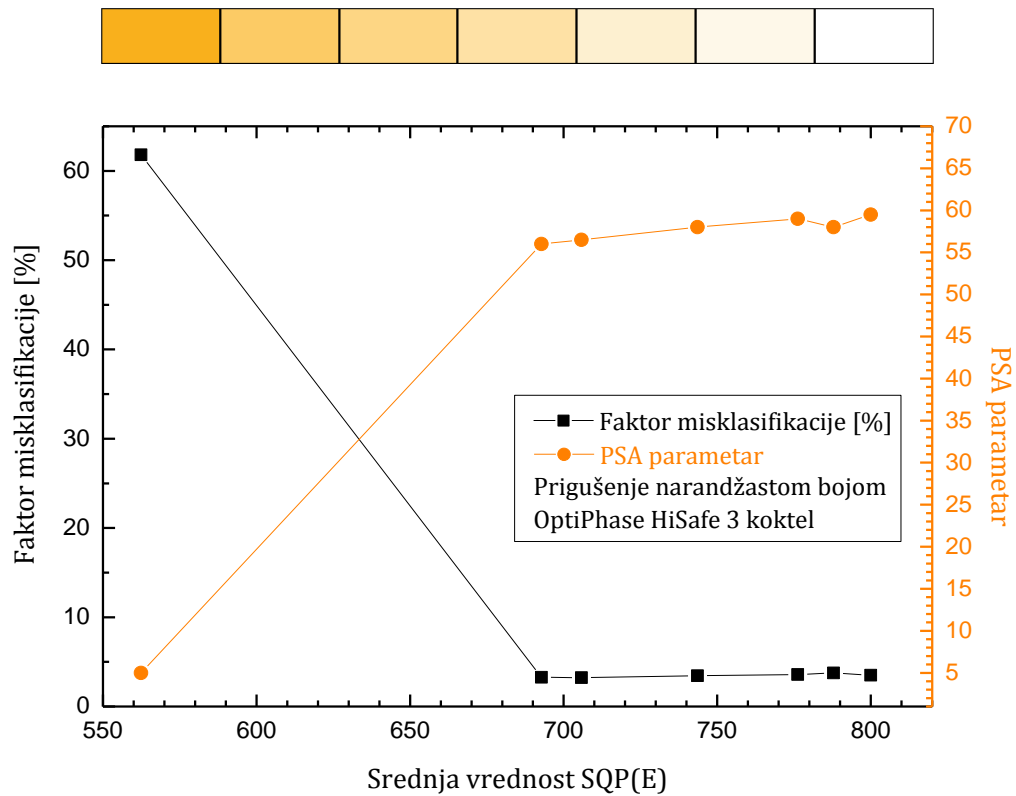
Rezultati rada [DeVol et al, 2007] pokazuju da OptiPhase HiSafe 3, u poređenju sa drugim koktelima (OptiPhase HiSafe 2, Ultima Gold AB) najmanje povećava *spillover* faktor pri slabim prigušenjima (SQP(E) > 625), dok je u slučaju jakih prigušenja SQP(E) < 600 pokazao mnogo veći *spillover* faktor od drugih koktela. Pokazano je i da se u užem opsegu 770 < SQP(E) < 830, optimalni nivo PSA i faktor interferencije linearno smanjuju sa povećanjem prigušenja nezavisno od izabrane koktel/vial konfiguracije [Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997]. Pri znatnijem prigušenju, u literaturi se zaključuje da se Ultima Gold AB pokazao kao najbolji izbor koktela, najpogodniji za α/β spektroskopiju s obzirom da ima najniži *background*, i obezbeđuje najbolju α/β separaciju uz najmanji faktor interferencije, što je pokazano i ranijim radovima [Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Lin et al, 2012].



Slika 3.11. Uticaj hemijskog prigušenja (dodatak 0 - 0,2 ml 15,8 M HNO₃) na optimalnu PSA vrednost. Rastvori standarda ²⁴¹Am i ⁹⁰Sr, koncentracija aktivnosti 1,5 Bq ml⁻¹, pripremljeni su sa dva koktela, OptiPhase HiSafe 3 i Ultima Gold LLT [Stojković et al, 2015a]



Slika 3.12. Uticaj hemijskog prigušenja (nitrometana) na optimalnu PSA vrednost. Rastvori standarda ^{241}Am i ^{90}Sr , koncentracija aktivnosti $1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$, pripremljeni su sa dva koktela, OptiPhase HiSafe 3 (dodatak 0 - $0,16 \text{ ml CH}_3\text{NO}_2$) i Ultima Gold LLT (dodatak 0 - $0,2 \text{ ml CH}_3\text{NO}_2$) [Stojković et al, 2015a]

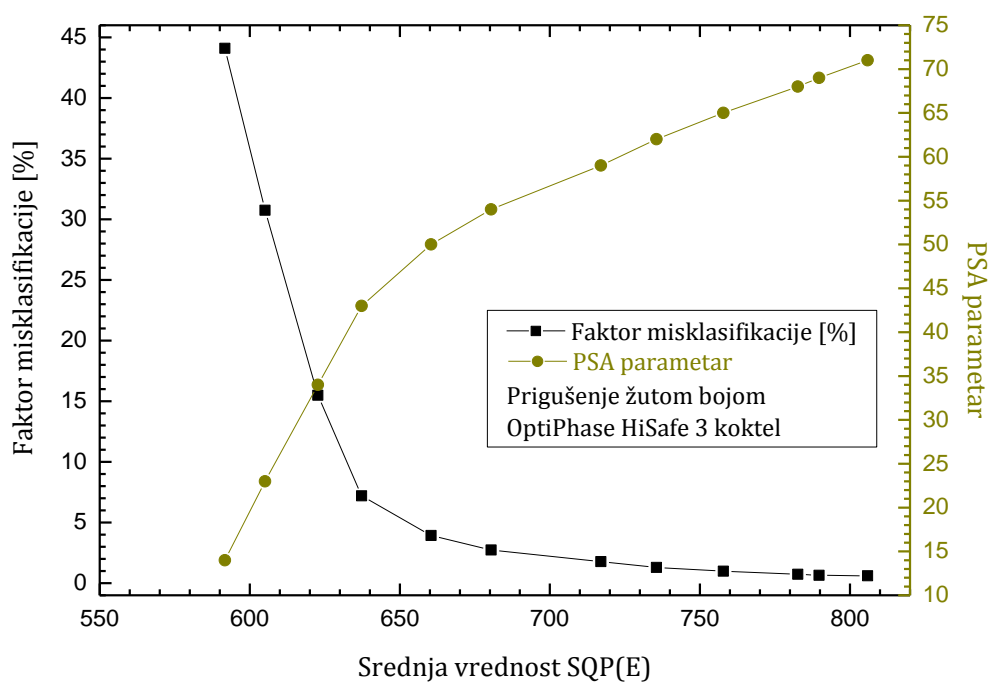


Slika 3.13. Uticaj obojenog prigušenja na optimalnu PSA vrednost. Rastvori standarda ^{241}Am i ^{90}Sr , koncentracija aktivnosti $1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$, pripremljeni su sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom [Stojković et al, 2015a].

U literaturi [L'Annunziata, 2012] je prepoznato da se efekti obojenog prigušenja pri nižim stepenima prigušenja ne razlikuju od hemijskog, te da se u tom slučaju može primeniti kriva hemijskog prigušenja, međutim, ukoliko je prisutan značajan stepen obojenog prigušenja, potrebno je izraditi krivu obojenog prigušenja (dodavanjem rastvorenih jestivih boja) koje će po boji odgovarati uzorku (slike 3.13-3.14). Istraživanja na Quantulusu 1220 sa OptiPhase HiSafe 3 u prisustvu obojenog prigušenja [Manjon et al., 2002; Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Villa et al., 2003] u saglasnosti su sa ovde prikazanim eksperimentima: optimalni PSA nivo koji odgovara minimalnoj α/β interferenciji linearno se smanjuje sa prigušenjem za $SQP(E) > 650$, a za veća prigušenja razlike su dramatičnije. Iznad grafika na slici 3.13 su prikazane približne boje prigušenih standarda.

Može se primetiti da dve različite boje dodate standardima različito utiču na PSA i τ faktore, što je posledica razlike u apsorbovanim talasnim dužinama unutar scintilacionog koktela.

Svi prikazani eksperimenti ne mogu se primeniti na realne uzorke s obzirom da su prigušeni kalibracioni standardi nedovoljno aktivni. Njihova svrha je da se ispita PSA/ τ ponašanje u prisustvu prigušenja različite jačine u dva najčešće korištena koktela u laboratoriji. Korelacija koju je, pak, moguće iskoristiti u rutinskim merenjima ukupne α/β aktivnosti je prikazana na slici 3.14, $A(^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}) \sim 40 \text{ Bq ml}^{-1}$.



Slika 3.14. Uticaj obojenog prigušenja na optimalnu PSA vrednost u ^{241}Am i ^{90}Sr kalibracionim standardima koncentracije aktivnosti $\sim 40 \text{ Bq ml}^{-1}$, pripremljenim sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom

Kao zaključak svih prikazanih eksperimenata, evidentno je da promene radne vrednosti optimalnog PSA nivoa i faktora miscalifikacije mnogo više zavise od vrste dodatog prigušenja, a mnogo manje od koktela (izuzev za najizrazitije prigušene standarde). Najpre, agensi hemijskog i obojenog prigušenja različito utiču na PSA i *spillover* τ [%] parametre čak

i pri istoj vrednosti SQP(E). PSA opada sa prigušenjem uglavnom linearno kod slabije prigušenih uzoraka, dok je kod azotne kiseline PSA varijacija najizraženija. Kako prigušenje skraćuje dužinu impulsa, pri merenjima na Quantulusu, optimalna vrednost PSA se pomera ka nižim vrednostima sa porastom prigušenja. Zatim, očekivano je da se radna vrednost τ [%] postepeno povećava (što je izraženije za SQP(E) < 700) sa porastom nivoa prigušenja u uzorcima. Od agensa prigušenja zavisi i stepen τ [%] porasta, mada za sada ostaje neobjašnjivo ponašanje τ [%] koji čak u pojedini intervalima SQP(E) ima tendenciju opadanja sa dodatkom azotne kiseline.

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

3.3 Metode korekcije na obojeno prigušenje

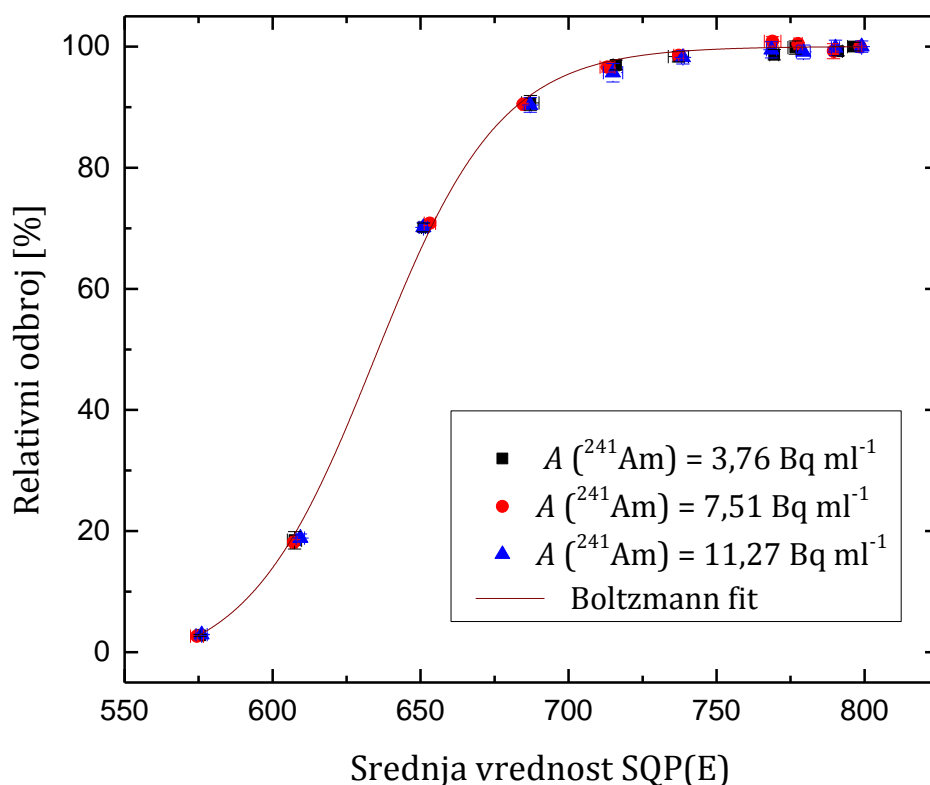
Obojeno prigušenje najverovatnije modifikuje transmisiju svetlosti duž scintilatora apsorbujući pretežno talasne dužine emitovane deekscitacijom tripleta, tako da se alfa impulsima skraćuje odložena komponenta srazmerno stepenu prigušenja [Villa et al, 2003]. S obzirom da obojeno prigušenje u većoj meri utiče na odbroje u α -MCA, postoji velika verovatnoća da se efikasnost detekcije alfa čestica u jako prigušenim uzorcima smanjuje.

Osnovni problem je taj što efikasnost u ASTM metodi prati zavisnost od mase suvog ostatka koja praktično reprezentuje nivo prisutnog prigušenja u uzorku (bez obzira da li je obojeno ili hemijsko prigušenje prisutno), međutim opseg korespondentnih SQP(E) vrednosti je vrlo ograničen (te informacije su date uz slike 3.3 i 3.4) i ne pokriva mogućnost izraženijeg prigušenja, kao što je već objašnjeno uz kalibracione grafike sa slike 3.5. Rečeno je da je transparentnost uzoraka jedan od bitnih faktora koji obezbeđuju tačnost merenja i pouzdanost dobijenih rezultata. U okviru monitoringa podzemnih voda i voda iz arteških bunara dosta često se pojavljuju uzorci izrazito žute boje koja potiče od gvožđa i soli gvožđa u vodama, i njihova eliminacija uobičajenim postupkom obezbojavanja (npr. dodatkom H₂O₂) nije moguća, te se pojavila potreba za dodatnim korekcijama efikasnosti u slučaju jako prigušenih obojenih uzoraka (žutih voda).

U narednom odeljku razmatrane su dve metode korekcije obojenog prigušenja koje bi se dodatno primenjivale u okviru ASTM metode merenja ukupne α/β aktivnosti. Prvi postupak je odabir optimalnog PSA parametra prethodno određenog u prigušenim kalibracionim standardima za svaki uzorak ponaosob na osnovu njegovog izmerenog SQP(E). Ponašanje PSA parametra u zavisnosti od nivoa obojenog prigušenja u uzorcima (²⁴¹Am/⁹⁰Sr) ~ 40 Bq ml⁻¹ prikazano je na slici 3.14, a korišćena žuta jestiva boja kao obojeno prigušenje je jedina adekvatna zamena, s obzirom da oksidi gvožđa nisu rastvorljivi u vodi i nisu se mogli koristiti kao agensi prigušenja u eksperimentima. Drugi pristup je izrada korekcione krive koja prati u kojoj meri se pri rastućim nivoima prigušenja redukuju izmereni odbroji u α -MCA/ β -MCA, pri čemu se podrazumeva da su sva merenja uzoraka vršena na konstantnom optimalnom PSA

diskriminatoru podešenom za neprigušene uzorke. Ovaj metod, kao i dobijene korekzione krive, najpre su predstavljeni u narednom tekstu, a zatim su ove dve metode upoređene na nekoliko prirodno žutih realnih uzoraka, kao i na nekoliko prigušenih spajkovanih standarda.

U eksperimentima su mereni setovi kalibracionih standarda alfa i beta emitera (5 ml rastvora standarda + 15 ml OptiPhase HiSafe 3) u kojima je dodavana rastuća koncentracija obojenog prigušenja (žute boje), pri čemu svi standardi iz jednog određenog seta imaju istu poznatu aktivnost. Izmereni odbroji su normirani naspram odbroja neprigušenog standarda, tako da su dobijeni eksperimentalni podaci o stepenu redukcije odbroja koji odgovara određenom nivou prigušenja, tj. izmerenom SQP(E) standarda. Prvi eksperimenti urađeni su u cilju dobijanja korekzione krive odbroja dobijene merenjem čistih alfa ili beta emitera, zatim su mereni standardi koji imaju podjednaku koncentraciju aktivnosti i alfa i beta emitera, da bi se na kraju ispitalo ponašanje prigušenih standarda u kojim je alfa aktivnost daleko veća od beta aktivnosti i obrnuto.



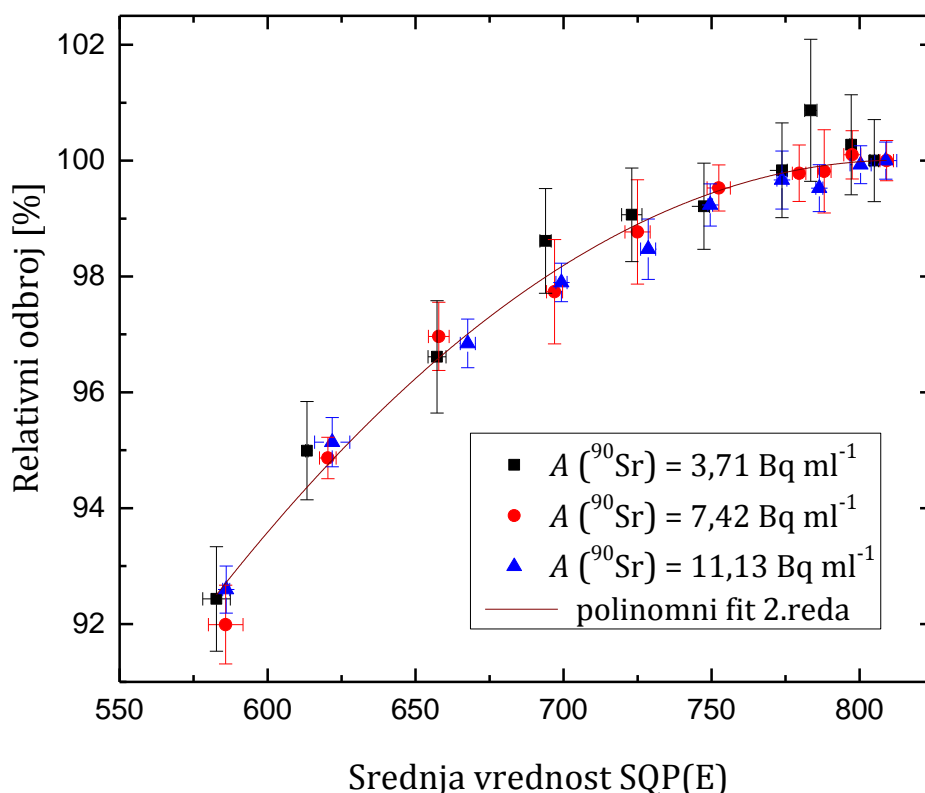
Slika 3.15. Korekciona kriva obojenog prigušenja za alfa spektar (opseg 500 - 800 kanala),

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

Na slici 3.15 prikazani su podaci i njihov fit dobijeni merenjem spektara čistog alfa emitera u OptiPhase HiSafe 3 koktelu za tri seta standarda različitih aktivnosti ^{241}Am . Sa izraženijim opadanjem SQP(E) i višim nivoom prigušenja (SQP(E) < 700), primećeno je da se alfa spektar pomera ka nižim kanalima, ispod granica ROI, dok za SQP(E) < 600 većim delom

nije obuhvaćen opsegom ROI. Prvi bitan zaključak je da se s prigušenjem i površina pika smanjuje i za korekcije nije dovoljno samo prilagoditi opseg ROI, već je neophodno ustanoviti korekcionu funkciju u zavisnosti od SQP(E) vrednosti. Vidi se da je u jako prigušenim uzorcima gde je $SQP(E) \lesssim 650$ redukcija odbroja dramatična. Sve tri ^{241}Am aktivnosti daju istovetnu redukciju odbroja pri odgovarajućem SQP(E), pa je moguće provući opšti fit kroz sve podatke; funkcija korekcionne krive odbroja u alfa spektru data je ispod slike 3.15.

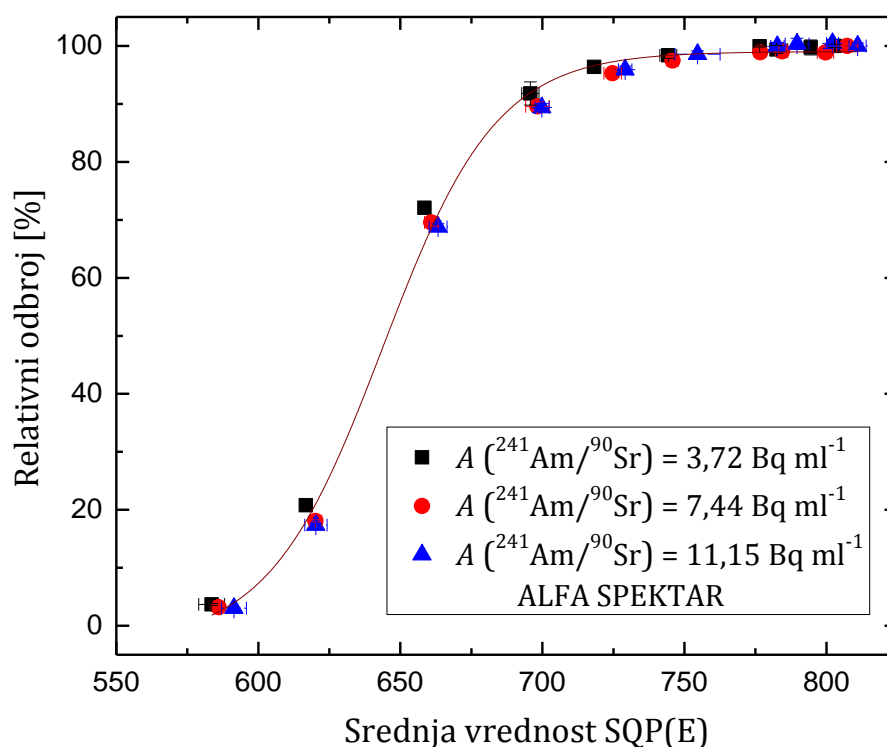
Merenjem spektara čistog beta emitera u OptiPhase HiSafe 3 koktelu za tri seta standarda različitih aktivnosti ^{90}Sr dobijeni su podaci prikazani na slici 3.16. Redukcija odbroja vrlo je blaga i postepena čak i u jako prigušenim uzorcima gde je $SQP(E) < 600$. Sve tri ^{90}Sr aktivnosti pokazuju isti trend redukcije odbroja pri odgovarajućem SQP(E), pa je moguće provući opšti fit kroz sve podatke sa mernim nesigurnostima; funkcija korekcionne krive odbroja (polinom drugog stepena) u beta spektru data je ispod slike 3.16.



Slika 3.16. Korekciona kriva obojenog prigušenja za beta spektar (opseg 1 - 1000 kanala), $y = 6,8(64) + 0,229(18)x - 1,41(13) \cdot 10^{-4}x^2$, $R^2 = 0,9827$.

Na slikama 3.17 i 3.18 prikazani su odbroji iz α -MCA i β -MCA u standardima u kojima su spajkovane tri različite aktivnosti i ^{241}Am i ^{90}Sr u razmeri 1:1 u OptiPhase HiSafe 3 koktelu, tako da se može ispitati eventualna α/β interferencija u prisustvu rastućeg prigušenja.

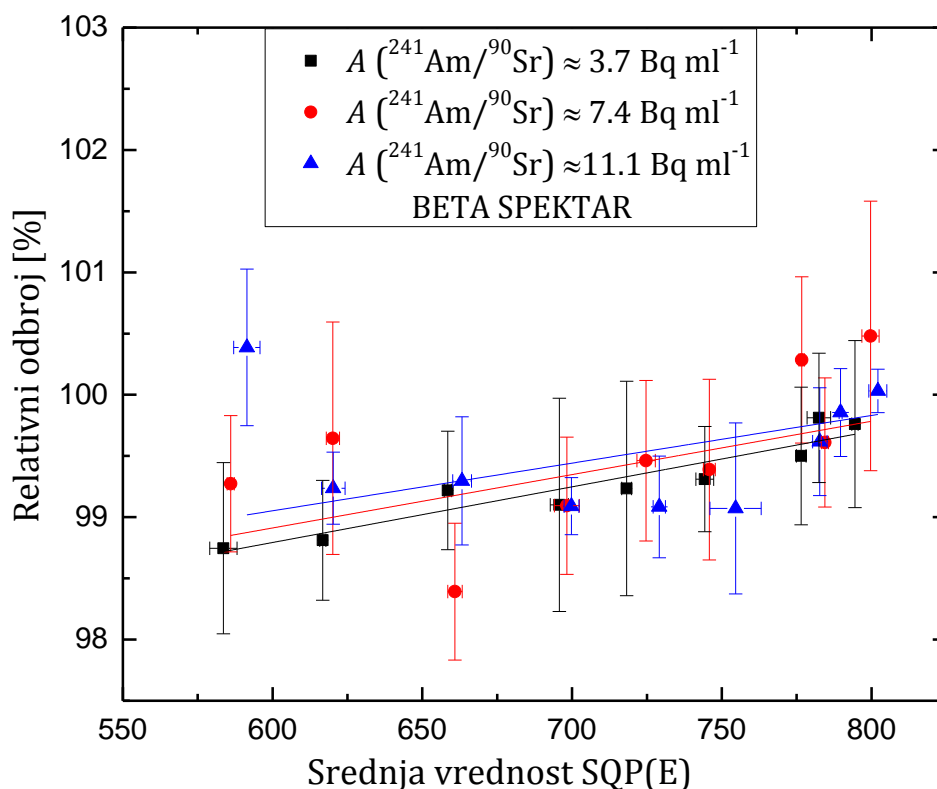
Podaci sa slike 3.17 ukazuju da redukcija alfa odbroja u prisustvu iste koncentracije beta aktivnosti raste sa porastom prigušenja na istovetan način dobijen i merenjem standarda čistih alfa emitera (na slici 3.15), pa je za korekciju odbroja za sve tri aktivnosti dobijena i funkcija fita sa približno istim parametrima, prikazana ispod grafikona 3.17.



Slika 3.17. Korekciona kriva obojenog prigušenja za alfa spektar (opseg 500 - 800 kanala). Podaci su dobijeni merenjem uzoraka u kojima su spajkovane koncentracije aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr u razmeri 1:1, i fitovani su na funkciju

$$y(x) = 99,0(5) + \frac{-3,0(22) - 99,0(5)}{1 + \exp\left(\frac{x - 643,8(16)}{20,0(11)}\right)}, \quad R^2 = 0,9962.$$

Na osnovu podataka sa slike 3.18 zaključuje se da redukcija beta odbroja u prisustvu iste koncentracije alfa aktivnosti raste sa porastom prigušenja neznatno, tj. manje nego u slučaju kada je u uzorku prisutan čist beta emiter, slika 3.16. Na primer, kada su ^{241}Am i ^{90}Sr spajkovani u razmeri 1:1, pri znatnim prigušenjima (za SQP(E) ~ 600), izmerena je veoma mala redukcija beta odbroja, relativni odbroj ~ 98,5 %, slika 3.18, dok su na istom nivou prigušenja u slučaju spajkovanog ^{90}Sr iste koncentracije aktivnosti izmerene veće redukcije odbroja, ~ 93 %, slika 3.16. Korekcije odbroja čak i nisu neophodne, a mogu se aproksimirati linearnom zavisnošću od nivoa prigušenja za sve ispitane koncentracije aktivnosti ^{90}Sr , kao što je predstavljeno u tabeli 3.4. Pokazuje se da se funkcije fita međusobno razlikuju i da je redukcija sve blaža što su veće spajkovane koncentracije aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr . Na osnovu koeficijenata korelacije R^2 za funkcije 7,4 Bq ml⁻¹ i 11,1 Bq ml⁻¹, vidi se da je linearni fit relativno slab, jer izmereni odbroji čak pokazuju tendenciju povećanja sa rastućim prigušenjem. O ovom neobičnom ponašanju biće reči kasnije, gde će se efekat povećavanja beta odbroja naročito ispoljiti ukoliko je u uzorku prisutna značajnija alfa aktivnost.



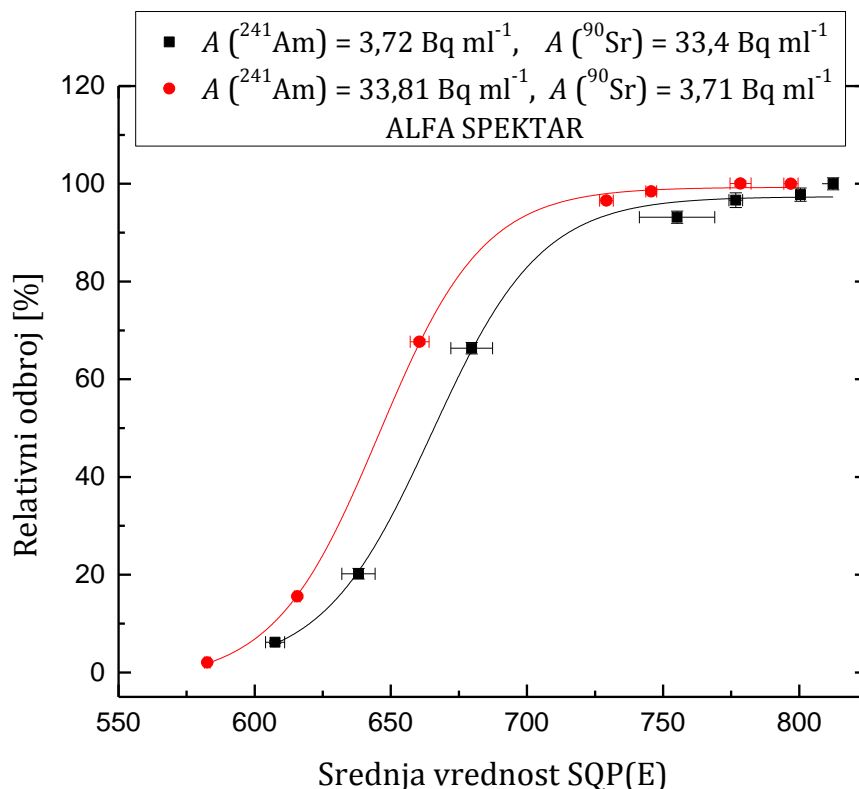
Slika 3.18. Korekciona kriva obojenog prigušenja za beta spektar (opseg 1 - 1000 kanala). Podaci su dobijeni merenjem uzoraka u kojima su spajkovane koncentracije aktivnosti ^{241}Am i ^{90}Sr u razmeri 1:1, i fitovani su na funkcije date u tabeli 3.6

Tabela 3.6. Linearni fit odbroja u beta spektru, dobijen na osnovu podataka sa slike 3.18

Spajkovane koncentracije aktivnosti	Funkcija korekcije odbroja u zavisnosti od izmerenog SQP(E)	
$A (^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}) \approx 3,7 \text{ Bq ml}^{-1}$	$y = 96,1(5) + 0,0046(7)x$	$R^2 = 0,8468$
$A (^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}) \approx 7,4 \text{ Bq ml}^{-1}$	$y = 96,3(18) + 0,0044(25)x$	$R^2 = 0,2094$
$A (^{241}\text{Am}/^{90}\text{Sr}) \approx 11,1 \text{ Bq ml}^{-1}$	$y = 96,7(14) + 0,0039(19)x$	$R^2 = 0,2963$

Konačno, na slici 3.19 se vidi kako se sa porastom prigušenja menja redukcija alfa odbroja u prisustvu koncentracije i alfa i beta aktivnosti u razmeri $\alpha/\beta \sim 1/10$ i $\alpha/\beta \sim 10/1$. Trend detekcije redukovanih odbroja se i dalje može opisati Boltzmann-ovim fitom, ali se pokazalo da se podaci $\alpha/\beta \sim 1/10$ i $\alpha/\beta \sim 10/1$ ne mogu aproksimirati jednom funkcijom bez pravljenja većih odstupanja. Zaključuje se da se sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće beta aktivnosti, detektuje drastično smanjen alfa odbroj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti – na primer, ukoliko je u uzorku prisutna samo koncentracija aktivnosti $^{241}\text{Am} \approx 3,7 \text{ Bq ml}^{-1}$ a

prigušenje izrazito ($SQP(E) \approx 650$), detektuje se $\sim 60\%$ alfa impulsa (slika 3.15), dok je za istu alfa aktivnost i isti stepen prigušenja a ukoliko je u uzorku prisutna i desetak puta veća beta aktivnost, detektovano svega $\sim 30\%$ alfa impulsa (slika 3.19).



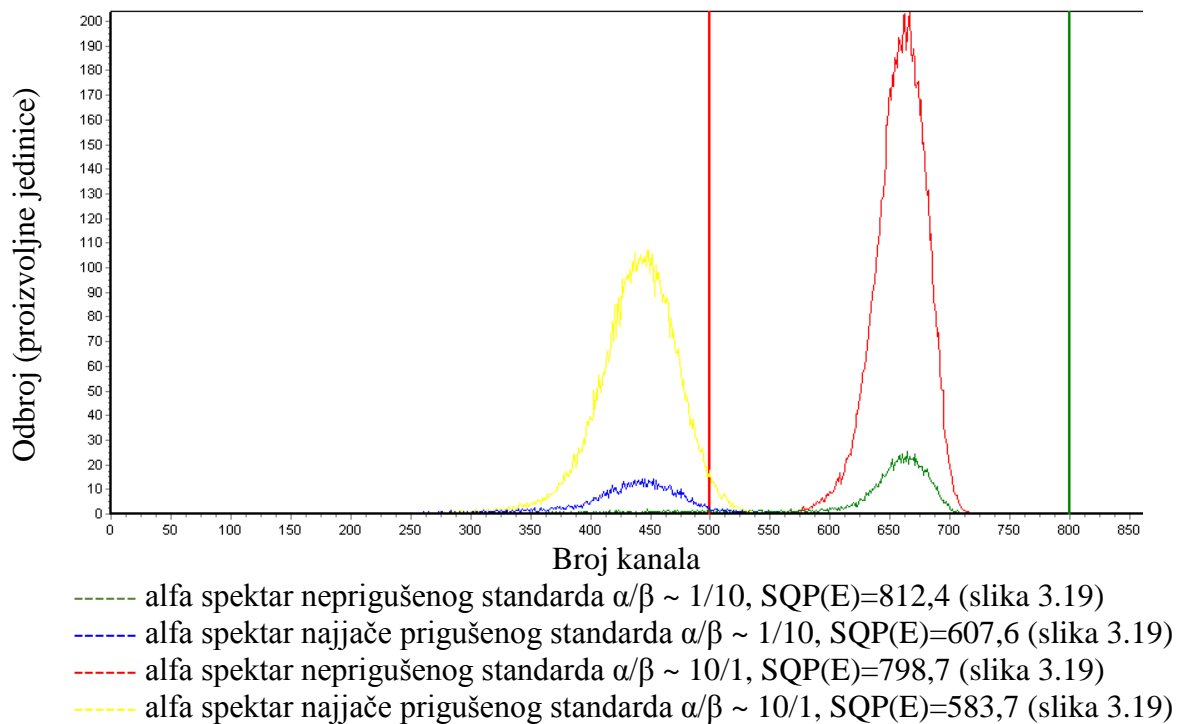
Slika 3.19. Korekciona kriva obojenog prigušenja za alfa spektar (opseg od 500 - 800 kanala). Podaci su dobijeni merenjem uzoraka u kojima su spajkovani ^{241}Am i ^{90}Sr u različitim razmerama, i fitovani su na funkcije date u tabeli 3.7

Tabela 3.7. Boltzmann-ov fit odbroja u alfa spektru, dobijen na osnovu podataka sa slike 3.19

Spajkovane koncentracije aktivnosti	Funkcija korekcije odbroja u zavisnosti od izmerenog SQP(E)
$A(^{241}\text{Am}) \approx 3,72 \text{ Bq ml}^{-1}$ $A(^{90}\text{Sr}) \approx 33,4 \text{ Bq ml}^{-1}$	$y(x) = 97,4(14) + \frac{1,3(22) - 97,4(14)}{1 + \exp\left(\frac{x - 665,4(24)}{19,7(24)}\right)}, \quad R^2 = 0,9987$
$A(^{241}\text{Am}) \approx 33,81 \text{ Bq ml}^{-1}$ $A(^{90}\text{Sr}) \approx 3,71 \text{ Bq ml}^{-1}$	$y(x) = 99,2(6) + \frac{-1,5(5) - 99,2(6)}{1 + \exp\left(\frac{x - 645,8(8)}{19,0(7)}\right)}, \quad R^2 = 0,9998$

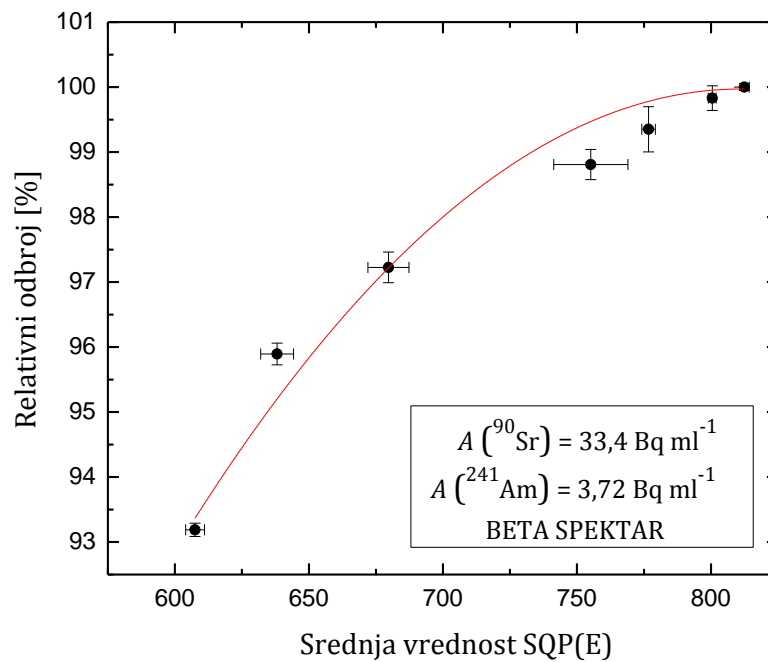
Na slici 3.20 dati su alfa spektri (EasyView) korespondentni sa podacima prikazanim na slici 3.19. Vidi se kako je kod najjače prigušenih standarda spektar, pored toga što obuhvata znatno

manju površinu, pomeren praktično van granica ROI, što objašnjava zašto je svega par procenata od ukupnog alfa odbroja detektovano u tom slučaju.

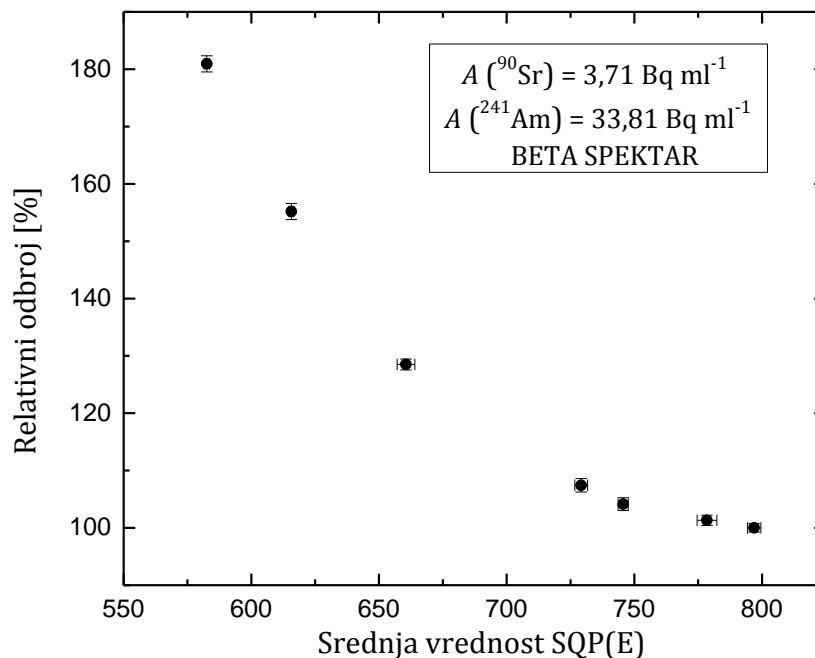


Slika 3.20. Alfa spektri nepriгуšenih i najjače prigušenih standarda (čiji su odbroji prikazani na slici 3.19)

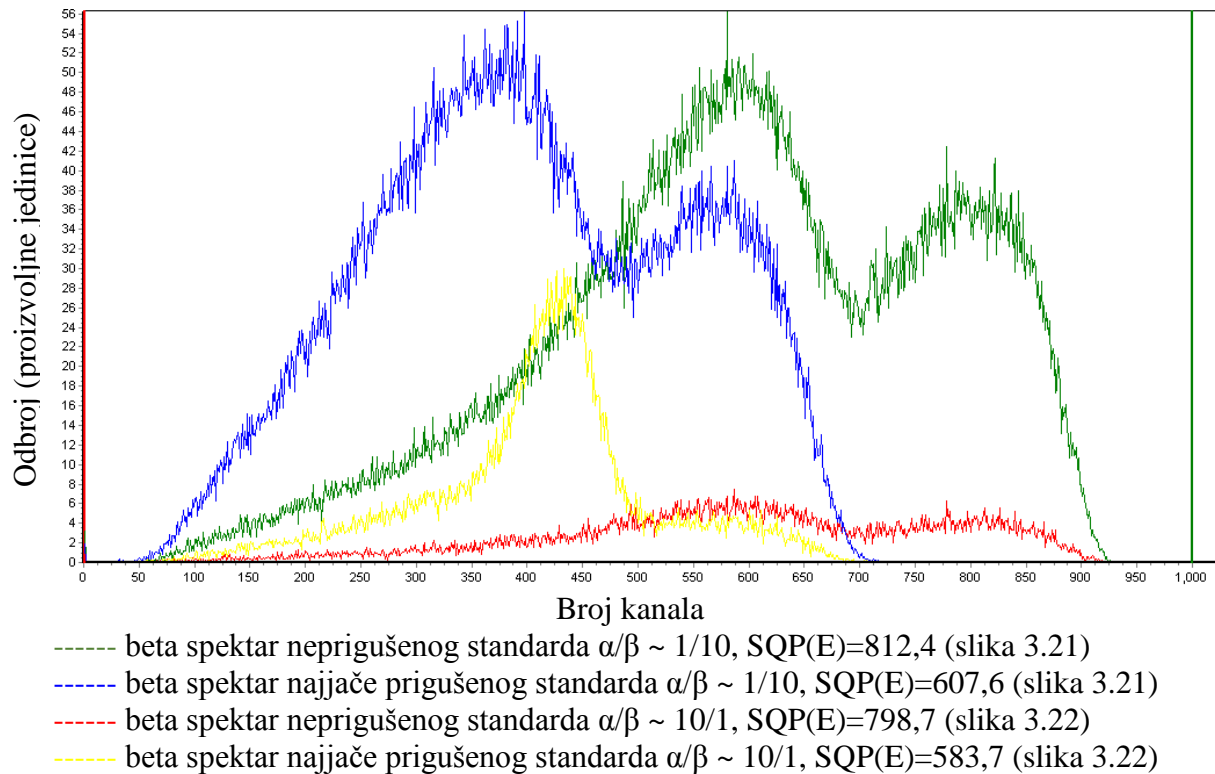
Ostaje da se vidi kako se ponaša beta spektar u prisustvu rastućeg prigušenja kada mereni uzorak sadrži i alfa i beta aktivnost. Na slici 3.21 se vidi detektovan beta odbroj sa porastom prigušenja u prisustvu koncentracije alfa i beta aktivnosti u merenom uzorku u razmeri $\alpha/\beta \sim 1/10$. Podaci se vrlo lepo slažu sa dobijenom funkcijom korekcije beta odbroja kada je prisutna samo beta aktivnost u merenom uzorku (slika 3.16), čak mnogo bolje nego kada su spajkovane obe aktivnosti u razmeri $\alpha/\beta = 1/1$ (slika 3.18). Međutim, najveći problem detektovanog beta odbroja je u slučaju jakih prigušenja kada su u merenom uzorku prisutne aktivnosti u razmeri $\alpha/\beta \sim 10/1$ (slika 3.22). Sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće alfa aktivnosti, detektuje se drastično veći beta broj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti (za SQP(E) ≈ 650 detektovano je $> 160\%$ impulsa). Ovaj problem jasno se može sagledati na osnovu beta spektara ovih izmerenih uzoraka, slika 3.23. Spektar najjače prigušenog uzorka sa razmerom aktivnosti $\alpha/\beta \sim 10/1$, pomera se ka nižim kanalima i na njemu se jasno formirao pik koji zapravo predstavlja alfa aktivnost misklasifikovanu kao beta i pomerenu sa uobičajenih 550 - 700 kanala ka kanalima nižih energija, zbog toga se odbroj u β -MCA prividno povećava. I druga istraživanja su potvrdila da u prisustvu jakih prigušenja dolazi do "curenja" alfa odbroja u beta prozor, i da je ono izraženije sa smanjenjem energije alfa čestica [Salonen, 2004]. Gotovo svi realni uzorci pijućih, rečnih i otpadnih voda sadrže oko dvadeset puta veću beta u odnosu na alfa aktivnost [Bhade et al, 2010], stoga je u slučaju prisustva velikih prigušenja u ovakvim uzorcima potrebno pronaći adekvatnu korekciju na detektovane beta odbroje.



Slika 3.21. Korekciona kriva obojenog prigušenja za beta spektar (opseg 1 - 1000 kanala). Uzorak sadrži desetak puta veću beta u odnosu na alfa aktivnost. Izmeren beta odbroj je fitovan polinomom: $y = -5(24) + 0,26(7)x - 1,6(5) \cdot 10^{-4}x^2$, $R^2 = 0,9882$



Slika 3.22. Korekciona kriva obojenog prigušenja za beta spektar (opseg 1 - 1000 kanala). Podaci su dobijeni merenjem uzoraka u kojima su spajkovani ^{241}Am i ^{90}Sr . U jako prigušenim uzorcima a u prisustvu visoke alfa aktivnosti, izmerena je prividno rastuća beta aktivnost



Slika 3.23. Beta spektri neprigušenih i najjače prigušenih standarda čiji su odbroji prikazani na slikama 3.21. i 3.22.

Ovde je zgodno uporediti zaključke prethodno opisanih eksperimenata sa objavljenim rezultatima u [Feng et al, 2013]: pokazano je da tokom simultanog merenja alfa/beta aktivnosti, ukoliko je odnos aktivnosti u uzorku $\alpha/\beta \approx 1$, čak i pri značajnim nivoima prigušenja odstupanja izmerenih aktivnosti od njihovih pravih vrednosti ne prelaze 5 %. Sa druge strane, ukoliko je odnos α/β u opsegu od 1/100 do 100/1, u neprigušenim uzorcima se mogu izmeriti aktivnosti sa zadovoljavajućom tačnošću, osim u slučaju $\alpha/\beta = 100/1$, kada visoka alfa aktivnost utiče na merenje beta aktivnosti, za koju je dobijeno relativno odstupanje oko 18 %. Ovaj problem pogoršava se sa povećavanjem stepena prigušenja u uzorku, tako da kad god je u uzorku prisutna znatno veća alfa ili beta aktivnost, to dovodi do sve većih odstupanja u izmerenoj beta, odnosno alfa aktivnosti, s tim da je potvrđeno da velika alfa aktivnost u mnogo većoj meri dovodi do pogrešno izmerene beta aktivnosti nego u obrnutom slučaju, što je potvrđeno i u eksperimentu prikazanom na slici 3.22. Na primer, ukoliko je beta aktivnost 100 puta manja od alfa aktivnosti u uzorku, sa porastom prigušenja relativna odstupanja za izmerenu beta aktivnost rastu sa 18% do ≈ 400 %, dok u obrnutom slučaju ($\alpha/\beta = 100/1$) relativna odstupanja izmerene alfa aktivnosti rastu od 2 % do 195 %. Za uzorke $\alpha/\beta = 10/1$, sa rastućim stepenom prigušenja, relativna odstupanja beta aktivnosti su od dobijena od 2.5 % do 40 %, dok u slučaju $\alpha/\beta = 1/10$ relativna odstupanja alfa aktivnosti su u opsegu 2 % do 19 %. Autori rada [Feng et al, 2013] predložili su sledeće korekcije na opisan problem:

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

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

$$A_{\alpha/\beta} = \frac{A_\alpha \tau_{mis} (1 - k_{ROI})}{\varepsilon_{\beta\beta}}, \quad (3.28)$$

gde su:

A_α – alfa aktivnost uzorka;

τ_{mis} – faktor misklasifikacije (*spillover*) koji zavisi od prigušenja, tj. SQP(E) parametra uzorka kao npr. prema graficima sa slika 3.11-3.14 (izbor funkcije zavisnosti τ od SQP(E) zavisi od tipa prigušenja);

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

$\varepsilon_{\beta\beta}$ – efikasnost beta detekcije (bilo bi potrebno odrediti zavisnost detekcije ne samo od masa suvog ostatka kao na slikama 3.5 i 3.6 već i za set kalibracionih standarda sa rastućim nivoom prigušenja).

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

Do sličnih zaključaka došlo se i na osnovu rezultata objavljenih u [Bhade et al, 2010], gde se ispitivao uticaj izbora među tri dobijene zavisnosti optimalnog PSA vs. SQP(E): ukoliko su korelacije dobijene snimanjem standarda visoke aktivnosti ($A_\alpha = A_\beta = 10^4$ dpm), zatim niske aktivnosti ($A_\alpha = A_\beta = 25$ dpm) i visoke beta aktivnosti ($A_\alpha/A_\beta = 1/20$). Pokazano je da se izborom korelacionog grafika koji približno odgovara odnosu spajkovanih α/β aktivnosti dobijaju rezultati sa par procenata manjim relativnim odstupanjima – međutim, kada je α/β odnos približan ili veći od 1/20, odnosno 20/1, dobijaju se relativna odstupanja A_α , odnosno A_β i do 30 %.

Evaluacija i poređenje dva pristupa problemu merenja obojenih uzoraka – primene korelacije optimalnog PSA vs. SQP(E) i primene korekcionne krive odbroja – predstavljeni su u tabelama 3.8 i 3.9.

U tabeli 3.8. mereni su uzorci sa arteških bunara na tlu Vojvodine koji su bili žute boje sa dosta nižim vrednostima SQP(E) parametra. Merenja su izvršena u vialima za koje je utvrđen *background* u alfa prozoru $0,003 \text{ s}^{-1}$, a u beta prozoru $0,2625 \text{ s}^{-1}$. Odbroji u α -ROI i u β -ROI na levoj strani tabele dobijeni su merenjem pod optimalnim PSA = 68 koji je utvrđen za OptiPhase HiSafe 3 koktel pomoću neprigušenih standarda Am/Sr koncentracija aktivnosti 40 Bq ml^{-1} . Na desnoj strani tabele nalaze se: (1) odbroji dobijeni merenjem uzoraka na optimalnom PSA koji odgovara izmerenom SQP(E) datog uzorka (podaci sa slike 3.14) i (2) odbroji dobijeni merenjem na PSA = 68 i korigovani prema funkcijama fita alfa i beta odbroja dobijenim na

graficima 3.15 i 3.16, respektivno. U prvom metodu, snižavanje optimalnog PSA dovodi do logičnog ishoda: odbroji u α -ROI se povećavaju na račun smanjenja odbroja u β -ROI (snižavanje PSA smanjuje τ_α a povećava τ_β kao što se može pratiti na slici 3.7, pa će biti veći udeo β -impulsa koji će biti misklasifikovani kao α -impulsi). Ovo znači da ovaj metod može ispravljati misklasifikaciju α -u- β MCA. Redukcija odbroja u α -MCA je svakako veći problem kod prigušenih uzoraka od redukcije β odbroja; ali, imajući u vidu da svako prigušenje ipak smanjuje i odbroje u β -MCA, korekcije na beta spektar ovim metodom očigledno nisu moguće, čak je, naprotiv, odbroj u β -kanalima još manji pri merenju na sniženom PSA koji odgovara nivou prigušenja u odnosu na merenje pod optimalnim PSA=68. S druge strane, metod korekcije odbroja prigušenih uzoraka povećava odbroje i u α -MCA i u β -MCA prema prethodno eksperimentalno ustanovljenim funkcijama redukcije odbroja.

Tabela 3.8. Poređenje metoda korekcije obojenog prigušenja na realnim uzorcima iz arteških bunara. Sve beta aktivnosti su dobijene $<MDC_\beta$, $MDC_\beta \approx 4.1 \cdot 10^{-4} \text{ Bq l}^{-1}$

Broj uzorka	MDC- α $\cdot 10^{-3}$ [Bq l ⁻¹]	SQP(E)	Odbroj [s ⁻¹] (P S A = 6 8)		Primenjen metod korekcije	Odbroj [s ⁻¹]		A α $\cdot 10^{-3}$ [Bq l ⁻¹]
			α -ROI	β -ROI		α -ROI	β -ROI	
1	9,42	720,9	0,003	0,229	PSA=60	0,0055	0,222	13(4)
					Kor.odbroja	0,0031	0,232	<MDC α
2	9,55	681	0,002	0,149	PSA=54	0,0055	0,134	13(4)
					Kor.odbroja	0,0022	0,153	<MDC α
3	9,68	693	0,003	0,151	PSA=56	0,004	0,138	5(3)
					Kor.odbroja	0,0032	0,154	<MDC α
4	9,85	643,8	0,003	0,139	PSA=45	0,007	0,122	22(4)
					Kor.odbroja	0,0048	0,145	<MDC α
5	9,65	629,2	0,001	0,130	PSA=38	0,010	0,110	38(5)
					Kor.odbroja	0,0022	0,137	<MDC α
6	9,73	624	0,000	0,131	PSA=34	0,011	0,096	43(5)
					Kor.odbroja	0	0,138	<MDC α

Tabela 3.9. Poređenje metoda korekcije obojenog prigušenja na spajkovanim uzorcima

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

S obzirom da u vodama ispitivanim u okviru monitoringa nije bilo značajnije detektovane aktivnosti, poređenje metoda korekcije obojenog prigušenja svrsishodnije je na aktivnim uzorcima, stoga je izmereno nekoliko spajkovanih voda sa poznatom aktivnosti ²⁴¹Am/⁹⁰Sr u koje je dodata žuta boja i ti rezultati su dati u tabeli 3.9. Ta merenja su izvršena u vialima za koje je utvrđen *background* u alfa prozoru 0,004 s⁻¹, a u beta prozoru 0,3573 s⁻¹. U

tabeli 3.9 uočava se da spajkovani standardi poznatih koncentracija aktivnosti, prigušeni jestivom žutom bojom, a mereni na redovnom optimalnom $PSA = 68$ rezultuju 6 - 68 % manjim koncentracijama aktivnosti. Kako je rečeno, obojeno prigušenje apsorbuje pretežno talasne dužine emitovane deekscitacijom tripleta, tako da se alfa impulsima skraćuje odložena komponenta srazmerno stepenu prigušenja [Villa et al, 2003], i verovatnije je da će α -impulsi biti misklasifikovani kao β -impulsi. Da se τ_α povećava sa stepenom prigušenja potvrđeno je kod sva tri uzorka u kojima je spakovan samo ^{241}Am , a kod kojih je detektovana i nezanemarljiva koncentracija beta aktivnosti i tim veća ukoliko je veći stepen prigušenja (tj. niži SQP(E)). Kod tih uzoraka sa alfa emiterom metod merenja na PSA koji je niži i odgovara stepenu prigušenja svakako će do izvesne mere izbalansirati odbroje i deo α -impulsa misklasifikovanih kao β sada registrovati u α -MCA. Međutim, ovaj metod korekcije primenjen na prigušene uzorke u kojima je dominantna beta aktivnost (5 spajkovanih uzoraka prikazanih u tabeli) rezultovaće još većim greškama u rezultatu, pa je u takvim situacijama mnogo efektivniji metod korekcije odbroja. Metod korekcije odbroja može se primeniti i na uzorke sa alfa emiterom i daje rezultate sa manjim odstupanjem u odnosu na metod merenja na nižim PSA parametrima.

Dakle, kada je dominantna alfa aktivnost u uzorku, oba metoda, i merenje na nižim PSA koji odgovaraju SQP(E) i korekcija odbroja daju realnije rezultate (metod korekcije odbroja sa nešto manjim odstupanjima), dok je u slučaju dominantne beta aktivnosti jedino adekvatno koristiti metodu korekcije odbroja u zavisnosti od SQP(E). Ipak, primenjene korekcije i dalje daju odstupanja i ukoliko su u jako prigušenom uzorku obe aktivnosti prisutne, trebalo bi ispratiti prethodno opisane procedure korekcije predložene u radu [Feng et al, 2013]. Analiza problema prigušenja pri merenju ukupnih alfa/beta aktivnosti zahteva dodatne eksperimente i obradu rezultata daleko većeg broja uzoraka, i očigledno opisane metode korekcije i izbor optimalnog PSA parametra ne mogu u potpunosti obezbediti preciznu α/β separaciju. U slučaju da su jako prigušeni uzorci visoko aktivni, metod merenja ukupnih α/β aktivnosti treba uzeti kao *screening* metodu koja najverovatnije ni uz korekciju rezultata na prigušenje neće dati precizne rezultate koncentracija α/β aktivnosti, ali će, sasvim izvesno, ukazati na potrebu za gama-spektrometrijskim merenjem pojedinačnih radionuklida.

3.4 Rezultati merenja ukupnih α/β aktivnosti na teritoriji Vojvodine

Uzorci pijaće vode iz vodovoda, arteških bunara i izvorišta uzorkovani su na teritoriji Vojvodine (tabela 3.10). U svim uzorcima (34) je detektovana alfa aktivnost a u dva uzorka i beta aktivnost (s obzirom da je minimalna granica detekcije individualno određena za svaki uzorak, može se uzeti da je u načelu $MDC_\beta \lesssim 10^{-3}\text{Bq l}^{-1}$). Izmerene vrednosti ukupne alfa i beta koncentracije aktivnosti radionuklida ne prelaze granične vrednosti propisane Pravilnikom o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet [Službeni glasnik RS 86/2011], osim u dva uzorka vode iz bunara u Šidu, u kojima je detektovana koncentracija ukupne alfa aktivnosti koja prelazi zakonom definisanu graničnu vrednost od $0,5\text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ i podleže dodatnoj gama-spektrometrijskoj analizi prikazanoj u tabeli. 3.11. Na osnovu tih merenja zaključuje se da izmerene granice radionuklida ^{226}Ra i ^{232}Th ne prelaze granične vrednosti propisane Pravilnikom [Službeni glasnik RS 86/2011].

Tabela 3.10. Rezultati merenja ukupne alfa i beta aktivnosti u pijaćim vodama u Vojvodini. PSA diskriminator postavljen je na vrednost 68

Uzorak	Ukupna alfa aktivnost [Bq·l ⁻¹]	Ukupna beta aktivnost [Bq·l ⁻¹]
Veternik, bunar	0,022 (8)	< MDC
Panonija, bunar	0,017 (8)	< MDC
Stanišić, bunar	0,022 (8)	< MDC
Srpski Itebej, bunar	0,007 (3)	< MDC
Novi Sad, bunar	0,018 (9)	< MDC
Srbobran, slavina	0,017 (7)	< MDC
Crepaja, bunar	0,010 (7)	< MDC
Pančevo, bunar	0,059 (10)	< MDC
Sremska Mitrovica, aerator	0,012 (8)	< MDC
Sremska Mitrovica, subarteški bunar	0,017 (8)	< MDC
Sremska Mitrovica, crpna stanica	0,027 (10)	< MDC
Sremska Mitrovica, arteški bunar-izvorište Sremska Rača	0,006 (5)	< MDC
Senta, izlazna cev bunara	0,158 (18)	< MDC
Grabovo, slavina	0,099 (11)	0,40 (18)
Novi Sad, rezervoar prečišćene hlorisane vode za piće	0,011 (7)	< MDC
Kikinda, bunar	0,043 (15)	< MDC
Vrdnik, bunar	0,275 (20)	< MDC
Čelarevo, hidrant	0,17 (4)	< MDC
Čelarevo, slavina (filtrirana voda posle pešćanih filtera)	0,15 (3)	< MDC
Šid, slavina na izlaznoj cevi bunara	0,38 (5)	0,94 (6)
Šid, bunar B-3*	0,7 (3)	< MDC
Šid, bunar B-2*	0,8 (3)	< MDC
Bački Maglić, slavina	0,08 (4)	< MDC
Bački Maglić, slavina	0,038 (22)	< MDC
Novi Banovci, slavina	0,26 (6)	< MDC
Zrenjanin, bunar	0,019 (10)	< MDC
Vrbas, zbirna sirova voda iz dubokih bunara	0,12 (3)	< MDC
Ravno Selo, vodozahvat	0,10 (6)	< MDC
Zmajev, crpna stanica	0,055 (24)	< MDC
Bačko Petrovo Selo, javna česma	0,022 (25)	< MDC
Sombor, hidrant	0,017 (7)	< MDC
Bačko Gradište, bunar	0,042 (25)	< MDC
Sremska Kamenica, izvorište Vorovo lovište	0,36 (12)	< MDC
Sirig, bunar	0,028 (7)	< MDC

* Detektovana koncentracija ukupne alfa aktivnosti prelazi zakonom definisanu graničnu vrednost od 0,5 Bq·l⁻¹.

Tabela 3.11. Rezultati niskofonske γ -spektrometrijske analize (standardna metoda ISO 10703:1997(E)) uzoraka u kojima je detektovana ukupna alfa aktivnost iznad dozvoljenih granica

Uzorak	Koncentracija aktivnosti [Bq·l ⁻¹] *		
	¹³⁷ Cs	²²⁶ Ra	²³² Th
Šid, bunar B-3	< 0,08	0,078 (20)	0,019 (19)
Šid, bunar B-2	< 0,09	0,017 (10)	0,108 (27)

* Izmerene koncentracije aktivnosti ostalih proizvedenih radionuklida su ispod granice detekcije.

3.5 Rezultati interlaboratorijskih poređenja

Rezultati merenja ukupnih koncentracija α/β aktivnosti dva uzorka u okviru IAEA interkomparacije 2014. godine prikazani su u tabeli 3.12. Vrednost z-score izračunata je prema postupku validacije rezultata u okviru IAEA interkomparacije i tako je i predstavljena u tabeli 3.12. Prema vrednostima ukupnih alfa /beta aktivnosti i njima odgovarajućim vrednostima z-score, za oba uzorka je dobijena zadovoljavajuća tačnost i preciznost izmerenih rezultata.

Tabela 3.12. Rezultati IAEA interkomparacije 2014. za merenja ukupnih α/β aktivnosti

Uzorak	Referentna koncentracija aktivnosti	DP-UNS rezultat*	z-score*
⁹⁰ Sr, ¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs, ²¹⁰ Pb	$\tau_\alpha = 34 (13) \text{ Bq l}^{-1}$ $\tau_\beta = 101 (36) \text{ Bq l}^{-1}$	$\tau_\alpha = 37,8 (5) \text{ Bq l}^{-1}$ $\tau_\beta = 76,8 (10) \text{ Bq l}^{-1}$	0,29 -0,67
¹⁵² Eu, ²²⁶ Ra, ²³⁴ U, ²³⁵ U, ²³⁸ U, ²⁴¹ Am	$\tau_\alpha = 38 (16) \text{ Bq l}^{-1}$ $\tau_\beta = 37 (15) \text{ Bq l}^{-1}$	$\tau_\alpha = 66,6 (9) \text{ Bq l}^{-1}$ $\tau_\beta = 37,5 (5) \text{ Bq l}^{-1}$	1,79 0,03

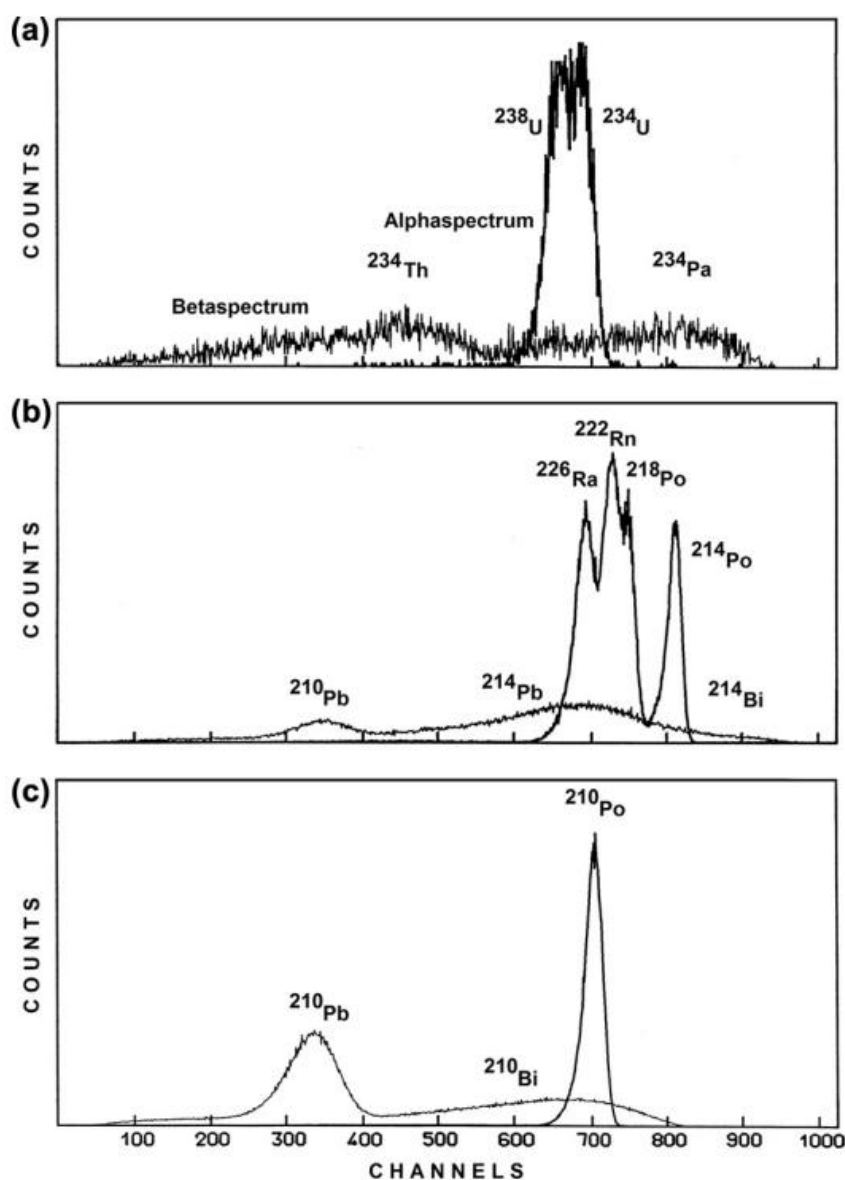
* Svi rezultati imaju zadovoljavajuću tačnost i preciznost (prema izveštaju iz IAEA, ocenjeni su sa *A-acceptable*).

3.6 Mogućnosti analize pojedinih radionuklida snimanjem α/β spektara

Na osnovu snimljenih spektara sa slike 3.24 vidi se da, u principu, spektri mogu pružiti informacije i o povišenom sadržaju radionuklida: U, ²²⁶Ra, ²¹⁰Po, ²¹⁰Pb, kao i o odnosu ²³⁴U/²³⁸U prisutnih u uzorku.

Primera radi, ovde će biti ukratko pomenut postupak približnog određivanja koncentracije ²²⁶Ra i sadržaja U samo na osnovu generisanog alfa spektra, opisan u radu [Salonen 1993a]. ²¹⁰Po teško može biti detektovan ukoliko nije sam prisutan u uzorku. Pre svega, moguće je utvrditi sadržaj ²²⁶Ra na osnovu izdvojenog pika ²¹⁴Po koji je s njim u ravnoteži – ovo je najpogodnije s obzirom da je ²¹⁴Po jedini alfa emiter na energijama 7,7 MeV, pa se njegov pik vidno izdvaja na višim kanalima, na kojima je iz tog razloga i nisko pozadinsko zračenje. Približni sadržaj uranovih izotopa (²³⁴U, ²³⁸U, ²³⁵U) se tada određuje oduzimanjem

odbroja ^{226}Ra od ukupnog alfa spektra uzorka, pri čemu će u tim odbrojima biti uključena i aktivnost koja potiče od ^{210}Po . Pri tome je moguće proceniti i približan odnos $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ u uzorku. Poređenja rezultata dobijenih na osnovu alfa spektra s jedne, i radiohemijske separacije s druge strane, za veliki broj uzoraka pokazala su dosta dobra poklapanja. Granica detekcije za ^{226}Ra i U određene su $0,01$ i $0,02 \text{ Bq l}^{-1}$, respektivno. Prednost merenja koncentracija aktivnosti pomenutih radionuklida LSC metodom je u tome što je jednostavna, jeftina i mnogo brža (priprema uzoraka zapremine par desetina ml podrazumeva samo uparavanje i dodavanje kiseline, a merenja traju 3 - 4 h.), pa često nema potrebe za uobičajenom radiohemijskom separacijom koja traje danima, podrazumeva merenja do 24 h, gde je zapremina uzorka i do 1000ml, a potrebna oprema daleko skuplja.



Slika 3.24. Generisani α i β spektri standarda [Salonen 1993a]:

- (a) ^{234}U , ^{238}U (prirodni uranijum), sa beta spektrom potomaka ^{234}Th i ^{234}Pa u ravnoteži sa ^{238}U ;
 (b) ^{226}Ra (u ravnoteži sa ^{222}Rn i njegovim kratkoživećim potomcima ^{214}Po i ^{218}Po), sa beta spektrom potomaka ^{214}Pb i ^{214}Bi koji su u ravnoteži sa ^{226}Ra . Takođe, vidljiv je pik ^{210}Pb jer je aktivnost ^{210}Pb ($T_{1/2} \sim 22 \text{ g}$), ^{210}Bi i ^{210}Po ($T_{1/2} \sim 138 \text{ d}$) u porastu u starom ^{226}Ra standardu;
 (c) Alfa spektar ^{210}Pb (u ravnoteži sa svojim potomcima, beta emiterima ^{210}Bi i ^{210}Po)

4 Određivanje sadržaja tricijuma u vodi

4.1 Tricijum u životnoj sredini

Tricijum je radionuklid koji se kontinuirano proizvodi u reakcijama kosmičkih zraka sa molekulima atmosfere, a u poslednjih 60 godina velika količina tricijuma je distribuirana u atmosferi tokom nuklearnih aktivnosti. Tricijum se intenzivno generisao u stratosferi tokom nuklearnih testova u periodu 1954 - 1962. Danas su nuklearni reaktori (posebno *Heavy Water Reactors*, HWR) dominantan izvor tricijuma, pored njegove prirodne aktivnosti stvorene interakcijama kosmičkog zračenja. Pre nuklearnog doba, aktivnost tricijuma u padavinama iznosila je $0,6 \text{ Bq l}^{-1}$, danas je utvrđeno da varira $1 - 2 \text{ Bq l}^{-1}$ [Varlam et al, 2009]. Pošto je procenjeno da je u prirodnim površinskim vodama prisutan jedan atom tricijuma na 10^{18} atoma vodonika, uvedena je TU, tricijumska jedinica, koja upravo označava broj atoma tricijuma koji se nalazi u 10^{18} atoma vodonika ^1H . Jedna TU je ekvivalentna $0.11919 (21) \text{ Bq l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$. Primera radi, na $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ekvivalent specifične aktivnosti od jedne TU ako je u vodi zastupljeno $6,7 \cdot 10^4$ atoma $^3\text{H cm}^{-3}$, ili ako je u gasu vodonika prisutno 49 atoma $^3\text{H cm}^{-3}$. Procenjeno je da je 1 g tricijuma ekvivalentan aktivnosti od 357 TBq.

Najveći deo tricijuma u životnoj sredini prisutan je u formi HTO, a zatim slede gasovi HT, CH_3T i vezani tricijum u organskim molekulima. Zato i distribucija i disperzija tricijuma u čovekovo okolini uglavnom prati kinetiku voda u hidrosferi. Monitoring tricijuma i merenja nivoa tricijuma u pijaćim i površinskim vodama su korisna radi praćenja njegovog kretanja u hidrosferi i biosferi, a posebno su zanimljiva u hidrogeologiji, monitoringu nuklearne industrije, dozimetriji i procenama rizika po zdravlje stanovništva.

4.1.1 Fizičko-hemijske osobine

Tricijum, najteži i jedini radioaktivni vodonikov izotop (^3H ili T) zastupljen $10^{-16} \%$ u prirodnom vodoniku, otkriven je 1934. od strane Rutherford-a i njegovih saradnika koji su deuterijum bombardovali visokoenergetskim deutronima. Period poluraspada tricijuma iznosi 12,32 godine, odnosno 4500 (8) dana. Prilikom njegovog raspada ($^3_1\text{H} \rightarrow ^3_2\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e$), emituje se β -čestica prosečne energije od 5,7 keV, a njena maksimalna energija može iznositi 18 keV, stoga tricijum spada u najmanje opasne radionuklide. Istorijski gledano, raspad tricijuma je bio posebno pogodan za proveru Fermi-eve teorije beta raspada, kao i za direktnu eksperimentalnu procenu mase mirovanja neutrina zbog malog Z tricijuma, što znači da će pri raspadu biti mala distorzija talasne funkcije elektrona od Coulomb-ovih interakcija emitovanog elektrona i jezgra. Na osnovu nelinearnosti u visokoenergetskom delu spektra procenjeno je da gornja granica energetskog ekvivalenta mase mirovanja neutrina mora biti manja od nekoliko eV.

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

Svojstva vode sa povećanom koncentracijom tricijuma. Tricijum je u životnoj sredini prisutan najčešće u formi pare HTO, koja je u intervalu temperatura $25 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ pod nižim pritiskom ali sa višom tačkom ključanja u odnosu na H_2O . Goldblatt je ispitivao gustinu oksida vodonikovih izotopa u temperaturskom intervalu $5 - 54 \text{ }^\circ\text{C}$, i dobio da je maksimalna gustina

jednaka $1,21502 \text{ g cm}^{-3}$ na $13,4 \text{ }^\circ\text{C}$ za T_2O , zatim $1,10589 \text{ g cm}^{-3}$ na $11,2 \text{ }^\circ\text{C}$ za D_2O , naspram $0,999973 \text{ g cm}^{-3}$ na $3,98 \text{ }^\circ\text{C}$ za H_2O [NCRP REPORT No.62, 1979]. Termodinamička svojstva molekula vode različitog izotopskog sastava su predstavljena u tabeli 4.2.

Tabela 4.1. Fizičko-hemijske osobine T_2

Kritična temperatura	40,6 K
Kritična zapremina	$57,1 \text{ cm}^{-3} \text{ mol}^{-1}$
Kritični pritisak	18,1 atm
Temperatura trojne tačke	20,5 K
Pritisak trojne tačke	0,207 atm
Temperatura ključanja	24,9 K
Vreme poluraspada	12,32 god
Srednja energija zračenja	5,7 keV
Maksimalna energija zračenja	18 keV
Maksimalni domet u vazduhu	5,7 mm
Maksimalni domet u vodi	6 μm
Maksimalni domet u tkivu	6,5 μm

Tabela 4.2. Termodinamička svojstva oksida izotopa vodonika [NCRP REPORT No.62, 1979]

	H_2O	HTO	D_2O	T_2O
Tačka ključanja [$^\circ\text{C}$]	100,00	100,76	101,42	101,51
Temperatura trojne tačke [$^\circ\text{C}$]	0,010	2,25	3,82	4,49
Pritisak trojne tačke [Pa]	610,6	630,6	669,3	649,3
Toplota isparavanja na tački ključanja [kcal mol^{-1}]	9,72	9,91	9,9	10,1

Izotopska izmena u vodi. Maseni koeficijent ravnoteže na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ za reakciju izmene



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

$$\log K = 0,292 \log T + \frac{336,5}{T} - 1,055 \quad (4.2)$$

Gas tricijuma u atmosferi će se lako konvertovati u vodu sa povećanom koncentracijom tricijuma u prisustvu odgovarajućeg katalizatora. Jonizujuće zračenje povećava verovatnoću izmene vodonikovih izotopa između njihovih gasovitih i tečnih faza. Na primer, β -zračenje emitovano pri raspadu tricijuma dovoljno je da indukuje reakciju između tricijuma i kiseonika

i da formira HTO, međutim, ova konverzija se u atmosferi odvija tako da dnevno najviše 1% gasa tricijuma pređe u vodu sa povećanom koncentracijom tricijuma.

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

Izotopska izmena u organskim molekulima. Kada se u radioaktivnom raspadu tricijuma emituje β -čestica, rezultujućem jezgru se saopšti neka vrednost impulsa uzmaca, veoma značajna u hemijskom smislu. Uzmaknuta jezgra se nadalje mogu upotrebiti u svrhu proučavanja organskih jedinjenja. Impuls izmaknutog (^3HeT)⁺ koji se formiraju prilikom β -raspada tricijuma, dovoljan je ne samo za zamenu aktivnih atoma vodonika, već može i raskidati C-H veze i izvršiti supstituciju nekog od atoma vodonika tricijumom u datom jedinjenju. Ova tehnika je ograničena jer se ne stvaraju visoke specifične aktivnosti.

Izmena gasovitog deuterijuma i vodonika prisutnog u metanolu ili vodi može biti katalizovana platinom. Dalje, potvrđena je reakcija izmene izopropil-alkohola ($\text{CH}_3\text{CHOHC}_3$) sa povećanom koncentracijom tricijuma i aktivnog vodonika iz organskih jedinjenja. U direktnim i povratnim reakcijama CH_4 sa T_2 , formiraju se CH_3T , CH_3T_2 , CHT_3 i CT_4 . Takođe, studije vode sa povećanom koncentracijom tricijuma potvrđuju izmenu vodonikovih atoma u proteinima.

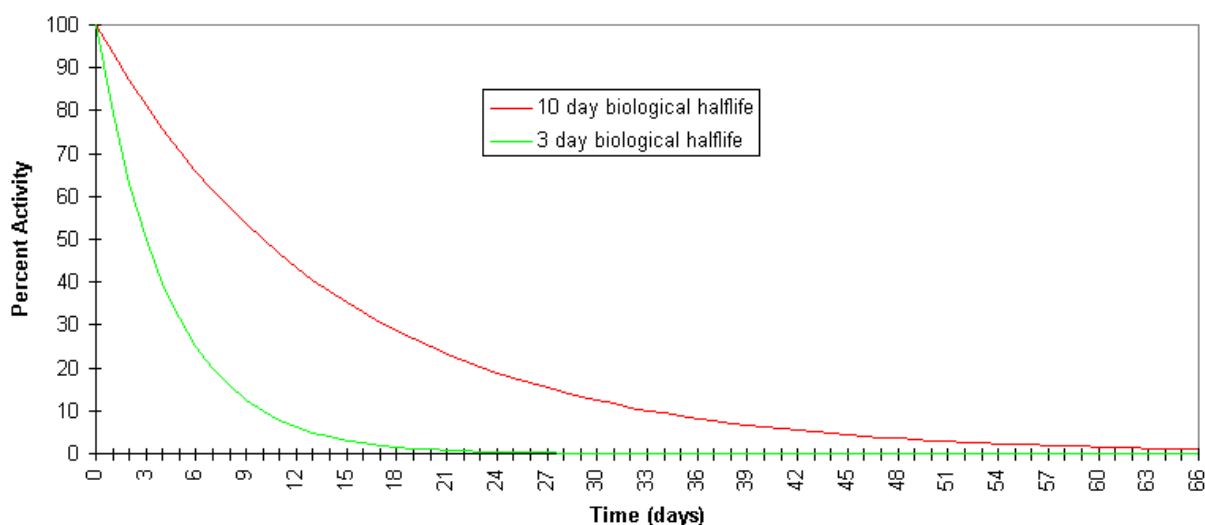
Biološki aspekt ^3H . Tricijum je jedan od tri radionuklida, koji uz ^{59}Ni i ^{55}Fe ima najveće dozvoljene doze unosa od 37 MBq, prema preporukama ICRP-a (*International Commission on Radiological Protection*). Iako tricijum nije opasan jer pri raspadu emituje beta zračenje niskih energija slabe jonizacione moći (tabela 4.1), HTO voda sa povišenim koncentracijama tricijuma i njene pare mogu difundovati kroz kožu čoveka. Pri udisanju i izdisanju gasa HT se samo 0.005% deponuje u plućima. Stvarnu opasnost predstavlja tek udisanje para ili gutanje HTO. Kinetika kretanja tricijuma kroz organizam je identična kretanju vode kroz organizam. ICRP preporučuje da su maksimalne dozvoljene doze 100 puta veće za slučaj gasa tricijuma u odnosu na pare HTO.

Utvrđeno je da je relativna biološka efikasnost (RBE) tricijuma u intervalu nešto manje od 1,0 do nešto više od 2,0, pošto zavisi od doze i od referentnog zračenja, γ -radijacije iz ^{60}Co ili X-zraka. Iako je period poluraspada tricijuma 12,32 godina, biološki period¹⁰ je 9,4 dana (efektivni period poluraspada iznosi 10 - 12 dana, a veći unos vode u organizam ga redukuje

¹⁰ Biološki polu-život je vreme potrebno da se iz organizma fizički ukloni polovina primljene aktivnosti.

za faktor 2 ili više). Ovaj biološki period varira usled različitih brzina izlučivanja, temperature i unosa tečnosti i može biti skraćen na svega 2 - 3 dana (sa povećanjem unosa tečnosti sa 2 l na 20 l) ili čak na 4 - 8 sati dijalizom. Na slici 4.1 prikazana je brzina opadanja aktivnosti tricijuma u ljudskom organizmu.

National Council on Radiation Protection (NCRP) prepisao je godišnji limit maksimalnog unosa tricijuma (*Annual Limit for Intake - ALI*) jednak 80 mCi, dok je efektivni ekvivalent unete doze (*Committed Effective Dose Equivalent - CEDE*) u mekom tkivu 64 mrem mCi^{-1} . ALI predstavlja količinu aktivnosti ekvivalentne primanju godišnje doze od 5 rem. Da bi se izračunala doza pomoću datog CEDE faktora, potrebno je proceniti količinu inicijalnog tricijuma deponovanog u organizmu, i podeliti je sa 1 mCi/64 mrem. ALI i CEDE faktori su izračunati na temelju 10-dnevnog biološkog perioda poluraspada tricijuma.



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

Prema evropskim standardima, kao i u našoj zemlji, gornja dozvoljena granica aktivnosti tricijuma u površinskoj vodi je 100 Bq l^{-1} [European Commission, 1998; Službeni glasnik RS 86/2011]. Ova vrednost nije zasnovana na zdravstvenim efektima prilikom konzumiranja vode, već na osnovu tipičnih vrednosti dobijenih tokom monitoringa. Aktivnost od 100 Bq l^{-1} predstavlja indicaciju da je došlo do curenja ili kontrolisanog otpuštanja tricijuma iz obližnjeg reaktora, i ukazuje na potrebu merenja aktivnosti radionuklida i u pijaćim vodama. Sa zdravstvenog aspekta, limit za odraslog čoveka od 70 kg koji unosi 2 l vode dnevno je 10000 Bq l^{-1} [WHO, 2011].

4.1.2 Izvori tricijuma

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

Tabela 4.3. Pregled nekih reakcija u kojima se generiše tricijum

${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{H} + {}^1\text{H} + 4,02 \text{ MeV}$ ${}^2\text{H} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + {}^1\text{n} + 3,27 \text{ MeV}$	Tricijum je otkriven u reakcijama bombardovanja meta koje sadrže deuterijum deutronima. Efikasni presek ovih reakcija je $1,3 \cdot 10^{-4}$ barn za upadne deuterone energija 15 keV, ali brzo raste sa njihovom energijom dostižući maksimum od 0,09 barn za opseg 2 - 3,5 MeV. Na 10 MeV iznosi 0,073 barn.
${}^6\text{Li} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^4\text{He} + {}^3\text{H} + 4,69 \text{ MeV}$	Neutronske zračenje litijuma (najčešće iz LiF) je jedan od osnovnih metoda dobijanja tricijuma (otkrili Chadwick & Goldhaber). U reakciji učestvuju termalni neutroni, a ako se koriste brzi neutroni, pogodan je ${}^7\text{Li}$.
${}^{10}\text{B} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^8\text{Be} + {}^3\text{H} + 0,2 \text{ MeV}$ ${}^{11}\text{B} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^9\text{Be} + {}^3\text{H} + 9,6 \text{ MeV}$	Tricijum se može dobijati i neutronske bombardovanjem bora (otkrili Chadwick & Goldhaber).
${}^{10}\text{B} (\text{n}, 2\alpha) \text{T}$ ${}^{10}\text{B} (\text{n}, \alpha) {}^7\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$ ${}^{10}\text{B} (\text{n}, {}^2\text{H}) {}^9\text{Be}^* (\text{n}, \alpha) {}^6\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$	Prve dve reakcije su vremenski zavisne i dosta doprinose produkciji ${}^3\text{H}$ u reaktorima. U trećoj se stvara nestabilni ${}^9\text{Be}^*$ koji se može raspasti i na neutron i dve α -čestice, pa ne mora uvek dovesti do proizvodnje ${}^3\text{H}$.
${}^{14}\text{N} + {}^1\text{n} \rightarrow {}^{12}\text{C} + {}^3\text{H} - 4,3 \text{ MeV}$ ${}^{14}\text{N} + {}^1\text{n} \rightarrow 3 {}^4\text{He} + {}^3\text{H} - 11,5 \text{ MeV}$	Neutronske iradijacijom azota stvara se tricijum, pod uslovom da postoji izvor visokoenergetskih neutrona.
${}^9\text{Be} + {}^2\text{H} \rightarrow {}^8\text{Be} + {}^3\text{H} + 4,53 \text{ MeV}$ ${}^9\text{Be} (\text{n}, \alpha) {}^6\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$ ${}^9\text{Be} (\text{n}, \text{T}) {}^7\text{Li}$	O'Neal & Goldhaber otkrili da se bombardovanjem berilijuma deutronima stvara tricijum. Prag energije neutrona u drugoj reakciji je $> 10 \text{ MeV}$.

4.1.2.1 Distribucija prirodnog tricijuma na Zemlji

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

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

Na godišnjem nivou, produkcija tricijuma iznosi 3,5 – 4,5 kg [Aggarwal et al, 2005], stvarajući aktivnost koja varira između 148 – 296 PBq (370 – 740 TBq dnevno), dok postoje procene da akumulirana konstantno prisutna aktivnost koja potiče od prirodnog tricijuma na svetskom nivou iznosi od 2,59 – 5,18 EBq [Jacobs, 1968]. Takođe, procenjeno je da je sadržaj kišnice u centralnoj Evropi pre nuklearnih testova iznosio 5 TU, dok je maksimum dostigao u proleće 1963, kada je u severnoj hemisferi bio oko 5000 TU (što odgovara ~ 10 kg ^3H).

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

4.1.2.2 Produkcija tricijuma u reaktorima i testovima nuklearnog oružja

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

Godišnji prinos tricijuma kao fisionog produkta u LWR (*Light Water Reactor*-u) od 1000 MW je između 555 - 925 TBq (brzina produkcije u proseku iznosi 740 GBq MWt⁻¹ po danu), od čega se manje od 1 % ispušta direktno u okolinu. Godišnje otpuštanje tricijuma direktno u okolinu iz 1000 MW BWR-a (*Boiled Water Reactor*) je oko 2,22 TBq, a iz PWR-a (*Pressurized Water moderated and cooled Reactor*) do 30,71 TBq (u PWR-u je veća aktivnost posledica neutronske reakcije sa bornom kiselinom koje stvaraju ^3H). HWR, *Heavy Water Reactor*, koristi prirodni neobogaćeni uranijum, i tešku vodu kao moderator. Ovaj tip reaktora od 1000 MW akumulira i do 22,2 PBq godišnje aktivnosti tricijuma stvorenog neutronske aktivacijom deuterijuma. Očekivana aktivnost tricijuma u teškoj vodi nakon nekoliko godina rada reaktora premašuje 185 GBq l⁻¹. Međutim, curenje para teške vode u okolinu je relativno malo, u proseku je procenjeno na oko 2 – 3 % od ukupne akumulirane aktivnosti u toku godine.

Proizvodnja tricijuma u nuklearnim i termonuklearnim eksplozijama zavisi od energetskog spektra fisija i fuzija, vrste eksploziva i karakteristika mesta na kom se vrši proba. Na osnovu prinosa tricijuma po fisiji ($1 \cdot 10^{-4}$), proceni eksplozivne moći od $1,4 \cdot 10^{26}$ fisija po eksploziji ekvivalentnoj megatonu (MT), i uzevši u obzir dodatne (n,T) reakcije, procenjeno je da prinos tricijuma po fisionoj eksploziji iznosi 740 TBq MT⁻¹. S druge strane, kod termonuklearnog oružja može se proizvesti ^3H aktivnost u opsegu od 259 - 1850 PBq MT⁻¹.¹¹

Počev od 1958, velike količine tricijuma su oslobođene u stratosferi, u kojoj uklanjanje gasova putem padavina nije brz proces. S druge strane, podzemne fuzione eksplozije dovode

¹¹ Pri termonuklearnim eksplozijama stvara se ~ 0,7 kg (^3H) MT⁻¹, a ovom tricijumu poreklom iz fuzionih reakcija treba dodati 0,15 kg (^3H) koji je produkt neutronske iradijacije azota. Ukupni stvoreni tricijum može iznositi i do 5,0 kg (^3H) MT⁻¹.

do stvaranja tricijuma u formi HTO koja se meša sa podzemnim vodama. Dostupni podaci izveštavaju da je 1963. godine ukupna aktivnost tricijuma kao posledica fuzionih proba iznosila 114,7 EBq, a fisione eksplozije kontribuirale su sa dodatnih 11,1 EBq. Raspadima tricijumovih jezgara ova aktivnost će se postepeno smanjivati i sve do 2030. će biti veća od aktivnosti prirodnog tricijuma (koja iznosi ~ 2,59 EBq prema donjoj granici). Udeo radionuklida u stratosferi i troposferi zavisiće od visine i geografske širine na kojoj je izazvana eksplozija, i njenog prinosa stvorenih radionuklida. Uopštena procena Bibrón-a je da se od ukupne količine svih radionuklida ispuštenih u atmosferu, oko 20 % direktno ubacuje u stratosferu ukoliko je detonacija izazvana na površini zemlje, dok je u slučaju detonacija na površini voda procenat radionuklida koji ulazi u stratosferu i do 80 % [NCRP REPORT No.62, 1979]. Od 1963. je zabranjeno testiranje (termo)nuklearnih bombi u atmosferi, nakon čega se koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferi počela smanjivati, ne samo zbog radioaktivnog raspada, nego i zbog mešanja s drugim rezervoarima, prvenstveno okeanima.

4.1.3 Fizički transport tricijuma u životnoj sredini

U ovom odeljku dat je pregled geofizičkih i ekoloških faktora koji utiču na zastupljenost atoma ^3H na udaljenosti većoj od 100 km od izvora tricijuma. Disperzija i cirkulacija tricijuma koji vrlo brzo formira HTO odvija se uglavnom prema hidrološkom ciklusu vode (slika 4.2). Razlike u masi obične i teške vode dolaze do izražaja kod frakcionacije, npr. u slučaju nižeg pritiska T_2O od pritiska H_2O , tako da tricijum ima tendenciju povećavanja koncentracije u kondenzovanoj fazi.

Depozicija tricijuma u atmosferi ¹². Oslobođeni tricijum će uglavnom vezati kiseonik i formirati HTO, a zatim putem padavina i molekularnom razmenom para dospevati iz troposfere do površine zemlje. Brzina oksidacije u kompleksnom procesu transformacije tricijuma iz atmosfere u HTO paru zavisi od prisustva katalizatora i od koncentracije HT i HTO. Inicijalna verovatnoća transformacije je manja od 1 % po ispuštenoj količini tricijuma.

Oko 2/3 ukupnog prirodnog ^3H nastaje u stratosferi, u kojoj su procesi mešanja dosta spori, polako prelazi u troposferu, koju veoma brzo napušta putem padavina. Testovi termonuklearnih eksplozija na velikim visinama u tropskim oblastima direktno su ubacivali tricijum u stratosferu. Pri detonacijama na manjim visinama, međutim, vazdušne struje stvorene prilikom eksplozije uvlače vodenu paru iz atmosfere, pa tropopauza deluje kao hladna prepreka i sprečava da većina vodene pare HTO uđe u stratosferu. Tako čestice leda formirane u tropopauzi dospevaju brzo do troposfere. Srednje vreme zadržavanja tricijuma u stratosferi je od 1 do 10 godina.

Procesi kretanja masa u tropopauzi su kompleksni, vremenski i prostorno zavisni. Transport vazdušnih masa iz stratosfere ka troposferi odvija se turbolentnim difuzijama uzrokovanim strujama horizontalnih cirkulacija (Bibrón-ov model), prema kojim se maksimalne koncentracije aktivnosti u padavinama pojavljuju u kasno proleće i početkom leta, a minimalne zimi usled izmena vazdušnih masa između stratosfere, koja je glavni rezervoar

¹² Temperatura Zemljine atmosfere se menja sa visinom, a matematički odnos temperature i visine po različitim atmosferskim slojevima je: (1) u troposferi: od površine do 7-17 km, temperatura se smanjuje s visinom; (2) u stratosferi: od 7-17 km do oko 50 km, temperatura se povećava s visinom; (3) u mezosferi: od oko 50 km do 80-85 km, temperatura se smanjuje s visinom; (4) u termosferi: od 80-85 km do 640+ km, temperatura raste s visinom. Među tim slojevima nalaze se tropopauza, stratopauza i mezopauza.

tricijuma, i troposfere [Grgić et al, 1986; Vreća et al, 2006]. Tricijum će u troposferu ulaziti preferencijalno u pojasu srednjih geografskih širina, najintenzivnije u periodu proleća. Nakon termonuklearne eksplozije, oko jedna polovina oslobođenog tricijuma dospeva u zonu između 30° i 50° severne geografske širine. Prema „box modelu“ [Renne et al, 1975], HTO prolazi kroz hidrološki ciklus, i na osnovu jednačina masenog balansa u atmosferi i vodama, uzimajući u obzir sve ulazne i izlazne HTO flukseve u datom geografskom pojasu, koncentracije HTO za svaki geografski pojas su procenjene u atmosferi i u površinskim vodama (tabela 4.4).

Nakon što tricijum prođe kroz sloj tropopauze, dolazi do izražaja vertikalno mešanje, pa je vreme zadržavanja para HTO u troposferi znatno kraće, od 21 - 40 dana. Ako uz to uzmemo u obzir da se sloj tropopauze nalazi na visini 12 - 15 km, može se proceniti da se brzina depozicije HTO nalazi unutar intervala 0,4 – 0,8 cm·s⁻¹ [NCRP REPORT No.62, 1979]. Današnji nivo tricijuma iznosi 5 - 10 TU i 10 - 15 TU za južnu, odnosno, severnu hemisferu (većina atmosferskih testova je sprovedena na severnoj hemisferi, a mešanje hemisfera je vrlo slabo izraženo).

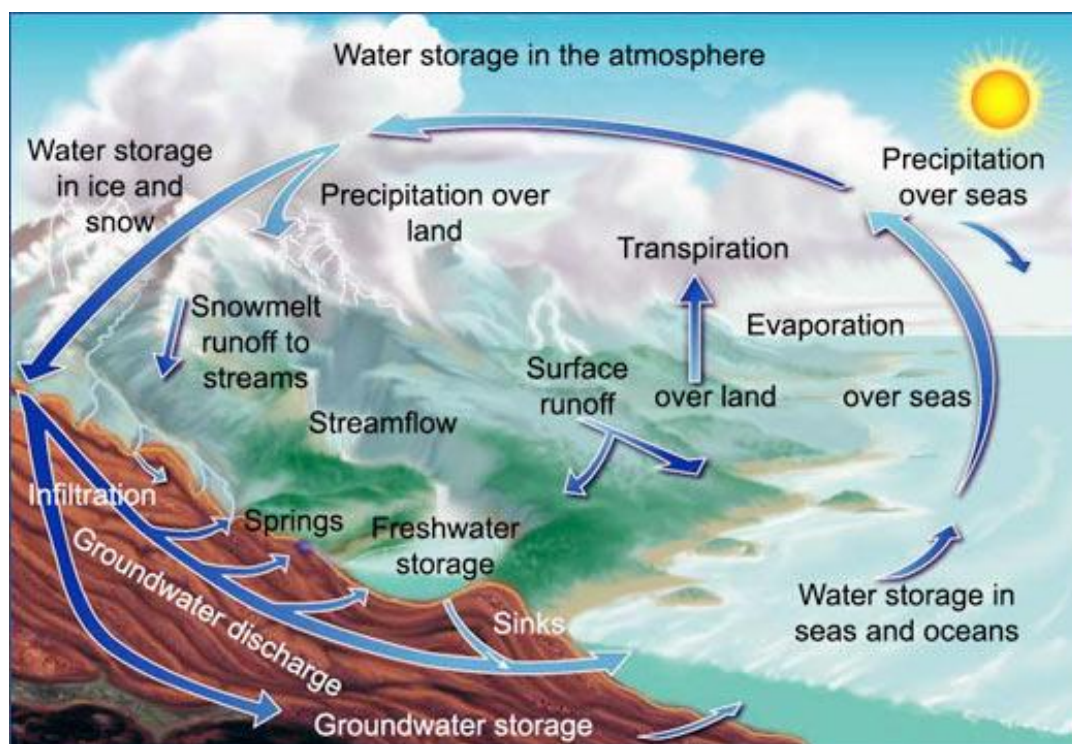
Tabela 4.4. Prosečne koncentracije HTO određene 1975. godine u zavisnosti od geografske širine u zemljištu, atmosferi i površinskim vodama, pod pretpostavkom da je otpuštanje tricijuma u atmosferu na širini 30 – 50 °N jednako 37 GBq god⁻¹ [Renne et al, 1975]

Širina [°N]	Zemljište (dubina 0,5 m)		Okeani (dubina 75 m)	
	Vazduh [Bq·m ⁻³]	Voda [Bq·l ⁻¹]	Vazduh [Bq·m ⁻³]	Voda [Bq·l ⁻¹]
0 - 10	14,95·10 ⁻¹⁰	0	0,48·10 ⁻¹⁰	0
10 - 20	0,155	6,36·10 ⁻⁷	0,011	5,37·10 ⁻¹⁰
20 - 30	0,523	8,31	0,102	0,0733
30 - 50	1,297	10,64	0,564	0,9535
50 - 60	0,568	2,0	0,14	0,018
60 - 70	0,218	0,48	0,0215	0,181·10 ⁻¹⁰
70 - 80	0,07	0,122	3,44·10 ⁻³	0,127·10 ⁻¹²
80 - 90	0,031	0	1,15·10 ⁻³	0

Dakle, na koncentraciju aktivnosti ³H u padavinama utiču: promena godišnjih doba, geografska širina i, od meteoroloških faktora, jedino vazдушna strujanja (što dublje u kontinent dopru vazdušne mase u toku padavina, viša je koncentracija tricijuma). Vazdušne mase sa severa i zapada donose padavine sa višom koncentracijom ³H od onih koje dolaze sa juga i istoka, što se može objasniti razlikama u transferu iz stratosfere. U slučaju uniformne koncentracije tricijuma u atmosferi, koncentracija tricijuma u padavinama iznad kopna je uvek veća od koncentracije iznad okeana, iz jednostavnog razloga. Kako padavine koje dospeju do tla najverovatnije neće biti razblažene, nakon isparavanja u atmosferu se vraća približno isti sadržaj tricijuma, dok padavine iznad okeana bivaju pomešane sa slojem vode do 75 m dubine, pa je koncentracija tricijuma u isparenjima manja od prvobitne koncentracije u padavinama.

Depozicija na površini zemlje. Pored varijacija po geografskim širinama, brzina depozicije tricijuma iznad okeana će biti značajno veća od depozicije iznad kontinentalnih područja. Godišnja količina padavina iznad okeana je veća u odnosu na kopno, pa će zbog toga i depozicija tricijuma iznad okeana biti veća, zbog direktne izmene između vodenih para vazduha i morske vode. Eriksson je 1965. zaključio da je transfer tricijuma putem razmene para iznad okeana odgovoran za uklanjanje 2/3 prisutnog tricijuma [NCRP REPORT No.62,

1979]. Najbrži transfer tricijuma se odvija u toku oticanja površinskih voda tokom ili odmah nakon padavina, kao i direktnim isparavanjem sa površinskih voda, sa vegetacije, ili sa površine zemljišta. Kretanje u zemljištu se odvija bočno i vertikalno sa gubicima pri isparavanju, transpiraciji, oticanju u površinske izvore i potoke, ili direktno pri oticanju podzemnih voda u okeane itd.



Slika 4.2. Hidrološki ciklus. Godišnja količina padavina na kontinentalnim oblastima na svetskom nivou je oko 0,66 m, od čega oko 37 % otpada na površinsko oticanje i podzemne tokove, a preostalih 63 % se vraća u atmosferu isparavanjem i transpiracijom

Ponašanje tricijuma u hidrosferi. Tricijum dospeva u površinske vode na više načina: direktno putem padavina, zatim molekularnim izmenama sa vodenom parom u atmosferi, direktnim otpuštanjem vode sa povišenom koncentracijom tricijuma iz nuklearnih elektrana u reke; ili indirektno-površinskim oticanjem ili iz podzemnih voda dospeva u površinske vode. Ta voda u rekama i potocima kreće se različitim brzinama do mora i okeana, zavisno od hidraulike sistema. Otpuštanje tricijuma rezultuje različitim trajanjem i intenzitetom povišenih koncentracija tricijuma u vodi koje nizvodno stižu do stanovništva, a koje zavise od količine otpuštenog tricijuma, od difuzionih procesa u reci, njene brzine toka i kružnog ciklusa reke, i samo u slučaju poznatih disperzionih karakteristika reke možemo izračunati nizvodne koncentracije tricijuma. Na primer, koncentracija se može izračunati pomoću izraza [Jacobs, 1968]:

$$C = \frac{W}{2A(\pi Dt)^{1/2}} e^{-(x-\mu t)^2/4Dt} , \quad (4.3)$$

gde je:

W – aktivna masa;
 t – vreme;

A – površina poprečnog preseka potoka – pojednostavljeno uzimamo da je površina uniformna iako se ona povećava nizvodno;
 x – nizvodna udaljenost;
 μ – srednja brzina linearnog toka;
 D – difuzioni koeficijent u x pravcu.

Jednačina (4.3) može dati samo srednju vrednost koncentracije za dati poprečni presek, i približne vrednosti jedino na velikim udaljenostima od mesta otpuštanja tricijuma, kada više ne dolazi do izražaja bočno mešanje vodenih masa; pa u slučaju određivanja koncentracije tricijuma na manjoj udaljenosti od mesta otpuštanja tricijuma treba uzeti u obzir i preostala dva difuziona koeficijenta.

Infiltracija para HTO do podzemnih voda zavisi od nekoliko faktora: vrste zemljišta, da li je zemljište obrađivano ili nije, od prisutnih organskih materija i sadržaja vode. Voda vezana za minerale iz zemljišta ima različite stepene pokretljivosti, u zavisnosti od tipa veza. Mineralno zemljište sa vezanim molekulima vode, sačinjeno uglavnom od CaCO_3 i Ca(OH)_2 , ima visoku koncentraciju tricijuma: prema podacima iz 1979, u slobodnoj vodi je izmereno oko 60 TU, a u vezanoj oko $3,7 \cdot 10^5$ TU [NCRP REPORT No.62, 1979]. Što se tiče značajnijeg prisustva tricijuma u podzemnim vodama, ono upućuje na to da je neka frakcija vode u datom akviferu prihranjena nakon nuklearnih testova. Tricijum se najčešće direktno otpuštao u podzemne vode¹³ prilikom podzemnih detonacija nuklearnih fuzionih bombi, formirajući HTO ili procesima oksidacije ili molekulske izmene. Ako zanemarimo izmenu tricijuma između HTO i stena, procenjeno je da su koncentracije tricijuma iznosile oko $122,1 \text{ kBq} \cdot \text{ml}^{-1}$ u udarnoj zoni, tj. zoni detonacije, izvan koje su se redukovale u procesima razblaženja i disperzije u okolnim podzemnim vodama. Starost podzemnih voda se ne može precizno odrediti iz eksponencijalne zavisnosti zakona raspada tricijuma od trenutka ulaska tricijuma u zemljište, upravo zbog mešanja koje je posledica hidrodinamičke disperzije i difuzije, a koje utiče na koncentraciju tricijuma. Veličina disperzije na terenu daleko je veća od one izmerene u laboratorijskim uslovima, i utiče na dalje širenje kontaminacije, a takođe ulogu u širenju može imati i različita propustljivost sedimenata. Dakle, prilikom otpuštanja HTO na nekom terenu radi praćenja tragova i utvrđivanja ponašanja radionuklida u podzemnim vodama, geologija i hidrologija te oblasti moraju biti dobro definisane, kako bi se moglo odrediti kretanje podzemnih voda, vreme tranzita do površinskih voda, kao i stepen disperzije. Tada se procenjuje gubitak tricijuma radioaktivnim raspadima u toku kretanja podzemnih voda do trenutka njegovog dospevanja u površinske vode, ukoliko su dostupni podaci o nivou tricijuma u sistemu barem tokom jedne decenije. Vreme skladištenja u dubokim propustljivim formacijama zemljišta tricijuma očekujemo da bude nekoliko decenija (reda par perioda poluraspada tricijuma), kako bi se postigla prednost u odnosu na direktno ispuštanje ^3H u površinske vode, i time se rešava problem odlaganja tricijuma i njegove izolacije u čovekovoј sredini sve dok se ne raspadne.

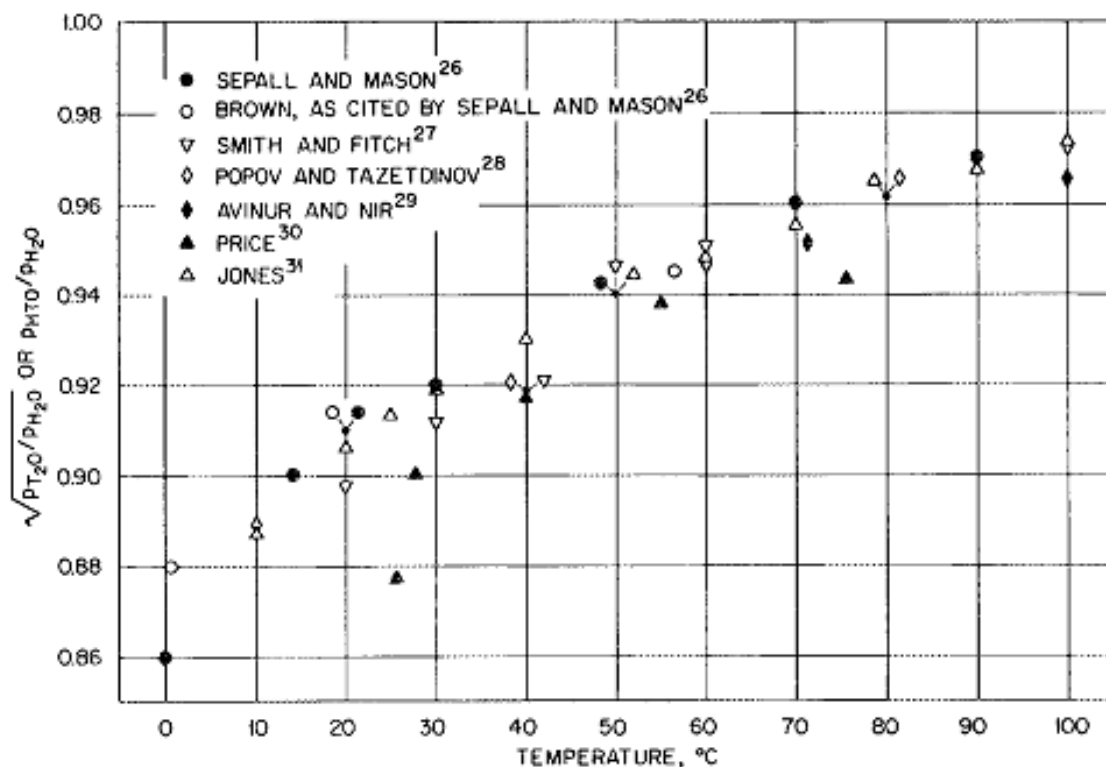
Skoro celokupni tricijum oslobođen u površinskim vodama završava u okeanima, gde će se brzo distribuirati u prvom, tzv. „sloju mešanja“ - sloju relativno tople vode dubine 50 – 100 m. U srednjem sloju, tzv. termoklinu, postoji značajan negativni gradijent temperature u vertikalnom pravcu, a pošto temperature brzo opadaju sa dubinom, mešanje vode je dosta sporije. Ispod termoklina, temperature opadaju dosta sporije. Tako termoklin sprečava intenzivno mešanje površinske vode iz prvog i vode iz trećeg sloja. Maksimalne koncentracije

¹³ Brzina toka podzemnih voda kreće se u intervalu $1,5 \text{ m} \cdot \text{god}^{-1}$ do $1,5 \text{ m} \cdot \text{dan}^{-1}$. Vreme zadržavanja tricijuma u vodama je obično reda nekoliko godina, mada za duboke formacije mogu biti u pitanju i desetine pa čak i nekoliko desetina hiljada godina.

^3H su iznad 50 m, a uočavamo njihov brz pad na dubinama većim od 100 m. Potrebno vreme mešanja tricijuma u vodi do dubine 100 m (iznad termoklina) procenjeno je od 1 - 5 godina.

4.2 Pregled procedura za obogaćenje tricijumom

Tricijum koji je prisutan u životnoj sredini, od nuklearnih proba do sada, ima tendenciju opadanja i danas ima niske aktivnosti. Merenje niskih aktivnosti tricijuma u prirodnim vodama (padavinama, površinskim vodama i podzemnim vodama) zahteva posebne tehnike pripreme samih uzoraka i osetljivu detekciju malih aktivnosti. Prirodna koncentracija tricijuma u sredini u današnje vreme je toliko niska, čak i nakon termonuklearnih testova, da se ne može direktno izmeriti. Nakon 1939. razvijeno je nekoliko metoda koje omogućuju separaciju, ili bar prekoncentrisavanje mnogih izotopa. Ove metode imaju uglavnom fizički karakter, jer razlike u masama izotopa utiču daleko više na fizička svojstva nego na hemijska. Obogaćenje tricijumom u analitičke svrhe najčešće se postiže elektrolizom. Pored potrebe povećavanja koncentracije tricijuma u uzorcima pre merenja, često postoji potreba i za separacijom tricijuma, kako bi se redukovali ostali izotopi otpušteni u sredini. Ovakva separacija je neophodna u termonuklearnim reaktorima, pošto velike količine tricijuma ne sagore u toku fuzionih procesa, pa se ^3H izdvaja iz plazme i koristi kao novo gorivo. U narednom tekstu biće reči samo o destilaciji i elektrolizi, iako postoje i tehnike termalne difuzije i gasne hromatografije kojima se može postići visok stepen separacije tricijuma.



Slika 4.3. Relativni pritisci para HTO i H_2O [Jacobs, 1968]

4.2.1 Destilacija

Destilacija može poslužiti izotopskom obogaćenju, s obzirom da su brzine napuštanja atoma ili molekula površine neke tečnosti inverzno proporcionalne kvadratnom korenu njihovih masa. Kada započne proces obogaćivanja teške vode, potrebno je razdvojiti molekule HTO i H₂O, čiji su relativni pritisci para prikazani u zavisnosti od temperature na slici 4.3. Odnos $p(\text{HTO})/p(\text{H}_2\text{O})$ je recipročan faktoru separacije, koji je dosta nizak, tako da je potrebno izvesti više faza destilacije radi postizanja zadovoljavajućeg stepena obogaćenja. Kako temperatura raste, stepen separacije opada, i tako na 100 °C iznosi svega 1,036. Efikasniju separaciju moguće je postići u procesu vakuumске destilacije. Prednosti obogaćenja teške vode ovom metodom su jednostavnost i operativna bezbednost. Pored činjenice da metod nije ekonomičan, njegovi nedostaci su dugo trajanje procesa, slaba reproduktivnost, i postizanje osrednjeg faktora obogaćenja. Termodinamički gledano, destilacija gasa bi bila daleko pogodnija od destilacije vode jer su faktori separacije daleko veći, ali niska tačka ključanja tečnog H₂ zahtevala bi specijalno rukovanje što dodatno komplikuje metodu.



Slika 4.4. Destilacija (Laboratorija PMF-a, UNS)

Destilacijom se uklanjaju nečistoće koje vrlo često mogu predstavljati izvor prigušenja. Sve mehaničke nečistoće mogu se odstraniti pomoću grube filtracije, a kalijum – permanganat se dodaje pre destilacije kako bi oksidovale organske nečistoće koje su eventualno prisutne u uzorku vode, i koje bi prigušile emisiju svetlosti. Takođe se dodaje i natrijum – hidroksid kako bi se sprečilo da drugi radioaktivni izotopi, koji su eventualno prisutni (¹³¹J i ¹⁴C) ne pređu u destilat. Za analizu se koristi destilat prikupljen sredinom destilacije, jer početna i krajnja frakcija mogu sadržati organske nečistoće. Dobija se “čist” destilat koji ne sadrži druge aktivne izotope osim ³H (aparatura za destilaciju je prikazana na slici 4.4).

4.2.2 Elektroliza

Da bi tricijum u uzorcima mogao da se detektuje, potrebno je povećati njegovu koncentraciju putem elektrolitičkog obogaćenja. Elektroliza predstavlja elektrohemijski proces razlaganja hemijskog jedinjenja – elektrolita – pod dejstvom jednosmerne električne struje, i ona se odvija u skladu sa dva Faradejeva zakona.¹⁴ Kada se jonsko jedinjenje rastvori u adekvatnom rastvaraču, ili istopi toplotom tako da su joni dostupni u vodi, električna struja se primeni kroz par inertnih elektroda uronjenih u tečnost. Električna struja obezbeđuje energiju potrebnu da se jonska veza raskine i prouzrokuje skupljanje jona kod odgovarajućih elektroda; zasniva se na principu oksido-redukcije pa se na jednoj elektrodi odvija reakcija oksidacije, a na drugoj redukcije.

Elektrolitičkim razlaganjem vode, koncentracija prisutnog deuterijuma i tricijuma u rezidualnim elektrolitičkim ćelijama postaje veća u odnosu na preostali vodonik, i tokom elektrolize se koncentracija tricijuma u rezidualnom elektrolitu sve više povećava. Izotopsko frakcionisanje (zbog nešto više energije veze HTO od H₂O) obično koncentriše preko 90 % tricijuma u preostalom uzorku. Bigeleisen je u teoriji o izotopskim separacijama pokazao da bi odnos logaritma faktora obogaćenja tricijumom, β , i logaritma faktora obogaćenja deuterijumom, α , trebao iznositi: $\log \beta / \log \alpha = 1,40(1)$. Rezultat je eksperimentalno potvrđen, i izmereno je i da prosečne vrednosti za elektrolitičku separaciju vodonikovih izotopa iznose $\alpha = 5,6$, $\beta = 10,4$.

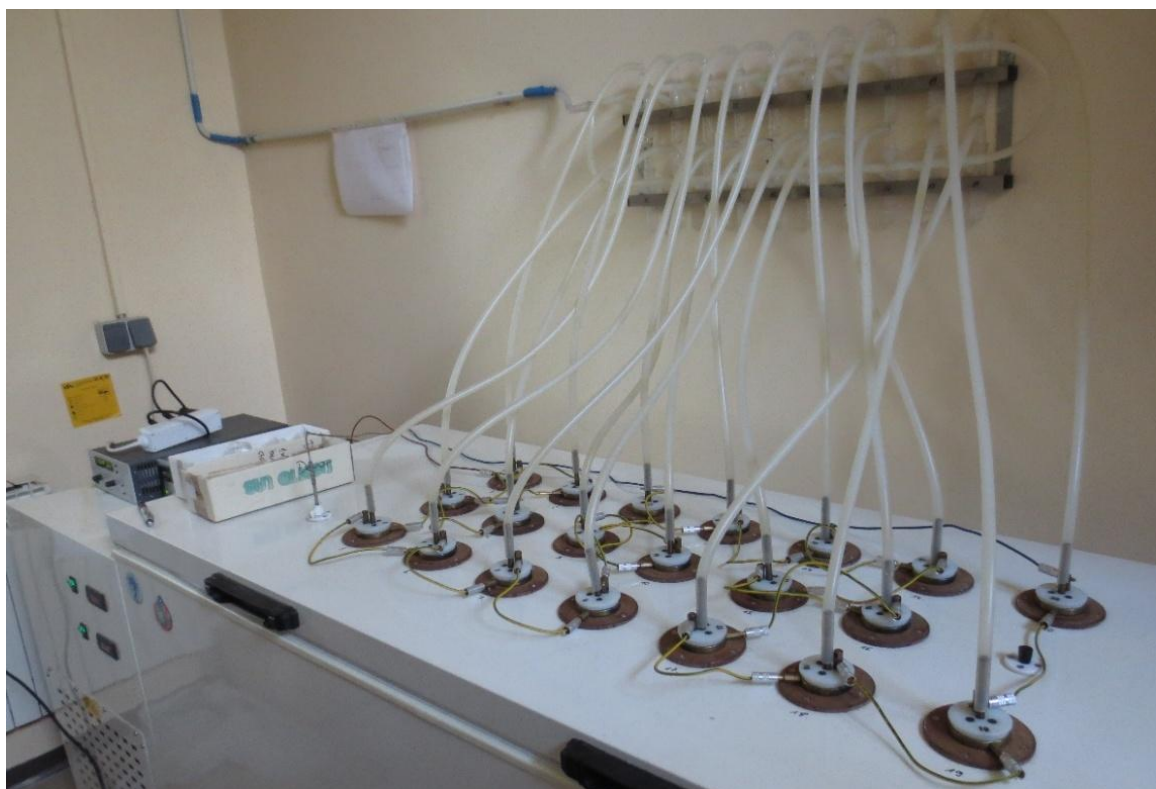


Slika 4.5. Elektrolitičke ćelije, Laboratorija za merenje niskih radioaktivnosti, IRB

¹⁴ Masa izdvojene supstancije na elektrodama proporcionalna je količini propuštenog elektriciteta kroz elektrolit. Pri prolasku iste jačine struje kroz različite rastvore elektrolita, na elektrodama se izdvajaju ekvivalentne mase supstancija, odn. one stoje u odnosu svojih hemijskih ekvivalenata.

Iako je elektroliza relativno jednostavna tehnika, da bi se dobili konzistentni i pouzdani rezultati prilikom izvođenja elektrolize sa visokim stepenom obogaćenja, potrebno je pažljivo podesiti temperature hlađenja, efikasnost hlađenja, gustinu struje i koncentraciju elektrolita.

Ovde će biti ukratko objašnjen postupak elektrolize koji se sprovodi u Laboratoriji za merenje niskih radioaktivnosti, IRB, na sistemu od 20 elektrolitičkih ćelija zapremine 500 ml sa koaksijalnim čeličnim nerđajućim elektrodama. Pre i nakon postupka elektrolitičkog obogaćenja potrebno je sve uzorke destilovati (primarna i sekundarna destilacija). Na 500 ml primarnog destilata provodljivosti $< 50 \mu\text{S cm}^{-1}$ dodaje se oko 1,5 g Na_2O_2 , tako da se stvara alkalna sredina pogodna za elektrolitičko provođenje. Elektrolitičke ćelije (slika 4.5) se mere prazne, a zatim i nakon dodavanja uzoraka (15 destilata nepoznatih uzoraka, 3 spajka poznate ^3H aktivnosti i 2 *background*-a). Tokom elektrolize ćelije se nalaze u frižideru na konstantnoj temperaturi 2 - 3 °C, primenjuje se jednosmerna struja 3,5 A koja se od trećeg do šestog dana poveća do 10 A (slika 4.6). Procedura elektrolitičkog obogaćenja traje 8 dana, tj. 1420 Ah. Inicijalna zapremina uzoraka se od 500 ml redukuje na 18(1) ml, sa srednjim faktorom obogaćenja 22.8(8) [Krajcar Bronić et al, 2012]. Nakon elektrolize, ćelije se ponovo izvagaju, svakom uzorku se doda 8g PbCl_2 i izvrši se sekundarna destilacija, pa se 8 ml uzorka pomeša sa 12 ml scintilatora i uzorak se meri u 6 - 10 ciklusa (ukupno vreme merenja 300 - 500 min) u Quantulusu. Metod daje *MDA* od (0,03 - 0,05) Bq l^{-1} [Krajcar Bronić et al, 2012].



Slika 4.6. Postavka za elektrolizu, Laboratorija za merenje niskih radioaktivnosti, IRB

Obogaćenih 15 uzoraka, 3 spajka i 2 *background*-a se mere u Quantulusu zajedno sa 1 spajkom pre obogaćenja, 1 tricijumovim standardom i 2 neobogaćena *background*-a. Za sve uzorke, 3 spajka, spajk pre obogaćenja i ^3H standard se odrede srednji odbroji, od kojih se oduzima srednja vrednost odbroja 2 neobogaćena *background*-a. Na osnovu srednjeg odbroja

^3H standarda određuje se kalibracioni faktor [TU min], odnos aktivnosti standarda i njihovog srednjeg odboja.

1. Parametar obogaćenja P_{SP} svakog od tri elektrolitički obogaćena spajka određuje se kao:

$$P_{SP} = \frac{F (W_i - W_f) \ln E_{SP}}{Q \ln \left(\frac{W_i}{W_f} \right)}, \quad (4.4)$$

gde su:

E_{SP} – faktor obogaćenja za individualnu ćeliju; određuje se kao odnos odbroja izmerenog spajka nakon elektrolize i izmerenog spajka pre obogaćenja;

$F = 2,975 \text{ Ah g}^{-1}$, Faradejeva konstanta, broj amperčasova neophodan za elektrolizu 1g vode;

W_i, W_f – inicijalna, odnosno, finalna efektivna masa vode u određenoj ćeliji;

$Q[\text{Ah}]$ – ukupan broj amperčasova tokom elektrolize.

2. Faktor obogaćenja uzorka E_S računa se za svaki uzorak prema:

$$E_S = \exp \left[\frac{\bar{P} Q}{Q (W_i - W_f)} \ln \left(\frac{W_i}{W_f} \right) \right], \quad (4.5)$$

gde je \bar{P} – srednji parametar obogaćenja za tri spajka.

3. Sadržaj tricijuma u uzorku A_T se određuje prema izrazu:

$$A_T = \frac{N_{SA} A_{ST}}{N_{ST} E_S}, \quad (4.6)$$

gde su:

N_{SA} – neto odbroj uzorka [min^{-1}];

A_{ST} – aktivnost ^3H standarda na dan merenja [TU];

N_{ST} – neto odbroj ^3H standarda [min^{-1}].

4.3 Primenjene metode merenja tricijuma. Rezultati i diskusija.

Tricijum se može meriti tehnikama tačne scintilacione spektroskopije (LSC) i u gasnim proporcionalnim brojačima (GPC). Prilikom analize voda, pogodniji je LSC metod zbog direktnog kombinovanja uzorka sa tačnim scintilacionim koktelom, zbog manje zahtevne pripreme uzorka i veće efikasnosti brojanja. LSC metod, ukoliko se uzorci elektrolitički obogate, daje preciznije rezultate sa manjom mernom nesigurnošću, i daleko je pogodniji za merenje niskih aktivnosti jer ima nižu granicu detekcije [Barešić et al, 2010; José Madruga et al, 2008].

Quantulus ima stabilnu i visoku efikasnost za detekciju niskoenergetskih β -čestica, kao i nizak i stabilan *background*. Što se tiče pripreme uzoraka, ukoliko je aktivnost manja od 10 TU, neophodno je pre merenja primeniti metod elektrolitičkog obogaćenja.

4.3.1 ASTM D 4107-08 metoda

Procedura pripreme kalibracionih standarda

1. Pripremiti u 1 l vode sa niskim sadržajem tricijuma **RW** (nedestilovane bunarske vode, tzv. „mrtve vode“ bez ^3H) tricijumski standard aktivnosti 17 Bq ml^{-1} . Ovaj rastvor je **RWTS** (*raw water tritium standard solution*).

1.1. Destilovati oko 600 ml vode RW. Ovako dobijeni destilat se označava sa **DRW** (*distilled raw water*) i koristi se za određivanje fona, tj. *background*-a.

U 500 ml DRW dodati standard tricijuma tako da aktivnost rastvora bude 17 Bq ml^{-1} . Dobijeni rastvor je destilovani standard tricijuma **DWTS** (*distilled water tritium standard solution*).

2. Izdestilovati 100 ml RWTS u posudi za destilaciju zapremine 250 ml.

Dodati 0,5 g natrijum-hidroksida, 0,1 g kalijum-permanganata i kuglice za ključanje. Priključiti *side-arm* adapter i kondenzor na izlaz posude za destilaciju. Postaviti gradusanu bočicu na izlaz kondenzera. Izdestilovati, odbaciti prvih 10 ml destilata, i sledećih 50 ml sakupiti za analizu. Ponoviti isti postupak još dva puta, da bi se dobila tri ista uzorka koja se analiziraju. Pripremljen rastvor je **DRWTS**, destilovani raw water ^3H standard – (*distilled raw water tritium standard*).

3. Pripremiti za merenje tri viala sa DRWTS, tri uzorka DWTS i tri uzorka DRW (8 ml destilata i 12 ml scintilatora). Uzorke vode koji se analiziraju, fonske uzorke i standarde ostaviti preko noći u mračnoj prostoriji, a zatim meriti dovoljno dugo da se dostigne zahtevana granica detekcije. DRWS treba meriti toliko dugo da se prikupi najmanje 50 000 net odbroja.

1. Efikasnost detekcije ε i njena merna nesigurnost računaju se prema izrazima:

$$\varepsilon = \frac{R_{DWTS} - R_b}{A_{DWTS}}, \quad (4.7)$$

$$u(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\frac{R_{DWTS}}{t_{DWTS}} + \frac{R_b}{t_b}}{A_{DWTS}^2} + \varepsilon^2 \left(\frac{u(A_{DWTS})}{A_{DWTS}}\right)^2}, \quad (4.8)$$

gde su:

A_{DWTS} – aktivnost tricijumskog standarda DWTS [Bq];

R_b – odbroj za fonski izvor [s^{-1}];

R_{DWTS} – odbroj tricijumskog standarda DWTS [s^{-1}];

$u(A_{DWTS})$ – merna nesigurnost za aktivnost standarda [Bq];

t_{DWTS} – vreme merenja DWTS [s^{-1}];

t_b – vreme merenja *background*-a [s^{-1}].

2. *Recovery* korekcionni faktor F se dobija kao:

$$F = \frac{R_{DRWTS} - R_b}{\varepsilon \cdot A_{RWTS}}, \quad (4.9)$$

gde su:

R_{DRWTS} – odbroj DRWTS [s^{-1}];

A_{RWTS} – aktivnost tricijumskog standarda RWTS [Bq].

3. Koncentracija aktivnosti uzorka AC [Bq ml⁻¹] se računa prema:

$$AC = \frac{R_a - R_b}{\varepsilon F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.10)$$

gde su:

ε – efikasnost detekcije;

V – zapremina uzorka (8 ml);

F – *recovery* faktor;

R_a – odbroj uzorka [s⁻¹];

R_b – odbroj za fonski izvor [s⁻¹];

λ – konstanta raspada tricijuma $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, $T_{1/2} = 4500$ dana;

t – vreme od trenutka uzorkovanja do trenutka merenja .

4. Ocena mernih nesigurnosti vrši se prema izrazima:

$$u_{CC}(AC) = \frac{\sqrt{\frac{R_a}{t_a} + \frac{R_b}{t_b}}}{\varepsilon F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.11)$$

$$u_C(AC) = \sqrt{u_{CC}^2(AC) + AC^2 \left[\left(\frac{u(F)}{F} \right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 \right]}, \quad (4.12)$$

gde su:

$u_{CC}(AC)$ – standardna merna nesigurnost brojanja [Bq ml⁻¹];

$u_C(AC)$ – merna nesigurnost dobijene koncentracije aktivnosti tricijuma [Bq ml⁻¹];

AC – izmerena koncentracija aktivnosti tricijuma [Bq ml⁻¹];

$u(V)$ – standardna merna nesigurnost zapremine uzorka [ml];

$u(\varepsilon)$ – standardna merna nesigurnost efikasnosti ε ;

$u(F)$ – standardna merna nesigurnost za *recovery* faktor .

5. Za svako merenje potrebno je odrediti **kritičnu koncentraciju aktivnosti L_C [Bq ml⁻¹]** na osnovu sledećeg izraza:

$$L_C = \frac{1,645 \sqrt{R_b t_a \left(1 + \frac{t_a}{t_b} \right)}}{\varepsilon t_a F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.13)$$

pri čemu je za svako merenje vreme merenja uzorka i fona isto, $t_a = t_b$.

6. Minimalna detektabilna koncentracija aktivnosti, MDC [Bq ml⁻¹], računa se prema:

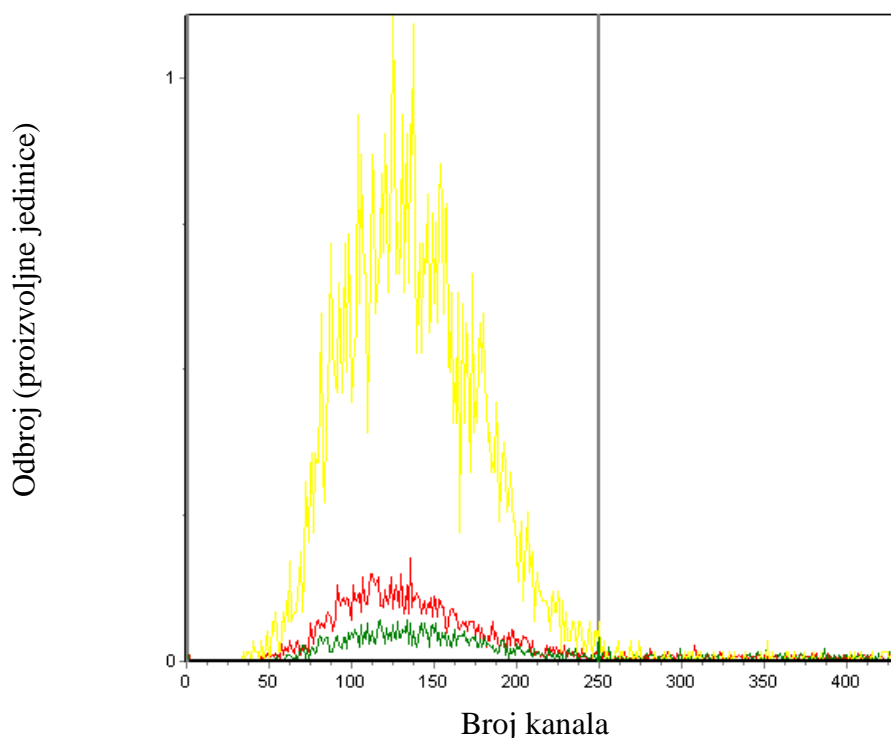
$$MDC = \frac{2,71 + 3,29 \sqrt{R_b t_a \left(1 + \frac{t_a}{t_b} \right)}}{\varepsilon t_a F V e^{-\lambda t}}, \quad (4.14)$$

pri čemu je za svako merenje vreme merenja uzorka i fona isto, $t_a = t_b$.

4.3.1.1 Optimizacija metode

Pre merenja, prozor brojanja koji se koristi za merenja tricijuma, podešen je na kanale 1 - 250 [Nikolov et al, 2013], na osnovu snimanja spektara tricijuma i *background*-a u cilju dobijanja maksimalne vrednosti *figure of merit* (*FOM*) koji određuje kvalitet metode merenja (slika 4.7). Što se tiče postavke za MCA kola, može se koristiti *default* konfiguracija u WinQ za merenje tricijuma (tabela 4.5) koja eliminiše šum iz fotomultiplikatora i koincidentne signale iz zaštite i uzorka, snima hemiluminescentni spektar koji se nalazi u energetskom opsegu ^3H signala preko DCOS u Half 2 (SP11), a zadržava spektar koji potiče od aktivnosti uzorka u Half 1 (SP12).

DWTS rastvor je u različitim zapreminskim odnosima mešan sa scintilatorom u vialima fiksirane zapremine od 20 ml. Merenja su izvršena sa po 3 ciklusa za svaki uzorak sa vremenom merenja 5 min/ciklus. Nije poznato šta je prouzrokovalo nedoslednost koju su pokazala dva merenja 5:15 ml i 6:14 ml za OptiPhase HiSafe 2. Grafici na slici 4.8 pokazuju odbroje DWTS standarda tricijuma, na osnovu kojih je očigledno da je optimalan odnos zapremine aktivnog rastvor:scintilacioni koktel=9:11 ml za OptiPhase HiSafe 3 i 8:12 ml za OptiPhase HiSafe 2. Međutim, s obzirom da ekološki uzorci mogu indukovati faznu separaciju [Schonhofer 1994; Pujol and Sanchez-Kabeza 1999], preporuka je da se uzorci uvek pripremaju u odnosu 8:12 ml. U opštem slučaju, povećavanjem zapremine koktela povećava se i efikasnost detekcije, ali u isto vreme raste i *background* (zbog porasta interakcija kosmičkog zračenja u koktelu), što dovodi do opadanja *FOM* vrednosti [Komosa and Slepecka, 2010].



Slika 4.7. Izgled spektara standarda tricijuma različitih koncentracija aktivnosti (EasyView)

Efikasnost ^3H detekcije u ASTM metodi za dva scintilaciona koktela prikazana je u tabeli 4.6. Minimalna granica detekcije postignuta za 90 min merenja iznosi $3,5 \text{ Bq l}^{-1}$, a za 300 min merenja iznosi $2,1 \text{ Bq l}^{-1}$ u slučaju OptiPhase HiSafe 3 koktela [Nikolov et al, 2013].

Tabela 4.5. WinQ ³H default konfiguracija

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

Input – selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – left and right pulses summed (=L+R)

GSUM – left and right guard detector pulses summed (=GL+GR)

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

DCOS – left and right in coincidence

G – left and right guard pulses in coincidence

or delayed left in coincidence with right (L*R+DL*R)

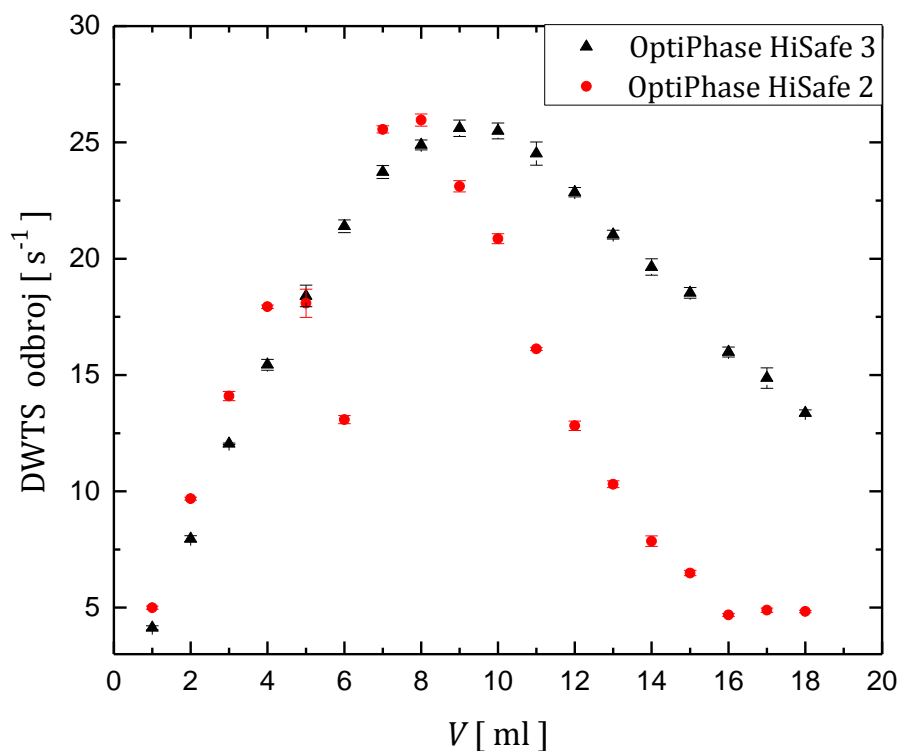
Conversion inhibit pulse

G – guard pulse

N – no inhibit pulse

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

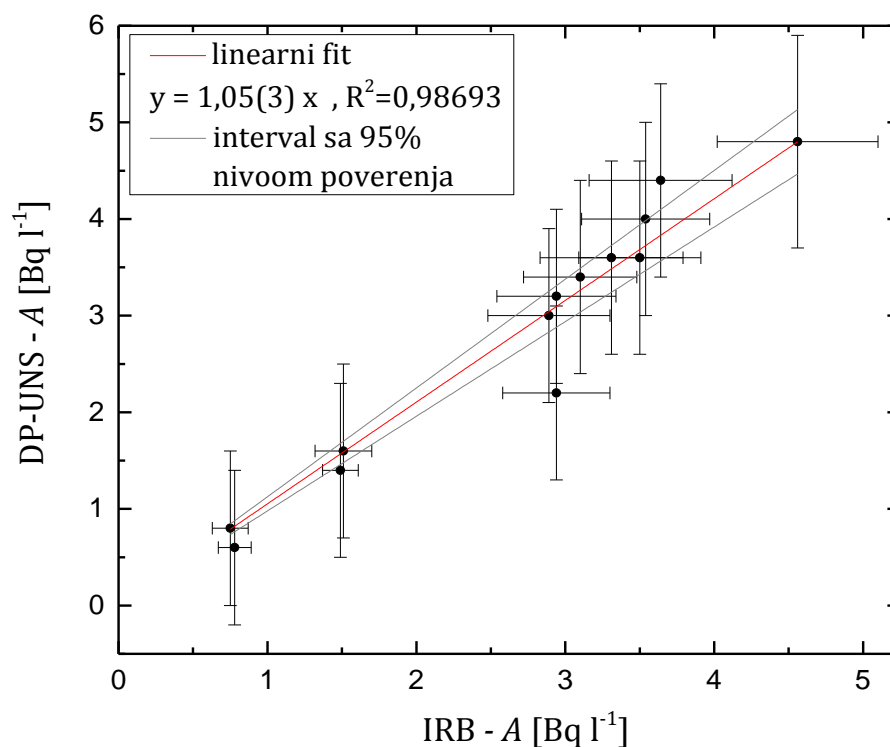
L*R – left and right detectors in coincidence

**Slika 4.8.** Određivanje optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel [Jakonić et al, 2014a]**Tabela 4.6.** ASTM kalibracija za dva scintilaciona koktela

Scintilacioni koktel	Efikasnost [%]	Recovery faktor
OptiPhase HiSafe 3	30,5 (6)	1,0016
UltimaGold LL	35,8 (7)	0,9891

4.3.1.2 Rezultati interkomparacije

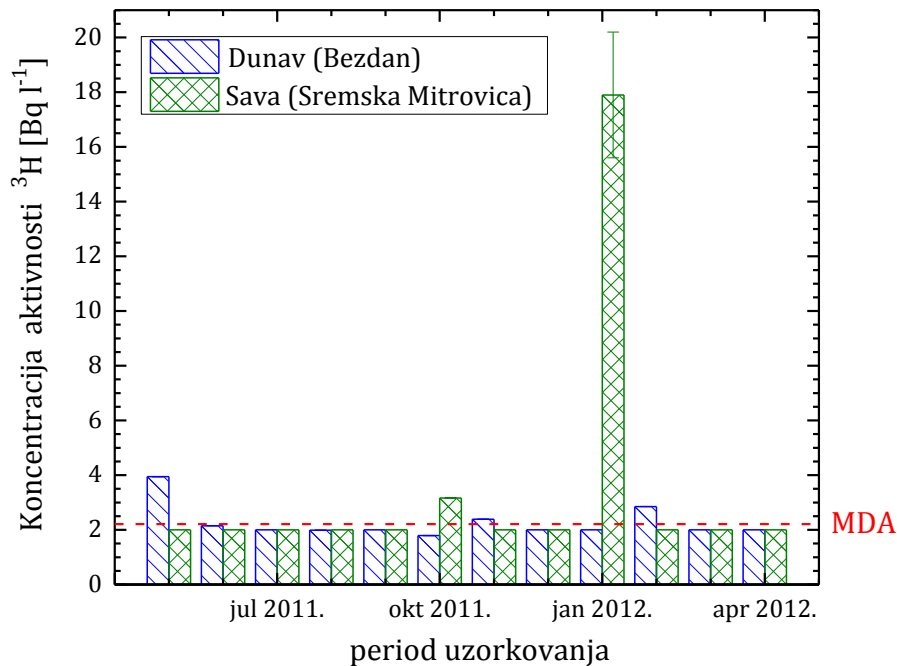
Rezultati međulaboratorijskih poređenja IRB – Laboratorije za merenje niskih radioaktivnosti, u kojoj su uzorci elektrolitički obogaćeni, i DF-UNS laboratorije, u kojoj su uzorci pripremani prema ASTM metodi, prikazani su na slici 4.9. Podaci su preuzeti iz rada [Krajcar Bronić et al, 2012]. Dobijeni koeficijent korelacije 1,05(3) potvrđuje vrlo dobro slaganje primenjenih metoda.



Slika 4.9. Rezultati interkomparacije IRB i DP-UNS

4.3.1.3 Monitoring ³H aktivnosti u Dunavu i Savi

Primer rutinskog monitoringa ³H aktivnosti u rečnim vodama Savi i Dunavu u periodu od maja 2011. do aprila 2012. dat je na slici 4.10. Za većinu kumulativnih mesečnih uzoraka nije izmerena aktivnost koja prevazilazi granicu detekcije. Međutim, pažnju privlači uzorak iz Save uzet jednokratno (januar 2012.), čija je aktivnost neobičajeno visoka za rečnu vodu. Naknadno je potvrđeno da je u tom periodu došlo do kontrolisanog ispuštanja ³H u Savu iz Nuklearne elektrane Krško.



Slika 4.10. Monitoring ^3H aktivnosti u rečnim vodama Savi i Dunavu u periodu od maja 2011. do aprila 2012. (*MDA* za OptiPhase HiSafe 3 iznosi $2,1 \text{ Bq l}^{-1}$)

4.3.2 Razvoj direktne metode

Primenjena i optimizovana direktna metoda merenja ^3H aktivnosti predložena je u radu [Pujol and Sanchez-Kabeza 1999]. Najpre, par reči o samoj metodi: uzorci zapremine 8 ml su pomešani sa 12 ml scintilacionog koktela i smešteni u plastične viala od 20 ml, nakon čega su ostavljeni da stoje 1 dan pre merenja radi eliminacije hemiluminescencije i fotoluminescencije. Metodi pripreme *background*-a i standarda treba da budu isti kao metod preparacije uzoraka. U svakom setu merenja potrebno je izmeriti i *background* i standard radi postizanja istih uslova merenja. Za tricijumov spektar, odbroji uzorka, *background*-a i standarda (r , b , s , respektivno) se čitaju po kanalima 1 - 250. Što se tiče odbroja hemiluminescentnog spektra (r_q), takođe po kanalima 1 - 250, njih je moguće očitati ukoliko se sva merenja na Quantulus-u izvrše u posebno definisanom setup-u. Prema dosadašnjem iskustvu, vrednosti parametra r_q po pravilu imaju ne-nulte vrednosti prilikom merenja jako aktivnih uzoraka, što je i za očekivati, jer su hemijske reakcije koje generišu hemiluminescentni spektar i najizraženije kod uzoraka visokih aktivnosti – međutim, odbroji hemiluminescentnih reakcija obično su dosta manji u poređenju sa odbrojem koji potiče od radioaktivnih raspada u uzorku.

Najpre je potrebno odrediti efikasnost detekcije (ε_t) za određeni koktel,

$$\varepsilon_t = \frac{s}{8 A_r}, \quad (4.15)$$

gde je A_r [Bq ml^{-1}] koncentracija aktivnosti ^3H rastvora.

Zatim se određuje koncentracija aktivnosti tricijuma A [Bq l^{-1}],

$$A = \frac{r - (b + r_q)}{60 \varepsilon_t V} . \quad (4.16)$$

Minimalna detektibilna aktivnost tricijuma (MDA) postignuta za vreme merenja T [min] je :

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{(b + r_q) T}}{60 \varepsilon_t V T} . \quad (4.17)$$

Prednost opisane direktne metode u odnosu na metod elektrolitičkog obogaćenja je u tome što je brza, jeftina i ne zahteva komplikovanu pripremu uzoraka pre merenja, a može se koristiti za merenje koncentracija aktivnosti iznad 10 TU (za merenje nižih koncentracija aktivnosti treba koristiti metodu elektrolitičkog obogaćenja).

4.3.2.1 Optimizacija sistema i mernih parametara

Pored ^3H sistemske konfiguracije (tabela 4.5), MCA konfiguraciju je moguće podesiti manualno, tabela 4.7, da bi se za svaki mereni uzorak pratio hemiluminescentni spektar (r_q). Za datu konfiguraciju treba izabrati i PSA parametar optimalan za diskriminaciju α/β spektara. Sva naredna merenja urađena su pri optimalnoj vrednosti $PSA=68$ (tabela 3.5).

Tabela 4.7. Konfiguracija za snimanje ^3H spektra uz kontrolu hemiluminescentnog spektra

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

Input – selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – left and right pulses summed (=L+R)

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

DCOS – left and right in coincidence or delayed left in coincidence with right (L*R+DL*R)

Conversion inhibit pulse

G – guard pulse

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

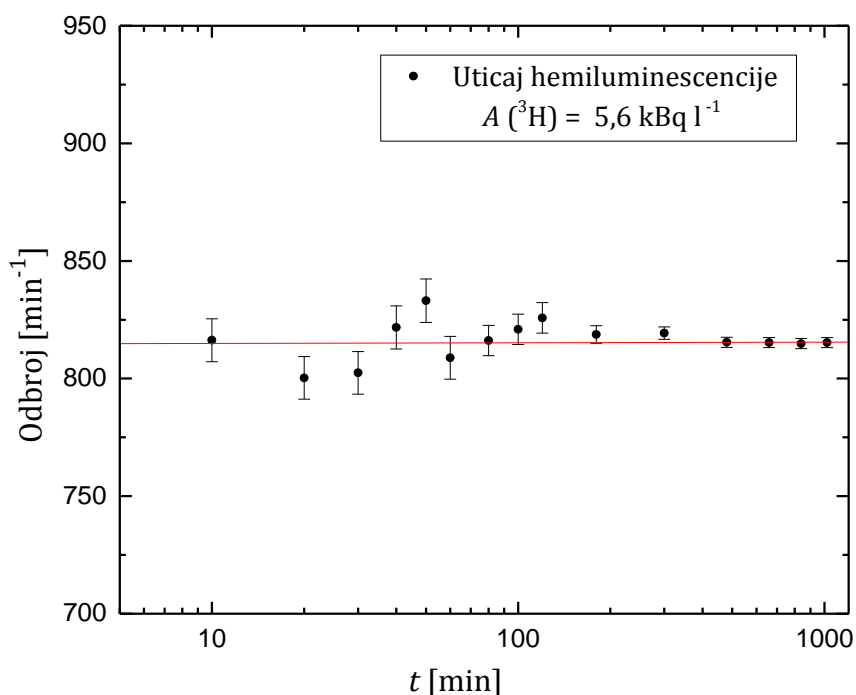
L*R – left and right detectors in coincidence

PSA – Pulse Shape Analyser

Nadalje predstavljeni eksperimenti bili su urađeni u cilju optimizacije brzih analiza tricijuma u vodama: provera hemiluminescencije i fotoluminescencije, određivanje optimalnog zapreminskog odnosa rastvor : koktel, utvrđivanje donjih granica detekcije, poređenje uticaja viala na merenje i efikasnosti scintilacionih koktela, kao i neki uzroci prigušenja. Poređene su performanse koktela OptiPhase HiSafe 2, OptiPhase HiSafe 3 i Ultima Gold LLT, za koje je poznato da su pogodni u merenju niskih ^3H aktivnosti. Zatim je kao provera metode izvršena interkomparacija sa IRB-om i izmerene su aktivnosti nekoliko voda uzorkovanih na plažama duž Dunava.

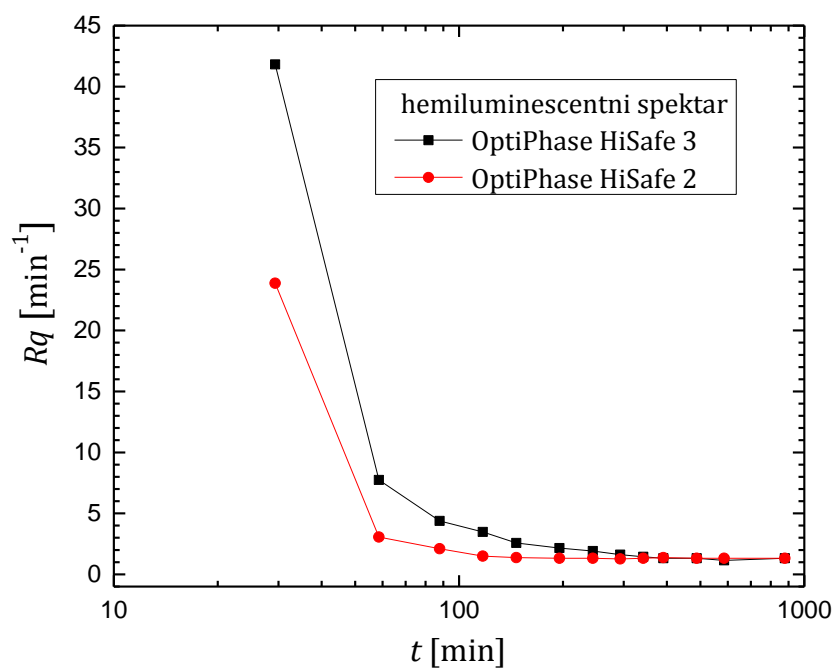
Hemiluminescencija i fotoluminescencija. Prema generalnim preporukama [Pujol and Sanchez-Cabeza 1999; Varlam et al, 2009; Komosa and Slepecka 2010], potrebno je sve LSC uzorke nakon pripreme ostaviti 1 dan pre merenja u mraku radi hemijskih i foto-reakcija koje

su u tom periodu najizraženije. MCA konfiguracija podrazumeva aktivaciju ugrađenog kola odloženog koincidentnog brojanja Quantulusa (tabela 4.7), tako da se, prema direktnoj metodi, hemiluminescentni spektar prati. Naredni eksperimenti (slike 4.11 - 4.14) vršeni su u cilju ispitivanja luminescencije u očekivanoj hemijskoj kompoziciji uzoraka u kojima se meri sadržaj tricijuma. Na ordinatama predstavljen je ukupan odbroj, tačnije suma odbroja pozadinskih i hemiluminescentnih događaja u uzorku, što je mogućnost da se vidi uticaj hemiluminescencije na generisan spektar. Za visokoaktivne uzorke (slika 4.11) hemiluminescencija tokom merenja odmah nakon pripreme uzorka ima konstantnu vrednost (u hemiluminescentnom spektru je parametar $r_q \neq 0$, ali je njegova vrednost zanemarljiva u odnosu na odbroj koji potiče od aktivnosti ^3H).

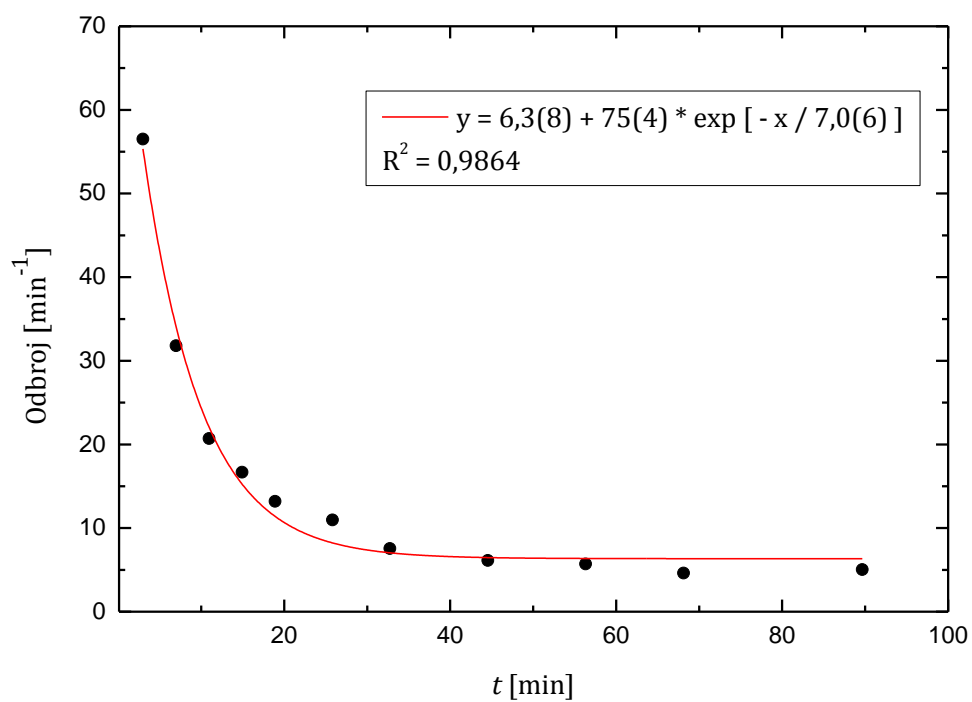


Slika 4.11. Ispitivanje hemiluminescencije aktivnog uzorka (8 ml destilovane vode spajkovane ^3H + 12 ml OptiPhase HiSafe 3) odmah nakon njegove pripreme [Jakonić et al, 2014a]

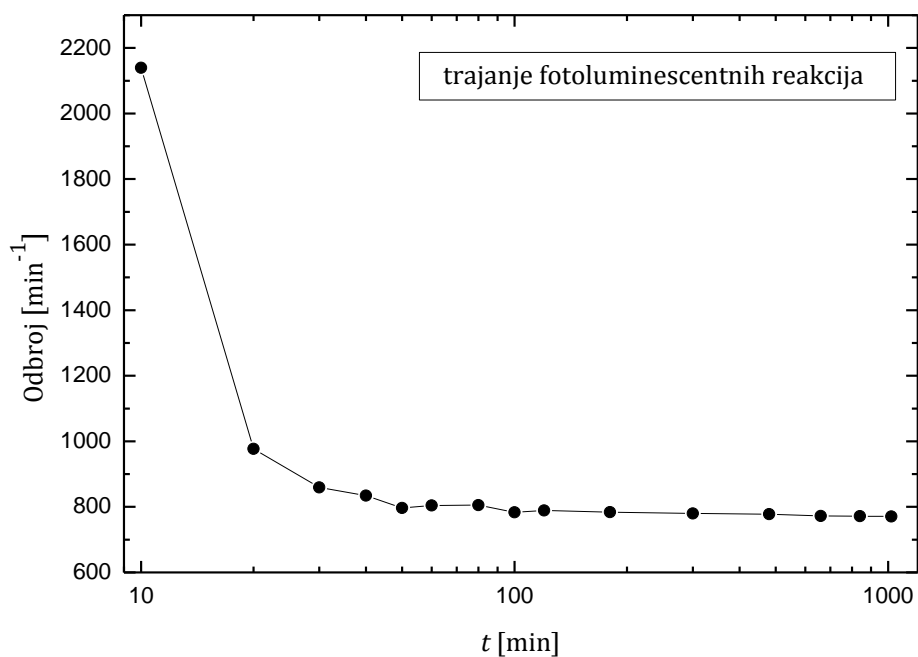
Kada su u pitanju *blank* uzorci, situacija je nešto drugačija. Na slici 4.12 je očigledna velika devijacija spektra u prvih 3 sata nakon pripreme *blank*-a kao posledica hemijskih reakcija u uzorku, koje su u ovom slučaju dominantne u odnosu na pozadinske događaje u uzorku. U OptiPhase HiSafe 3 koktelu hemijske reakcije su dosta izraženije u odnosu na OptiPhase HiSafe 2. Na slici 4.13 funkcija hemiluminescentnog odbroja je parametrizovana i iz eksponencijalne funkcije procenjen je period poluraspada hemiluminescencije. Pripremljen je *blank* koji je odmah bio meren u kraćim vremenskim intervalima. Ekstrapolacija krive do trenutka $t = 0$ omogućuje grubu procenu perioda poluraspada hemiluminescentnih reakcija koji je dobijen da iznosi približno 5,5 min.



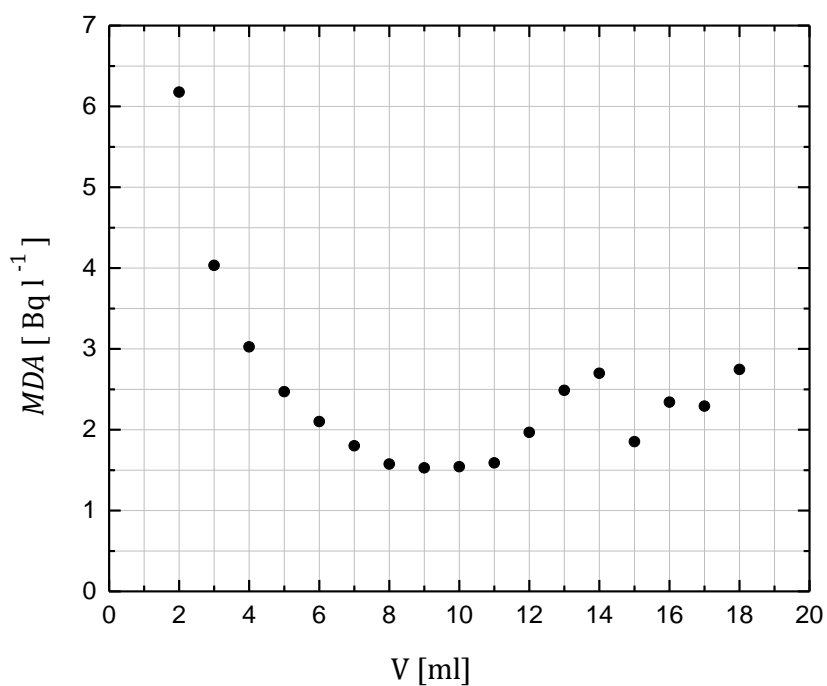
Slika 4.12. Ispitivanje hemiluminescencije u *background*-u (8 ml destilovane vode + 12 ml koktela) odmah nakon njegove pripreme [Jakonić et al, 2014a]



Slika 4.13. Parametrizacija vremenske zavisnosti hemiluminescentnih reakcija [Jakonić et al, 2014a] merenih u kraćim vremenskim intervalima odmah nakon pripreme uzorka (*blank-a*).



Slika 4.14. Fotoluminescencija (8 ml vode spajkovane tricijumom + 12 ml OptiPhase HiSafe 3 koktela) odmah nakon njegove pripreme i nakon izlaganja sunčevoj svetlosti [Jakonić et al, 2014a]

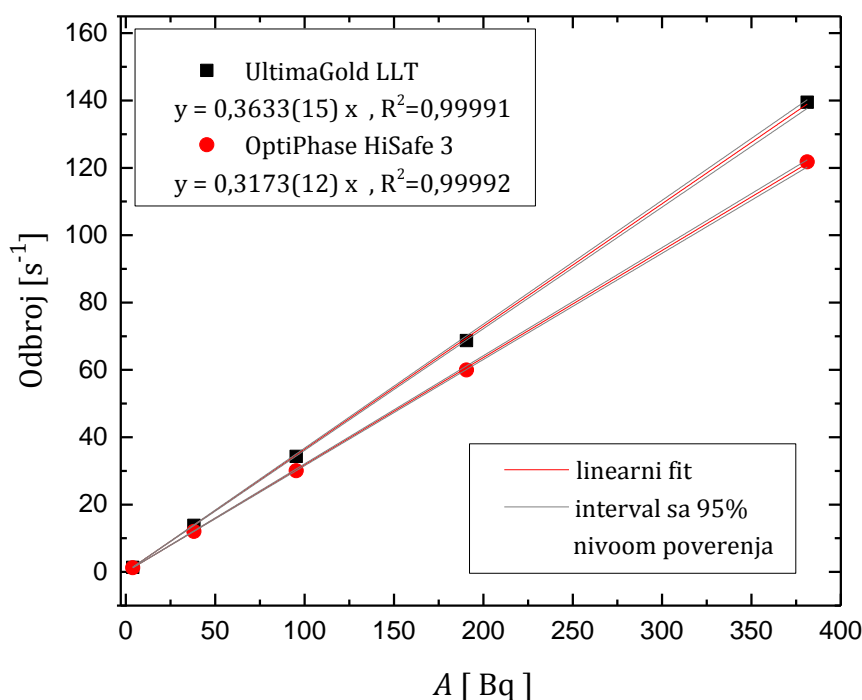


Slika 4.15. MDA u funkciji zapremine uzorka u koktelu OptiPhase HiSafe 3

Slika 4.14 pokazuje odbroje u aktivnom uzorku koji je nakon pripreme izlagan sunčevim zracima i potvrđuje efekat fotoluminescencije na odbroj, koja je rezultat aktivacije koktela UV zracima. Na osnovu eksperimenata, zaključeno je da uzorci moraju stajati minimum 3 sata nakon pripreme. Parametar r_q je po apsolutnoj vrednosti veći što je uzorak aktivniji i potrebno ga je pratiti pri svim merenjima, mada hemijske reakcije daleko uočljiviju interferenciju ispoljavaju u *blank* uzorcima u odnosu na visoko aktivne uzorke (i to samo u prvim satima nakon njihove pripreme).

Optimalan zapreminski odnos u uzorku. *Background* uzorci (destilovana voda i scintilacioni koktel) pripremani su u različitim zapreminskim odnosima, u vialima fiksirane zapremine od 20 ml. Minimalna granica detekcije ($\sim 1,6 \text{ Bq l}^{-1}$) najniža je za odnos *blank* : scintilacioni koktel = 9:11 ml (slika 4.15) [Ravikumar and Somashekar 2011; Pujol and Sanchez-Cabeza 1999; Varlam et al, 2001; Eriksen et al, 2002], isto kao i u eksperimentu sa različitim odnosima aktivnog uzorka (slika 4.8). I u ovoj metodi je izabran odnos uzorak : koktel = 8:12, da bi se izbegla fazna separacija [Schonhofer 1994]. Za OptiPhase HiSafe 3 pokazano je da mu se performanse drastično smanjuju ukoliko zapremina uzorka premaši 50% [Verrezen et al, 2008].

Kalibracija sistema. Efikasnost detekcije dobijena je na osnovu korelacije odbroja više pripremljenih kalibracionih ^3H standarda i njihovih poznatih koncentracija aktivnosti (izraz 4.15). Za dva koktela efikasnost detekcije je dobijena kao koeficijent pravca kalibracione prave, slika 4.16.



Slika 4.16. Kalibraciona prava efikasnosti ^3H detekcije u dva scintilaciona koktela (PSA=68)

Uticaj izbora viala i scintilacionog koktela. Iako je efikasnost ^3H detekcije u koktelima sa DIN rastvaračem u odnosu na tradicionalne koktele na bazi ksilena znatno povećana [Horrocks and Peng Chin-Tzu 1971], samo neki kokteli imaju dobre performanse pri većoj zapremini uzorka ($\sim 8 \text{ ml}$) uz zahtev za niskofonskim merenjem [Pujol and Sanchez-Kabeza 1999]. Ne

postoji koktel koji se u opštem slučaju smatra najboljim, a izbor koktela se vrši na osnovu dva zahteva: performansi koktela (efikasnost detekcije, stabilnost koktela, rezistentnost na prigušenje, generisani *background*, diskriminacija α/β impulsa, kompatibilnost i kapacitet koktela sa hemijskom kompozicijom uzorka) i specifičnih laboratorijskih potreba (potrebna granica detekcije, prihvatljiva merna nesigurnost, zapremina uzorka, hemijska/fizička svojstva uzoraka, mogućnost skladištenja otpada) [Verrezen et al, 2008]. Hemijska kompozicija tri koktela korišćenih u ovoj studiji (na bazi DIN) prikazana je u tabeli 4.8.

U studiji poređenja 8 tipova koktela i 3 tipa plastičnih viala utvrđeno je da najvišu *FOM* vrednost prilikom merenja ^3H ima Ultima Gold AB u kombinaciji sa plastičnim PE SLD Zinsser vialima [Pujol and Sanchez-Kabeza 1999]. Uticaj na merenje svakako ima i izbor viala: u narednim eksperimentima ispitan je uticaj plastičnih (*low diffusion, teflon-coated polyethylene 20ml vials*) i staklenih (*high performance, low potassium borosilicate glass 20 ml vials*) viala PerkinElmer proizvodnje pri merenjima ^3H aktivnosti. Teflonski viali uglavnom nisu u upotrebi jer su skupi da bi se primenjivali prilikom rutinskih merenja u okviru monitoringa uzoraka iz životne sredine.

Tabela 4.8. Hemijski sastav scintilacionih koktela [PerkinElmer Scintillation Cocktails & Consumables]

Koktel	Rastvarač i aditivi	Scintilator
Ultima Gold LLT	DIN 40-60%	PPO $\leq 2,5\%$ <i>bis</i> -MSB $\leq 2,5\%$
	Ethoxylated nonylphenol 20-40% 2-(2-butoxyethoxy)ethanol 2,5-10% Ethoxylated fatty alcohol $\leq 2,5\%$ Nonylphenyl polyoxyethylene ether phosphate $< 2,5\%$ 3,6-dymethyl-4-octyne-3,6-diol $\leq 2,5\%$	
OptiPhase HiSafe 2	DIN $> 70\%$	PPO $\leq 2,5\%$ <i>bis</i> -MSB $\leq 2,5\%$
	Sodium dioctyl-sulfosuccinate $< 14\%$ Poly(ethyleneglycol)mono(4-nonylphenyl)ether $< 7\%$ 2-(2-butoxyethoxy)ethanol $< 5\%$ N-lauroyl sarcosine $< 5\%$ Propylene glycol butyl ether $< 3\%$ Sodium borohydride $< 1\%$ Diethanolamine $< 1\%$	
OptiPhase HiSafe 3	DIN $> 60\%$ poly(ethyleneglycol)mono(4-nonylphenyl)ether $< 25-30\%$ α -phenyl- ω -hydroxypoly(oxo-1,2-ethanediyl) phosphate $< 10\%$	PPO $\leq 1\%$ <i>bis</i> -MSB $\leq 0,1\%$

PPO – 2,5 - diphenyloxazole.
bis-MSB – 1,4 -bis(2-methylstyryl)-benzene.
 DIN – *di*-isopropylnaphtalene isomers.
 Pseudocumene – 1,2,4-trimethylbenzene.

Određena je efikasnost koktela OptiPhase HiSafe 2 i OptiPhase HiSafe 3 sledećom procedurom (tabela 4.9): u tri plastične i tri staklene bočice, za svaki koktel pripremljeni su spajkovani uzorci ($A = 5612 \text{ Bq l}^{-1}$) sa odnosom uzorak:koktel 8:12 ml. Izvedena su 3 ciklusa merenja za svaki uzorak sa vremenom merenja 5 min/ciklus. Efikasnost za OptiPhase HiSafe 2 iznosi 35,1(5) % , a za OptiPhase HiSafe 3 iznosi 30,5(6) % . Prema hemijskoj kompoziciji,

OptiPhase HiSafe 3 sadrži površinske molekule (organske fosfate), što je verovatno uzrok nešto manje efikasnosti detekcije [Komosa and Slepecka, 2009]. Odbroji standarda ukazuju na to da u slučaju merenja aktivnih uzoraka nema značajne razlike u korišćenju staklenih i plastičnih bočica, tabela 4.9.

S druge strane, prilikom merenja uzoraka približnih *blank*-u, prema rezultatima iz tabele 4.10, isključivo treba koristiti plastične viala. Izmerene su vode uzorkovane sa nekoliko plaža duž obale Dunava u Novom Sadu (Karlovci, Oficirac, Bečarac, Štrand). Vreme merenja svakog uzorka (kao i *background*-a) je 600 min. Primetno je da se u staklenim bočicama dobijaju obroji i za red veličine (7 - 8 puta) veći. Ovaj efekat dolazi usled prirodne radioaktivnosti koju staklo sadrži. Istraživanja [Komosa and Slepecka, 2010] potvrđuju 5 - 7 puta veći odbroj u staklenim vialima, što je verovatno posledica prisustva ^{40}K u staklu, čiji produkt raspada, ^{40}Ar , emituje X-zrake (sa pikom na 6 keV).

Tabela 4.9. Poređenje performansi dva koktela i dva tipa viala [Jakonić et al, 2014a]

Koktel	Plastični viali			Stakleni viali		
	odbroj [s ⁻¹]	efikasnost [%]	FOM	odbroj [s ⁻¹]	efikasnost [%]	FOM
OptiPhase HiSafe 2	15,75 (21)	35,1 (5)	1080,7	16,33 (29)	36,4 (6)	109,9
OptiPhase HiSafe 3	13,69 (25)	30,5 (6)	816,0	13,81 (26)	30,8 (6)	79,1

Tabela 4.10. Poređenje odbroja uzoraka iz Dunava (gde se očekuju niske koncentracije aktivnosti tricijuma, i odbroji približni *background*-u) u slučaju dva upotrebljena koktela i dve vrste viala [Jakonić et al, 2014a]

Uzorak	Koktel			
	OptiPhase HiSafe 2		OptiPhase HiSafe 3	
	Plastični viali [min ⁻¹]	Stakleni viali [min ⁻¹]	Plastični viali [min ⁻¹]	Stakleni viali [min ⁻¹]
Blank	1,14 (4)	12,06 (14)	1,14 (4)	12,00 (14)
Karlovci	1,68 (5)	12,72 (15)	1,80 (6)	12,66 (15)
Oficirac	1,50 (5)	12,42 (15)	1,56 (5)	12,42 (14)
Bečarac	1,44 (5)	12,66 (15)	1,74 (5)	12,48 (15)
Štrand	1,68 (5)	12,96 (15)	1,86 (6)	12,66 (15)

Aktivnost uzoraka (tabela 4.11) izračunata je dominantno radi mogućnosti poređenja rezultata dobijenih direktnom metodom koristeći dva scintilaciona koktela. Pretpostavka je bila da će vode uzorkovane na Dunavu imati aktivnost > 10 TU, te da nema potrebe za elektrolitičkim obogaćenjem uzoraka pre merenja. Rezultati se slažu u okviru mernih nesigurnosti jedino za uzorak sa Oficirca. Ako pogledamo i rezultate interkomparacije (tabela 4.14), u kojima je vidljivo neslaganje rezultata dobijenih pomoću OptiPhase HiSafe 2 i referentnih IAEA i IRB vrednosti, uz istovremena odlična poklapanja rezultata dobijenih sa OptiPhase HiSafe 3, opravdana je pretpostavka da su i vrednosti iz tabele 4.11 dobijene

pomoću OptiPhase HiSafe 3 bliže stvarnim aktivnostima voda sa Dunava. Izmerene aktivnosti tricijuma su daleko ispod dozvoljene granice za pijaće vode (100 Bq l^{-1}), što dokazuje da kontaminacija ^3H u čovekovoј sredini ne predstavlja radiološki rizik. Ipak je potrebno kontinuirano sprovesti monitoring aktivnosti tricijuma, naročito u vodama koje se nalaze u blizini nuklearnih postrojenja, jer se u slučaju namernih otpuštanja ili slučajnih incidenata aktivnosti mogu povećati i za nekoliko redova veličina u odnosu na normalne vrednosti.

Na kraju, utvrđeno je da OptiPhase HiSafe 3 ima malo slabije performanse od Ultima Gold LLT (tabela 4.12), kako je i navedeno od strane proizvođača [PerkinElmer Scintillation Cocktails & Consumables]. Praktično, oba koktela su se pokazala dovoljno dobrim za analizu niskog sadržaja tricijuma u uzorcima iz životne sredine [Varlam et al, 2009].

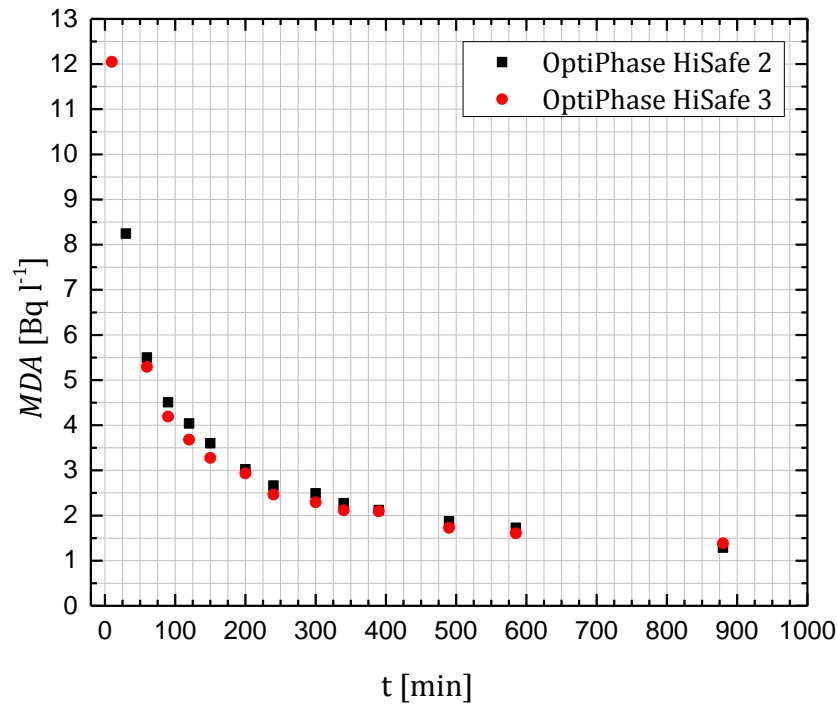
Tabela 4.11. Koncentracije aktivnosti ^3H uzoraka iz Dunava na osnovu merenja u plastičnim vialima sa dva scintilaciona koktela [Jakonić et al, 2014a]

Uzorak	K o k t e l	
	OptiPhase HiSafe 2	OptiPhase HiSafe 3
	Koncentracija aktivnosti	Koncentracija aktivnosti
Karlovci	2,1 (4) Bq l^{-1}	2,9 (5) Bq l^{-1}
	18 (4) TU	24 (4) TU
Oficirac	2,5 (4) Bq l^{-1}	2,9 (4) Bq l^{-1}
	21 (4) TU	24 (4) TU
Bečarac	< MDA	2,5 (4) Bq l^{-1}
		20 (4) TU
Štrand	3,2 (4) Bq l^{-1}	4,5 (5) Bq l^{-1}
	27 (4) TU	38 (4) TU

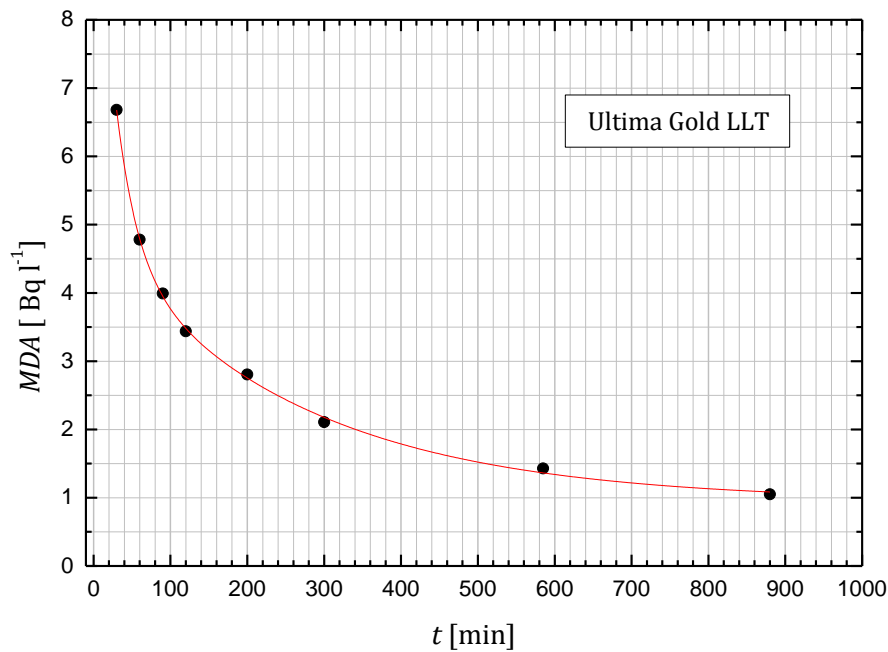
Tabela 4.12. Poređenje performansi dva scintilaciona koktela u plastičnim vialima (rezultati kalibracije pomoću nekoliko ^3H standarda različitih aktivnosti sa slike 4.16)

Scintilacioni koktel	Efikasnost [%]	Background [s^{-1}]	FOM	MDA ($T = 600 \text{ min}$)
OptiPhase HiSafe 3	31,73 (12)	0,024	699,16	1,6 Bq l^{-1}
UltimaGold LLT	36,33 (15)	0,023	956,43	1,4 Bq l^{-1}

Granice detekcije. Određena je minimalna detektabilna aktivnost za različita vremena merenja *background*-a pripremljenih direktnom metodom, slike 4.17 i 4.18. S obzirom da se uzorci za monitoring ^3H aktivnosti u rekama i pijaćim vodama obično mere 300 minuta, MDA postignuta za 300 minuta iznosi $2,5 \text{ Bq l}^{-1}$ u slučaju OptiPhase HiSafe 2, $2,3 \text{ Bq l}^{-1}$ za OptiPhase HiSafe 3 i $2,1 \text{ Bq l}^{-1}$ za Ultima Gold LLT, što je u saglasnosti sa rezultatima iz literature [Pujol and Sanchez-Kabeza 1999].



Slika 4.17. Postignuta minimalna detektabilna aktivnost u dva scintilaciona koktela u zavisnosti od trajanja merenja [Jakonić et al, 2014a]



Slika 4.18. Postignuta minimalna detektabilna aktivnost u Ultima Gold LLT koktelu u zavisnosti od trajanja merenja. Parametrizacija MDA krive je:

$$y = 0,95(11) + 6,8(8) \exp\left[-\frac{x}{28(5)}\right] + 3,8(3) \exp\left[-\frac{x}{262(43)}\right]; R^2 = 0,9984.$$

Vreme brojanja. Duže vreme merenja svakako doprinosi boljoj statistici (odjeljak 2.6.3) i mogućnosti da se izmere niže koncentracije aktivnosti. Iz tabele 4.13 vidi se da postoji razlika između merenja u više kraćih ciklusa i jednog dugog merenja (iako je ukupno vreme merenja jednako). Merenje u više kraćih ciklusa jeste da daje veće merne nesigurnosti u rezultatu, ali je s druge strane prilika da se prati rad sistema i da se eventualno uoče nepravilnosti u radu i veće fluktuacije u odbrojima.

Tabela 4.13. Optimizacija vremena merenja

Referentna A [Bq l^{-1}] (razblaženi ^3H rastvori)	A [Bq l^{-1}]	A [Bq l^{-1}]
	Merenja u 10 ciklusa po 30 min	Jedno merenje od 300 min
64,93	59,3 (39) *	59,5 (13) *
-	10,8 (26) *	12,7 (8) *
-	23,6 (18) *	23,4 (9) *
28,35	25,2 (28) **	25,6 (10) **
36,52	31,4 (23) **	31,1 (11) **

* Merenja sa Ultima Gold LLT

** Merenja sa OptiPhase HiSafe 3

4.3.2.1 Rezultati interkomparacije

U tabelama 4.14 i 4.15 dati su rezultati interkomparacije laboratorija IRB i UNS-DF, što je mogućnost da se praktično oceni pouzdanost direktne metode bez destilacije. Greške merenja mogle bi se smanjiti ukoliko bi se svaki uzorak merio sa većim brojem repeticija i duže vreme (ili ako bi se eventualno elektrolitički obogatio).

Poređenjem izmerenih aktivnosti uzoraka sa IAEA referentnim vrednostima (tabela 4.14), zaključuje se da je scintilacioni koktel Ultima Gold LLT pogodniji za merenje spektara tricijuma, u saglasnosti sa zaključkom objavljenim u radu [Pujol and Sanchez-Cabeza, 1999]. Dalje, na osnovu izmerenih vrednosti, zaključuje se da OptiPhase HiSafe 2 koktel nije pouzdan za merenja, budući da se neke izmerene aktivnosti uzoraka sa OptiPhase HiSafe 2 ne poklapaju ni u granicama grešaka sa IRB vrednostima. Naravno, ovaj zaključak potrebno je dodatno ispitati i eventualno potvrditi u budućim eksperimentima komparativnih merenja.

Takođe, rezultati interkomparacije prikazane u tabeli 4.15, dovode do zaključka da je scintilacioni koktel Ultima Gold LLT pogodniji za merenje spektara tricijuma, iako su svi rezultati za oba koktela dobijeni u okviru prihvatljive tačnosti, $|z| < 3$.

Tabela 4.14. Interkomparacija sa Laboratorijom za merenje niskih radioaktivnosti Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu [Jakonić et al, 2014a]

Uzorak	IRB rezultat *	IAEA ref. vrednost	OptiPhase HiSafe 3		OptiPhase HiSafe 2	
			NS rezultat	z-score	NS rezultat	z-score
IAEA T17	14,44 (40) TU 1,70 (4) Bq l ⁻¹	14,46 (8) TU	< MDA (neophodno elektrolitičko obogaćenje)		< MDA (neophodno elektrolitičko obogaćenje)	
IAEA T19	576 (13) TU 68,0 (15) Bq l ⁻¹	568,7 (23) TU	584 (17) TU 68,9 (20) Bq l ⁻¹	0,9 (IAEA) 0,47 (IRB)	(24 (16) TU 85,5 (19) Bq l ⁻¹)	9,7 (IAEA) 9,25 (IRB)
uzorak 1	1,365·10 ⁸ (12957) TU 1,61·10 ⁷ (1530) Bq l ⁻¹	visoka ³ H aktivnost	1,389·10 ⁸ (2768880) TU 1,639·10 ⁷ (326750) Bq l ⁻¹	0,87	1,31·10 ⁸ (1866610) TU 1,546·10 ⁷ (220275) Bq l ⁻¹	-2,95
uzorak 2	47563 (214) TU 5612 (25) Bq l ⁻¹	-	47079 (1202) TU 5556 (142) Bq l ⁻¹	-0,40	46284 (1016) TU 5462 (120) Bq l ⁻¹	-1,26

* Dva IAEA uzorka merena su pomoću OptiPhase HiSafe 3 koktela (uzorak T17 je elektrolitički obogaćen), a druga dva nepoznata uzorka merena su pomoću Ultima Gold LLT koktela.

Tabela 4.15. Interkomparacija sa Laboratorijom za radioekologiju Instituta Ruđer Bošković

Referentna aktivnost [Bq l ⁻¹]	UNS-DF rezultati				IRB rezultati
	UltimaGold LLT		OptiPhase HiSafe 3		UltimaGold LLT
	A [Bq l ⁻¹]	z-score	A [Bq l ⁻¹]	z-score	A [Bq l ⁻¹]
65,9	66,6 (21)	0,33 (ref)	65,0 (18)	-0,50 (ref)	62,7 (24)
-	14,7 (7)	-0,29 (IRB)	-	-	14,9 (14)
-	30,2 (28)	0,11 (IRB)	-	-	29,9 (17)
954,6	-	-	943 (5)	-2,32 (ref)	964 (24)
-	201 (4)	-1,0 (IRB)	204 (4)	-0,25 (IRB)	205 (6)

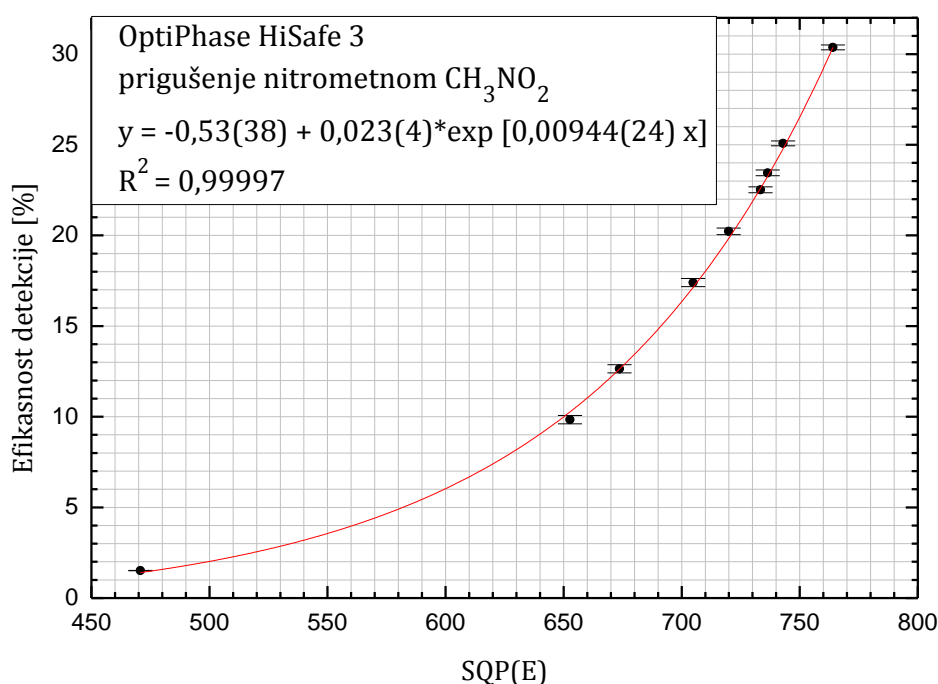
4.3.3 Uticaj prigušenja na efikasnost ³H detekcije. Korekcije

Korekcija prigušenja nesumnjivo je najtačnija ukoliko se primeni metoda internog standarda (poglavlje 2.5.2.1), naročito pogodna za uzorke iz životne sredine koji sadrže nisku ³H aktivnost, ali je komplikovana, destruktivna i dugo traje. Metod eksternog standarda podrazumeva da se uzorak dovede u prisustvo gama emitera (¹⁵²Eu) koji generiše spektar Komptonovih elektrona u uzorku, pa prigušenje u uzorku rezultuje istim prigušenjem Komptonovih elektrona. Zbog toga je ovaj metod neprecizniji i manje osetljiv, naročito kod niskih ³H aktivnosti, jer su generisani Komptonovi elektroni viših energija od elektrona

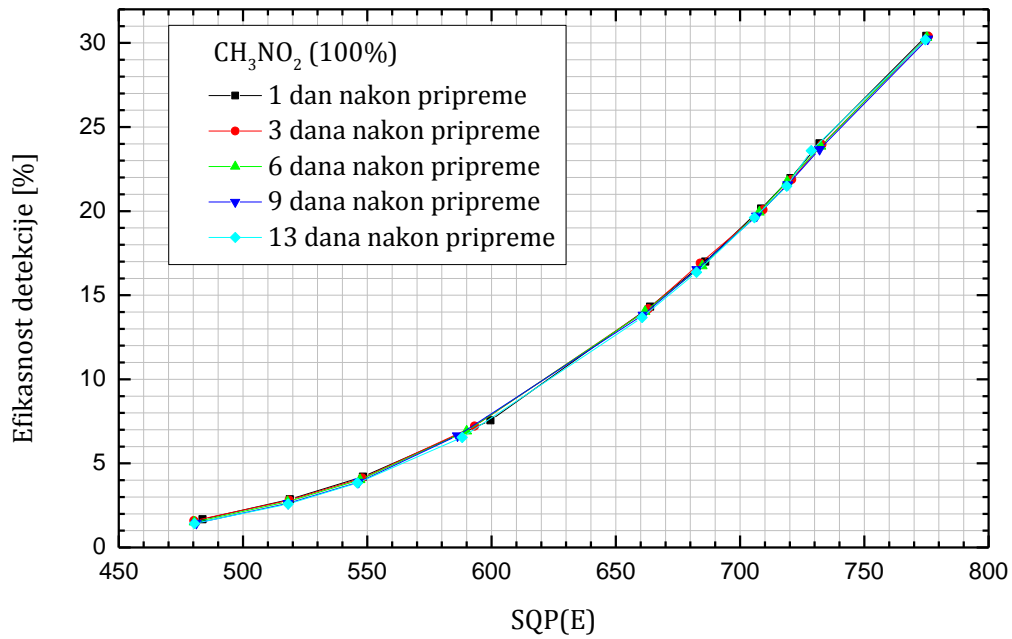
generisanih raspadom tricijuma u uzorku [Varlam et al, 2001]. Međutim, metod je mnogo popularniji zbog jednostavnosti izrade kalibracione krive prigušenja i zbog mogućnosti automatskog merenja SQP(E) uzorka u Quantulusu.

Kalibraciona kriva je karakteristika brojača i celokupne hemijske kompozicije uzorka. Ponašanje agensa prigušenja različitih jačina, nitrometana, azotne kiseline, acetona (tabela 2.5) u tritiranoj vodi ispitano je u dva LSC koktela. Efikasnost neprigušenih standarda u dva koktela data je u tabeli 4.9, a setovi prigušenih standarda pripremani su prema direktoj metodi, u plastičnim vialima, prema datim preporukama [L'Annunziata 2012].

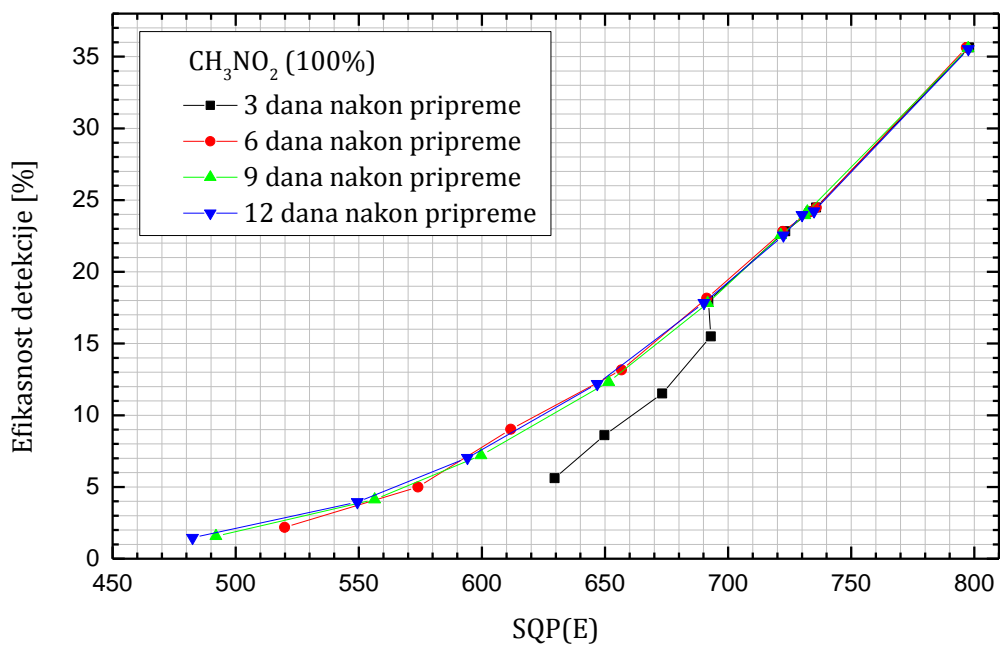
Nitrometan kao najjači hemijski prigušivač smanjuje efikasnost detekcije prema jednačini na slici 4.19, koja se odlično poklapa sa funkcijom dobijenom u [Varlam et al, 2015]. Takođe je ispitana i stabilnost seta prigušenih uzoraka koja je bitan faktor u slučaju kada je potrebno da LSC uzorci stoje duži period nakon pripreme ili se ponovo mere [Verrezen et al, 2008]. Set prigušenih uzoraka u OptiPhase HiSafe 3 koktelu pokazuje stabilnost tokom dve nedelje od pripreme, slika 4.20, što je i za očekivati, s obzirom da u tom koktelu nema prisutnih redukcionih agensa, tabela 4.8.



Slika 4.19. Kriva prigušenja nitrometanom u OptiPhase HiSafe 3 koktelu [Jakonić et al, 2014b]

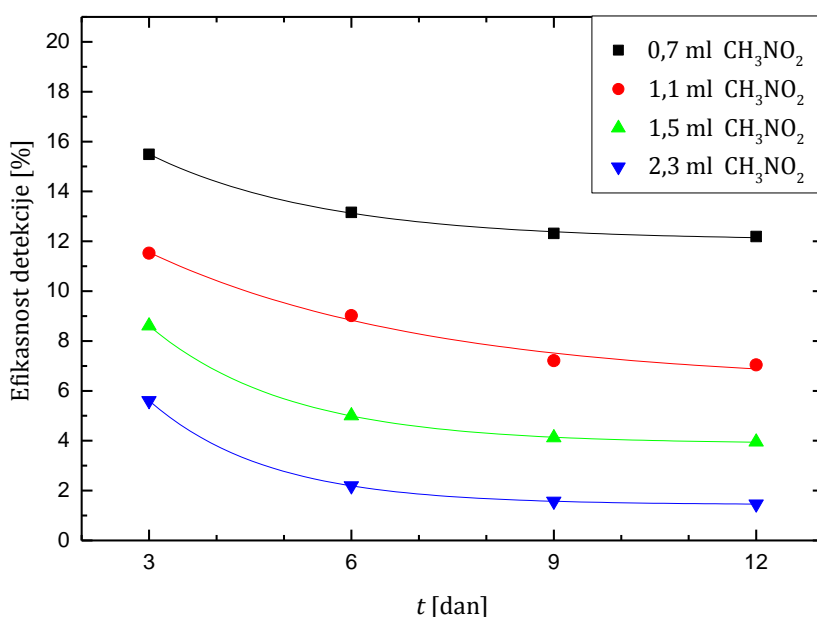


Slika 4.20. Ispitivanje stabilnosti prigušenih uzoraka (CH₃NO₂) u OptiPhase HiSafe 3 koktelu [Jakonić et al, 2014b]



Slika 4.21. Ispitivanje stabilnosti prigušenih uzoraka (CH₃NO₂) u OptiPhase HiSafe 2 koktelu [Jakonić et al, 2014b]

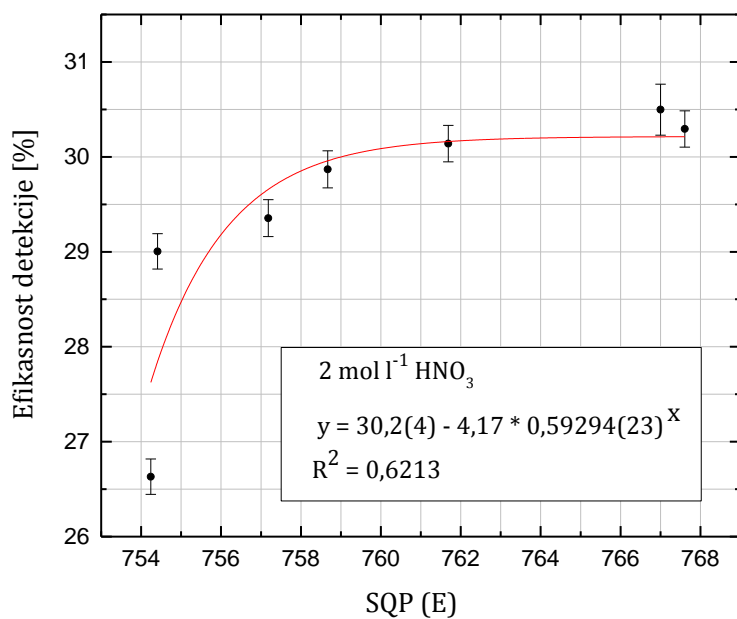
S druge strane, rezultati merenja prigušenih uzoraka sa OptiPhase HiSafe 2 tokom dve nedelje od pripreme pokazuju međusobne devijacije, dolazi do postepene redukcije efikasnosti i porasta prigušenja u uzorcima, slika 4.21. Ovo je verovatno efekat redukcionih reakcija koje indukuje NaBH_4 u koktelu, stvarajući sa CH_3NO_2 aminometan. To znači da će prvih dana nakon pripreme prigušenih uzoraka, efekat prigušenja biti prividno manji, i to sve dok se u reakcijama sa nitrometanom ne potroši NaBH_4 iz koktela, pa će onda u uzorcima preostali slobodan CH_3NO_2 smanjiti efikasnost do neke konačne, konstantne vrednosti. Vremenska zavisnost efikasnosti detekcije prigušenih uzoraka sa OptiPhase HiSafe 2 koktelom parametrizovana je za 4 najjače prigušena uzorka, slika 4.22 i tabela 4.16. Dakle, za set prigušenih uzoraka nitrometanom u OptiPhase HiSafe 2 koktelu, pre izrade kalibracione krive treba sačekati ~ 2 nedelje da bi se završile reakcije redukcije u pripremljenim uzorcima.



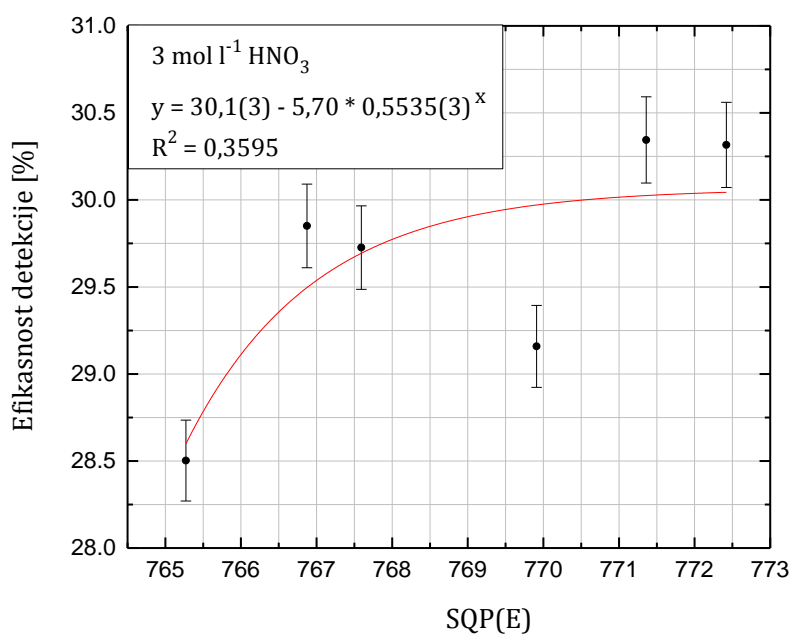
Slika 4.22. Vremenska zavisnost efikasnosti detekcije najjače prigušenih uzoraka u OptiPhase HiSafe 2 koktelu [Jakonić et al, 2014b]

Tabela 4.16. Jednačine prigušenja u slučaju različito prigušenih uzoraka nitrometanom u OptiPhase HiSafe 2 koktelu (odgovaraju funkcijama na slici 4.22) [Jakonić et al, 2014b]

Dodata zapremina CH_3NO_2	Jednačina prigušenja
0,7 ml	$y(t) = 12,04 + 3,45 \exp\left[-\frac{t-3}{2,6}\right]$
1,1 ml	$y(t) = 6,3 + 5,26 \exp\left[-\frac{t-3}{4,12}\right]$
1,5 ml	$y(t) = 3,88 + 4,73 \exp\left[-\frac{t-3}{2,07}\right]$
2,3 ml	$y(t) = 1,44 + 4,18 \exp\left[-\frac{t-3}{1,76}\right]$



Slika 4.23. Kriva prigušenja u OptiPhase HiSafe 3 koktelu - set prigušenih ³H standarda 2M azotnom kiselinom [Jakonić et al, 2014b]

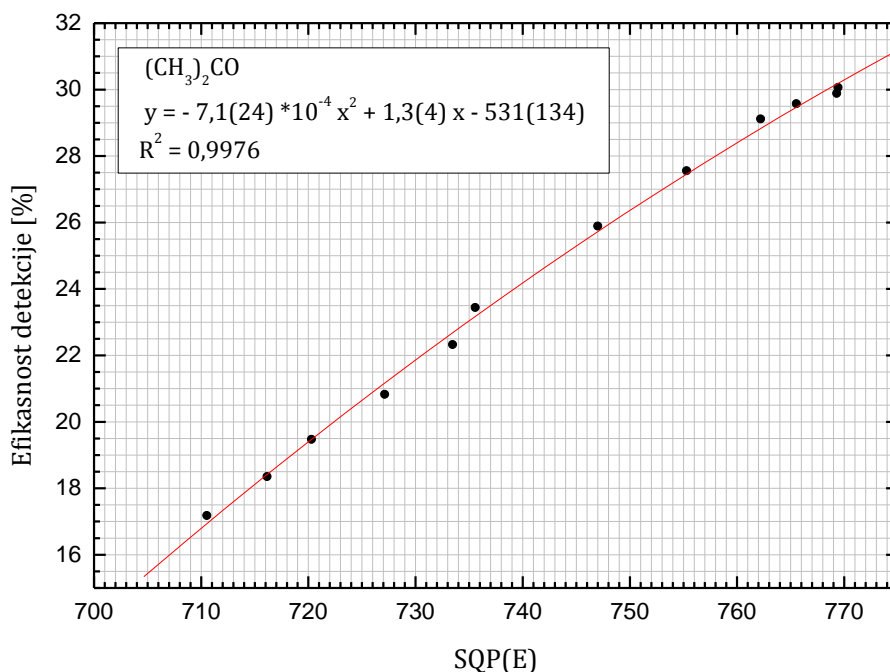


Slika 4.24. Kriva prigušenja u OptiPhase HiSafe 3 koktelu - set prigušenih ³H standarda 3M azotnom kiselinom [Jakonić et al, 2014b]

Po slikama 4.23 i 4.24 zaključuje se da azotna kiselina indukuje veoma blago prigušenje. Maksimalna zapremina koju je bilo moguće dodati u 20 ml pripremljenog ³H standarda je 0,75 ml 2 M HNO₃, i 0,5 ml 3 M HNO₃, s obzirom da je azotna kiselina jak

elektrolit pa u većim koncentracijama može izazvati aromatičnu nitrifikaciju komponenti koktela. Slično je zaključeno u radu [Varlam et al, 2015]: LSC uzorci pripremljeni sa azotnom kiselinom su nestabilni zbog separacije nekih komponenti koktela u kiseloj sredini, a pored toga im se drastično smanjuje pH, a povećava provodljivost. Takođe bi se mogao ispitati efekat koagulacije u uzorcima na opšte optičke karakteristike koktela, koji bi pored hemijskog, mogao generisati i obojeno prigušenje pri većim koncentracijama HNO_3 . Sa OptiPhase HiSafe 2 koktelom nije uopšte bilo moguće izvesti merenja, jer njegove hemijske komponente koaguliraju u prisustvu jakog elektrolita čak i u malim koncentracijama, pa se dobijaju veoma nehomogeni uzorci. To je navedeno i u specifikaciji, da OptiPhase HiSafe 2 koktel nije pogodan za jake elektrolite, kao ni za vrlo visoke ili vrlo niske pH vrednosti uzoraka.

Aceton je mešljiv sa vodom i organskim rastvorima u svim koncentracijama, ali se ponaša kao blag prigušivač, slika 4.25, pa je primena kalibracione krive prigušenja ograničena na uzorke sa $\text{SQP(E)} > 700$. Fizički maksimalna zapremina od 2 ml acetona je dodata poslednjem vialu u setu. Ponovljena merenja pokazuju da su ovi prigušeni uzorci stabilni i da nije bilo dodatne redukcije efikasnosti tokom vremena.



Slika 4.25. Kriva prigušenja u OptiPhase HiSafe 3 koktelu - set prigušenih ^3H standarda acetonom [Jakonić et al, 2014b]

Poređenjem performansi azotne kiseline 97 %, hloroforma, ugljenik tetrahlorida, dihlorometana, nitrometana i acetona, ustanovljeno je da je nitrometan najadekvatniji agens prigušenja u LSC uzorcima jer najmanje utiče na svojstva smeše uzorak vode-koktel (u smislu promene pH, provodljivosti itd.), dobro se rastvara, a prigušeni standardi su najstabilniji tokom vremena [Varlam et al, 2015].

Dobijena jednačina prigušenja (slika 4.19) izabrana je za primenu u određivanju efikasnosti detekcije u svim rutinskim merenjima tricijuma (ukoliko se priprema uzoraka izvrši sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom).

Treba pomenuti i sofisticiran LSC metod korekcije prigušenja, TDCR metod (*triple-to-double-coincidence ratio*), u kom se meri apsolutna aktivnost beta emitera i radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom [Priya et al, 2013; Wanke et al, 2012], a zasnovan je na modelu slobodnog parametra koji opisuje emisiju svetlosti i detekciju u LS brojaču. Pri računanju efikasnosti koriste se fizički i statistički model interakcija elektrona, Auger-ovih i Compton-ovih elektrona sa koktelom, zatim model distribucije scintilacionih fotona i njihove verovatnoće detekcije u sistemu tri fotomultiplikatora, uz kompletne podatke o šemi raspada radionuklida [L'Annunziata, 2012]. TDCR vrednost je indikator prigušenja jedino u slučaju kada je odnos TDCR vrednosti i efikasnosti detekcije jednoznačan, što važi kod čistih beta emitera, ali ne kod radionuklida koji se raspadaju elektronskim zahvatom niti kod radionuklida sa kompleksnim šemama raspada, gde do tri vrednosti efikasnosti mogu odgovarati istoj TDCR vrednosti. Fenomeni prigušenja, koji predstavljaju nelinearnost odgovora scintilatora na linearni energetski transfer, takođe se uzimaju u obzir pri teoretskim proračunima efikasnosti detekcije.

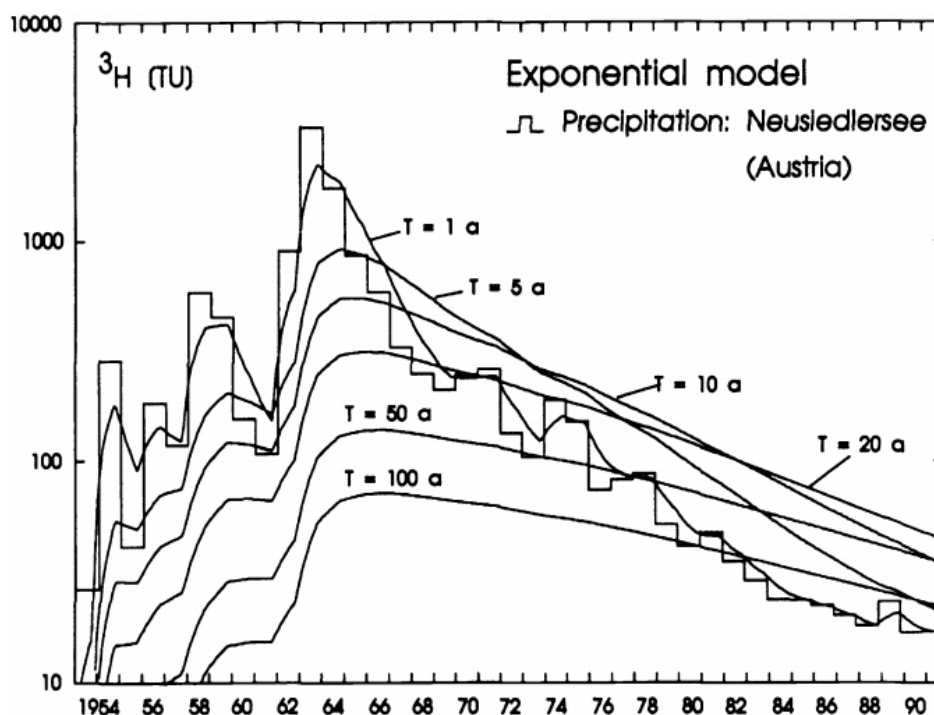
4.4 Merenje nivoa tricijuma u hidrologiji

Za interpretaciju izmerenih ^3H koncentracija aktivnosti u uzorcima površinskih i podzemnih voda potrebno je poznavati podatke o koncentraciji ^3H u padavinama na istraživanom području [Grgić et al, 1986; Horvatinčić et al, 1986].

Datiranje podzemnih voda pomoću ^3H merenja popularno je u okviru hidroloških istraživanja. Pored dve osnovne pretpostavke, da podzemna voda bez tricijuma sadrži samo vodu iz padavina pre nuklearnog doba pa je stara > 60 godina, i da voda bogata tricijumom (~ 100 TU prema referenci iz 1992. godine) sadrži veliku količinu padavina iz 1960-tih, datiranje tricijumom zasnovano je na modelima dugoročnog kretanja ^3H u hidrološkim sistemima [Rank, 1992]. Primena izotopskih merenja u hidrologiji odnosi se na varijacije koncentracija ^2H , ^3H , ^{18}O , kao i ^{13}C i ^{14}C rastvorenih u prirodnim vodama, radi određivanja hidrogeoloških relacija, vremena zadržavanja podzemnih voda i ocene eventualnog transfera zagađenja [Rank, 1992]. Primera radi, u *Global Network of Isotopes in Precipitation* (GNIP) bazi podataka se, između ostalih, nalaze i mesečna merenja varijacija ^2H i ^{18}H , kao i nivoa ^3H , dostupni za modelovanje klimatskih promena, hidroloških i hidrogeoloških istraživanja [Vreča et al, 2006]. Utvrđivanje sadržaja ^3H i ^{14}C , kao i sezonskih varijacija izotopskih odnosa omogućuje ocenu starosne strukture podzemnih voda. Ključnu ulogu imaju „najmlađe“ komponente voda sa najkraćim tranzitnim periodom. Postoji više modela dinamike kretanja podzemne vode, *piston-flow* (podzemna voda se kreće kroz propusnu sredinu koja se smatra potpuno zatvorenim sistemom, novi dotoci potiskuju stare i ne dolazi do ikakvog mešanja), *eksponencijalni* (novi dotoci se potpuno mešaju sa već postojećom vodom u akviferu, pa udeo padavina iz neke godine u podzemnoj vodi eksponencijalno opada s njenom starošću), *dispersion model*, *kombinovani exponencijal-piston model* itd. [Grgić et al, 1986; ed. Mook, vol 6, 2001]. Izbor modela može da se vrši, na primer, merenjem odnosa stabilnih izotopa $^2\text{H}/^1\text{H}$ i $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, koji su u prirodi promenljivi usled izotopne frakcionacije prilikom faznih prelaza vode - na osnovu kojih se može utvrditi poreklo, vreme i područje prihranjivanja podzemnih voda, i identifikovati da li i u kojoj meri je prisutno mešanje voda različitog porekla. Model koji najviše odgovara izmerenim i izračunatim podacima usvaja se kao opis toka datog

sistema podzemnih voda (primer je dat na slici 4.26: merenja ^3H u padavinama zadata su kao ulazna funkcija u eksponencijalnom modelu, a prema dobijenim očekivanim funkcijama nivoa ^3H koncentracije u podzemnoj vodi, u zavisnosti od vremena zadržavanja trebalo bi proceniti srednje vreme zadržavanja. Očigledno je da su ovakvi modeli izgubili na značaju već krajem prošlog veka zbog malih razlika ^3H sadržaja u vodama različite starosti).

Pored istraživanja podzemnih voda, nivo tricijuma u površinskim vodama – jezerima i rekama, takođe služi kao prirodni obeleživač u svrhe istraživanja procesa uspostavljanja ravnoteže i mešanja voda u jezerima. Pretpostavka je da će se obeleživač, ugrađen kao konstituent molekula vode ili rastvoren u vodi, pokoravati zakonu održanja mase. Kako je visok nivo ^3H poreklom iz nuklearnih testova u prirodi znatno opao, danas se i veštački ubacuje poznata aktivnost tricijuma, prati se par godina njegov nivo u jezeru, i uz poznavanje ostalih parametara, zapremine vode, fluksa isparavanja i relativne vlažnosti vazduha iznad jezera, moguće je proceniti brzine ulivanja i isticanja vode iz sistema [ed. Mook, vol 3, 2001]. U opštem slučaju, površinske vode su kompleksni sistemi u kojima priliv vode dolazi iz više izvora, manjih potoka, jezera, podzemnih voda, kao i direktnog oticanja, usled kojih se menja nivo tricijuma u sistemu. Praćenje nivoa tricijuma tokom jedne decenije (posebno u periodu 1970-tih) može poslužiti u procenama efektivnog vremena „ispiranja“ velikih vodenih sistema, brzina transporta zagađivača, interpretaciji drugih podataka o izotopima u vodi na osnovu kojih se proučavaju klimatske promene itd. Primera radi, praćenjem tricijuma i stabilnih izotopa u Dunavskom slivu, zaključeno je da je vreme zadržavanja vode u slivu kod mesta uzorkovanja 3 godine, što je dalje poslužilo proučavanju klimatskih promena Dunavskog sliva [Rank et al, 1998]. Distribucija i vertikalni gradijent nivoa tricijuma u jezerima oslikava unutrašnju dinamiku mešanja voda, brzinu cirkulacije i uspostavljanja ravnoteže pri uticanju i isticanju vodenih masa, molekularnoj razmeni, isparavanju i padavinama [Aggarwal et al, 2005].



Slika 4.26. Ocena srednjeg vremena zadržavanja podzemnih voda na osnovu eksponencijalnog modela i merenja ^3H u padavinama [Rank, 1992]

Međutim, opadanje ^3H koncentracije u životnoj sredini - nakon nuklearnih testova zbog njegovog raspada, razređenja sa okeanskom vodom i kretanja vazdušnih masa, smanjuje značaj opisanih proračuna, dok istovremeno raste značaj istraživanja lokalnih i regionalnih ^3H kontaminacija. Smanjenje granice detekcije u novoj generaciji tečnih scintilacionih brojača omogućilo je nastavak primene ^3H merenja u hidrologiji i nakon pada nivoa antropogenog ^3H . Usavršavanje metoda merenja i uzorkovanja omogućilo je da se istražuju pojedinačni hidrološki događaji - jake kiše, topljenje snega, poplave itd. (odstupanja ^3H nivoa od srednjih sezonskih vrednosti usled kretanja vlažnih vazdušnih masa) i kretanje vode u nezasićenoj (nenatopljenoj) zoni, što ima za cilj procenu kretanja vode i tranzitnog vremena u hidrološkim sistemima.

5 Merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi

Merenja nivoa ^{222}Rn u podzemnim vodama vrlo su česta zbog njegove generalne prisutnosti i relativno visoke specifične aktivnosti, jednostavne potrebne instrumentacije, kao i značaja u hidrogeološkim studijama i razmatranju radijacionih rizika po stanovništvo u okviru sprovođenja zaštite od zračenja. Zbog toga, radon u vodama mora biti određen pouzdanim i preciznim metodama, a kako se nalazi u obliku isparljivog gasa, pravilno uzorkovanje, transport i pažljiva priprema uzoraka imaju presudan uticaj na kvalitet i tačnost merenja. U narednom poglavlju opisana je metoda merenja radona u vodi, njena optimizacija i evaluacija, i ukratko je razmatran značaj takvih merenja u geologiji i hidrogeologiji, kao i procena godišnjih efektivnih doza primljenih usled konzumiranja merenih voda za piće.

5.1 Prisustvo radona ^{222}Rn u životnoj sredini

Epidemiološke studije su pokazale da se prisustvo radona ^{222}Rn u životnoj sredini smatra drugim najvažnijim uzročnikom malignih oboljenja pluća (prvi uzrok je dugotrajno izlaganje duvanskom dimu) [Mitev et al, 2012; Manzoor et al, 2008; Aleissa et al, 2013]. Zbog toga se velika pažnja posvećuje monitoringu ovog radionuklida u vazduhu (u zatvorenom prostoru), u pijaćoj i podzemnoj vodi, kao i u zemljištu. Što se tiče značaja monitoringa radona u vodi, pored sprovođenja mera zaštite od zračenja, merenja ^{222}Rn su popularna i u hidrologiji i okeanografiji - gde se izotop ^{222}Rn koristi kao ekološki obeležavač [Mitev et al, 2012]; dok u hidrogeologiji ^{222}Rn pruža informacije o poreklu podzemnih voda, kontaktu između vode i stena, poroznosti stena, dinamici podzemnih voda, fazama hidrološkog ciklusa [Todorović et al, 2015], a u novije vreme postaju popularna i geofizička istraživanja u kojima se praćenje koncentracije radona koristi u svrhu predviđanja zemljotresa [Miklavčić et al, 2008].

5.1.1 Poreklo i osobine izotopa ^{222}Rn

Radon je inertan isparljiv gas bez mirisa, boje i ukusa. Njegov najznačajniji nestabilni izotop ^{222}Rn je alfa emiter ($E_{\alpha 1} = 5,489 \text{ MeV}$, $I_{\alpha 1} = 99,9\%$; $E_{\alpha 2} = 4,986 \text{ MeV}$, $I_{\alpha 2} = 0,1\%$) sa periodom poluraspada 3,824 dana i nastaje alfa raspadom radijuma ^{226}Ra (slika 5.1) koji pripada radioaktivnom nizu ^{238}U . Radonovi kratkoživeći potomci: ^{218}Po ($T_{1/2} = 3,05 \text{ min}$), ^{214}Pb ($T_{1/2} = 28,6 \text{ min}$), ^{214}Bi ($T_{1/2} = 19,7 \text{ min}$) i ^{214}Po ($T_{1/2} = 164 \mu\text{s}$), imaju veliku moć jonizacije. Oni se grupišu u klastere malih dimenzija dijametra 0,5 nm, i često se pripajaju molekulima vode ili drugim molekulima u vazduhu do dimenzija od 0,5 – 5 nm. U zavisnosti od koncentracije jona u vazduhu i vlažnosti vazduha, nepripojeni radonovi potomci se delimično neutralizuju kroz rekombinaciju sa negativnim jonima ili se pripajaju česticama aerosola formirajući pripojene radonove potomke (dijametra reda veličine od 20 do 500 nm). Njihovom difuzijom kroz vazduh i stalnim međusobnim sudaranjem dolazi do njihovog spajanja i raspadanja ili taloženja na okolne površine (zidove i pod zatvorenih prostorija).

Glavni izvor radona u domaćinstvima je ^{226}Ra prisutan u zemljištu, građevinskom materijalu i vodi iz česme [Todorović et al, 2014]. S obzirom da je radon težak gas, ima tendenciju da difunduje iz građevinskog materijala i zemljišta na kom je sagrađen objekat kroz pukotine zidova i da se nagomilava i taloži u zatvorenim prostorima i podrumima kuća, gde može predstavljati opasnost po zdravlje ljudi. Na koncentraciju radona u zatvorenim

radona u vodi uopšteno je mali ($< 5\%$) u odnosu na prisustvo radona u vazduhu unutar kuća. Prečišćavanjem vode u gradskom vodovodnom sistemu radon biva uklonjen, tako da su njegove koncentracije aktivnosti u vodi koja stiže do domaćinstava vrlo male. Visokim dozama radona u vodi izložena su jedino domaćinstva koja imaju privatne bunare, posebno u području sa visokim koncentracijama radijuma u zemljištu. Upotreba ovakvih voda sa povišenom koncentracijom radona u domaćinstvu, bez prethodnog postupka uklanjanja radona aeracijom, povisiće i koncentraciju radona unutar kuća, pa samim tim, i dozu primljenu inhalacijom radona i njegovih potomaka.

Radon u vodu dospeva iz zemljišta i stena u kojima se raspadaju izotopi ^{226}Ra [Jowzaee, 2013], pa će podzemna voda koja se kreće kroz porozne stene bogate radijumom “pokupiti” izotope njegovog potomka, ^{222}Rn . Kada podzemna voda bogata radonom dospe na površinu (na izvorima, mineralnim vrelima, bunarima), koncentracija radona u vodi naglo će opasti u toku njenog kretanja i prečišćavanja. Međutim, ukoliko se ovakva voda koristi za piće ili umivanje direktno sa tačke izviranja, kao što je uobičajeno u naseljenim mestima, u njoj će i dalje biti prisutna visoka koncentracija radona, i vreme proteklo od sakupljanja do konzumiranja neće biti dovoljno da bi se sprečili potencijalni zdravstveni rizici vezani za kratkoživeće radonove potomke [Galan Lopez et al, 2004a]. Zbog toga je važno kontrolisati koncentraciju radona u vodama na izvorištima i javnim česmama kako bi se utvrdilo da li je ona sa radiološkog aspekta bezbedna za piće.

Procenjeno je da inhalacija ^{222}Rn i njegovih potomaka koji se nalazi rastvoren u povišenim koncentracijama u vodi za piće prilikom konzumacije vode, izaziva 89% kancera koji se pripisuju izloženosti povišenim koncentracijama radona [US Environmental Protection Agency, 1999]. Inhalacija radonovih potomaka može dovesti do njihove nehomogene depozicije na zidovima respiratornog trakta čoveka i ozračivanja bronhijalnog epitela, što povećava rizik raka pluća. Doza primljena inhalacijom radonovog gasa zavisi od dijametra udahnutih okolnih čestica aerosola kojima se uglavnom potomci pripoje i može varirati i za faktor ~ 2 u normalnim kućnim uslovima [National Research Council, 1999].

Preostalih 11% kancera uzrokovanih radonom izaziva ingestija vode sa povišenim sadržajem ^{222}Rn , pa je utvrđeno da direktno unošenje ^{222}Rn i njegovih potomaka prisutnih u pijaćoj vodi nosi ozbiljne rizike za razvoj kancera želuca, u nekim slučajevima i kancera debelog creva i jetre [US Environmental Protection Agency, 1999]. Domet α -čestica emitovanih iz ^{222}Rn i njegovih potomaka u tkivima je 40 - 70 μm , zavisno od njihovih energija.

U okviru kontrole izloženosti stanovništva prirodnim izvorima radijacije, koncentracija ^{222}Rn u pijaćim vodama je relevantan parametar sa aspekta dozimetrije, na osnovu koje se vrše procene doze pri inhalaciji i doze pri ingestiji [Manzoor et al, 2008]. Ovde će se razmotriti samo radijacioni rizik usled internog ozračivanja kada radon rastvoren u vodi dospe u organizam inhalacijom ili ingestijom. Efektivna doza E primljena pri ingestiji radona i njegovih potomaka odnosi se na želudačno tkivo i određuje se na godišnjem nivou [Somlai et al, 2007]:

$$E [\text{Sv}] = K C KM t, \quad (5.1)$$

gde su:

K – konverzioni faktor primljene doze pri ingestiji ^{222}Rn , iznosi $10^{-8} \text{ Sv Bq}^{-1}$ za odrasle, a $2 \cdot 10^{-8} \text{ Sv Bq}^{-1}$ za decu [UNSCEAR, 1993. REPORT];

C – koncentracija aktivnosti ^{222}Rn [Bq l^{-1}];

KM – faktor konzumacije vode, iznosi 2 [l dan^{-1}];

t – vreme trajanja konzumiranja vode, uzima se da je 365 [dan] [WHO, 2004].

Uzimajući za faktor ravnoteže radona i njegovih potomaka 0,4 (uzima se kao tipični odnos jezgara potomaka prema ^{222}Rn gasu), za faktor boravka u prostoru 7000 h god^{-1} , zatim

za dozni konverzioni faktor izloženosti radonu $9 \text{ nSv Bq}^{-1} \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, uz pretpostavku da je odnos koncentracije radona oslobođenog iz vode u vazduh i koncentracije radona u vodi jednak 10^{-4} , dobija se da godišnja efektivna doza koju primi plućno tkivo prilikom inhalacije radona prisutnog u vodi sa koncentracijom aktivnosti 1 Bq l^{-1} iznosi $2,5 \text{ } \mu\text{Sv god}^{-1}$ [Binesh et al, 2012; Pourhabib et al, 2011].

Kako je radon ^{222}Rn dominantan prirodni izvor radijacije, njegovom merenju i kontroli posvećena je posebna pažnja u literaturi, mada za Srbiju i zemlje Balkana i dalje ne postoji sistematizacija podataka o nivou izloženosti populacije radonu [Žunić et al, 2009].

5.2 Geološki i hidrogeološki aspekt analize sadržaja radona u vodi

Uzimajući da je prosečna koncentracija radona u Zemljinoj kori $1,5 \text{ ppm}$, masa Zemljine kore (do $\sim 40 \text{ m}$ dubine) $5,7 \cdot 10^{19} \text{ t}$, masa ukupnog urana $8,5 \cdot 10^{13} \text{ t}$, a odnos $\text{U}:\text{Rn} = 1:2,15 \cdot 10^{-12}$, dobija se da je ukupna masa radona u Zemljinoj kori 175 t . To je relativno mala masa koja ima veliki uticaj na Zemljinoj površini.

Površinske vode sadrže niske koncentracije aktivnosti radona zbog njegove isparljivosti, u proseku manje od 4 Bq l^{-1} , dok značajne koncentracije, sve do reda veličine 10^4 Bq l^{-1} mogu biti izmerene u podzemnim i bunarskim vodama [L'Annunziata, 2012]. Prosečna koncentracija ^{222}Rn u podzemnim vodama iznosi 20 Bq l^{-1} [WHO, 2008], a može varirati od $3\text{--}80000 \text{ Bq l}^{-1}$ [Appleton, 2005]. Sadržaj ^{226}Ra u podzemnim vodama je unutar intervala $0,74\text{--}5550 \text{ mBq l}^{-1}$ [Todorović et al, 2015]. Koncentracija radona u podzemnim vodama može znatno varirati čak i na malom području, jer se lokalne razlike mogu javiti u geologiji zemljišta, što ima značajan uticaj na distribuciju izmerenih ^{222}Rn koncentracija aktivnosti. Čest je slučaj da na malom području nije moguće uspostaviti konzistentnu vezu između izmerenih koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u podzemnim vodama i ^{226}Ra u podzemnim vodama ili stenovitom tlu [US Environmental Protection Agency, 1999].

Radon se relativno dobro rastvara u vodi, i u skladu sa kratkim vremenom poluraspada, može migrirati sa podzemnom vodom duž pukotina i raseda, u zavisnosti od brzine toka fluida [Appleton, 2005]. Na migraciju radona iz podzemnih voda do površine zemlje utiču prisustvo ^{226}Ra i ^{238}U , litološke karakteristike područja, pukotine, rasedi i putanja cirkulisanja podzemne vode, hidrogeološka svojstva stena (poroznost, permeabilnost), prisustvo CO_2 ili drugih rastvorenih gasova, temperatura i pritisak. Takođe, primećeno je da su više koncentracije radona u vodama za vreme proleća, jer veći priliv vode rastvara radon iz veće mase stena uz brži transport radona [Todorović et al, 2015].

Geološke karakteristike su najbitniji faktor koji utiče na izvore i distribuciju radona u zemljištu, stenama i vodama. Različite geološke formacije imaju različitu distribuciju radionuklida zbog promenljivih procesa taloženja u sedimentnim stenama ili procesa formiranja magmatskih i metamorfnih stena [Senior, 1998]. Otpuštanje radona iz stena i zemljišta dominantno zavisi od vrste minerala u kojima su prisutni radijum i uranijum [Appleton, 2005]. Koeficijenti emanacije radona (frakcija od ukupne količine radona generisane raspadom radijuma koja se oslobađa iz zemljišta i dospeva u pore medija) variraju od $5\text{--}70\%$: za zemljište je srednja vrednost 40% , za stene 5% , za granit $6\text{--}33\%$, granodiorit $17\text{--}40\%$, gnajs $1\text{--}14\%$. Koeficijenti emanacije radona nekih minerala su: $0,29\text{--}4,17\%$ za monacit; $0,46\text{--}1,04\%$ za cirkon; $0,3\text{--}0,76\%$ za uranit; $1,34\text{--}22,5\%$ za torit; $16,8\text{--}22,9\%$ za cerit [Todorović et al, 2015]. Radon je obično prisutan u povišenim koncentracijama u

podzemnim vodama koje su u kontaktu sa granitnim stenama, gnajksom, škriljcima, glincima, pa često i peščarama, krečnjakom ili laporcima.

Najviše koncentracije ^{226}Ra su izmerene u škriljcima, vulkanskim i fosfatnim stenama, zatim u granitu, glini, peščarama, i na kraju, u krečnjacima i drugim karbonatnim stenama. Uranijum se najčešće nalazi u magmatskim stenama, zatim u fosfatnim i ponekad u karbonatnim stenama. Najviše koncentracije radona uglavnom su izmerene na području granitnih stena i škriljaca sa visokim sadržajem uranijuma.

Radioaktivnost magmatskih stena raste sa udelom SiO_2 u steni. U ultrabazičnim (peridotit) i bazičnim (gabro) stenama su prisutne niske koncentracije radionuklida, u neutralnim (diorit) su izmerene nešto više koncentracije, dok su najradioaktivnije kisele magmatske stene (granit). Na koncentraciju radionuklida utiču hidrotermalni, pneumatolitski i drugi post-magmatski procesi koji dovode do sekundarnih izmena stena, i zbog toga su često u okolini tektonske zone, u geohemijskim barijerama, prisutne visoke koncentracije radioaktivnih elemenata [Todorović et al, 2015]. Primećeno je da su visoke koncentracije radona prisutne u vodama upravo u okolini tektonskih zona, usled migracije radona kroz pukotine i prelome u zemlji.

Međutim, iako je ^{222}Rn potomak ^{226}Ra i ^{238}U , analizirani uzorci termalnih i mineralnih voda u Srbiji često pokazuju visoke sadržaje ^{222}Rn , ali ne i visoke koncentracije ^{226}Ra i ^{238}U i obrnuto, pa se čini da se korelacija između njihovih koncentracija ne može uspostaviti [Todorović et al, 2015]. Jedan od razloga je i taj što su granice rastvorljivosti U i Ra u većini podzemnih voda mnogo niže u odnosu na radon. Niske koncentracije radijuma mogu dovesti do visokih koncentracija radona ukoliko je radijum adsorbovan na površini mineralnih zrna. Primera radi, vode u kojima je izmerena visoka koncentracija Rn u Srbiji su po sadržaju anjona dominantno HCO_3 , a po sadržaju katjona variraju od Na do Na-Ca, do Ca-Na ili Ca-Mg. Između većine rastvorenih jona u vodi i prisutne koncentracije Rn ne može se uspostaviti korelacija.

U Srbiji je najveća koncentracija aktivnosti ^{222}Rn izmerena na izvoru Cerska Slatina, koja se kreće u intervalu 350 - 3600 Bq l^{-1} , a sadržaj ^{226}Ra je konstantan i iznosi $\sim 0,7 \text{ Bq l}^{-1}$, a sadržaj ^{238}U je nizak [Protić i Antonović, 1988]. Ovaj izvor nalazi se na granitoidima planine Cer, u kontaktu sa obližnjim terciarnim klastitima (peščarima i konglomeratima) brda Iverak. Drugi značajan izvor u Srbiji je Hajdučica na planini Bukulja (granit), na kojoj su registrovane zone mineralizacije urana i dva nalazišta uranovih rudnih tela, u kom su koncentracije aktivnosti ^{222}Rn između 1000 - 1445 Bq l^{-1} [Protić, 1993]. U Srbiji je otkriveno i više termalnih izvora koji su bogati radonom, o kojima će biti reči u narednom odeljku.

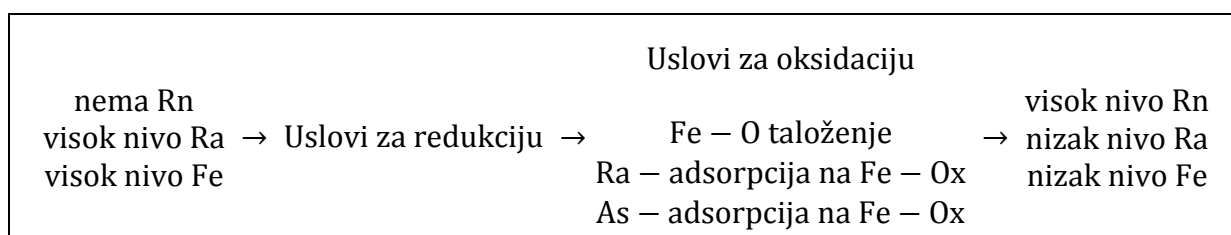
Može se zaključiti da je prisustvo ^{222}Rn u podzemnoj vodi značajan indikator njenog porekla sa hidrogeološkog aspekta, jer vode sa visokim koncentracijama ^{222}Rn obično imaju visoku temperaturu, visoku mineralizaciju, ili povećanu koncentraciju CO_2 u odnosu na podzemne vode u okolini. Dalje, monitoring ^{222}Rn u podzemnim vodama se sprovodi i tokom istraživanja rudnika i mineralnih nalazišta ruda, jer povećanje koncentracije ^{222}Rn može biti indikator zemljotresa (u podzemnoj vodi će naglo porasti sadržaj ^{222}Rn ukoliko dođe do otvaranja većih pukotina u stenama kao posledica povećanja pritiska) [Todorović et al, 2015].

5.2.1 Radon u termalnim banjama

Najviše koncentracije radona mogu se uglavnom naći u termalnim vodama, iako rastvorljivost radona na 20 °C iznosi $0,225 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, i blago opada sa temperaturom [Galan

Lopez et al, 2004a]. Paradoksalno je to da se voda u banjama sa povišenom koncentracijom radona ponekad koristi u terapijske svrhe, namernim izlaganjem ljudi prirodnoj radijaciji (u balneologiji), s obzirom da stohastički efekti povremenog izlaganja ljudi niskim dozama još nisu sasvim razjašnjeni. Ispostavlja se da epidemiološke ekstrapolacije linearne veze visokih doza i indukovanih kancerogenih oboljenja sve do niskih doza nisu adekvatne, pa dosadašnja istraživanja pokazuju da niske doze zračenja mogu pozitivno i stimulatивно delovati na mehanizme DNK reparacije i detoksikacije, imuni sistem organizma i njegov odgovor na razvoj kancerogenih ćelija itd. Pomenuti efekti uočeni su i u radonskim banjama kojih ima dosta u Evropi (Nemačkoj, Austriji, Češkoj, Mađarskoj, Rumuniji, Sloveniji itd), dok su u Srbiji poznate radonske banje: Sokobanja, Banja Badanja, Niška banja.

Najistraženije vrelo s aspekta prirodne radijacije, tj. koncentracije radona u vodama je Niška banja, pa će ovde biti ukratko opisana njena geologija i hidrogeologija. Visoki sadržaj ^{222}Rn je izmeren u Niškoj Banji, pogotovo na izvoru "Školska česma", 648 Bq l^{-1} [Nikolov et al, 2012]. Ovo područje karakteriše kompleksna geologija i tektonika. Oko termalne vode se formira travertin (bigar), kao posledica gubljenja CO_2 iz rastvora Ca-bikarbonata. Debljina sloja je 25 m, a sadržaj radijuma je $470 (40) \text{ Bq kg}^{-1}$ [Nikolov et al, 2012]. U litološkom smislu vrelo je locirano u neogenskom basenu debljine $\sim 500 \text{ m}$. Ispod ovih sedimenata se nalaze mezozojski krečnjaci, dolomiti, dolomitični krečnjaci i klastični karbonatni sedimenti. Permski i karbonatni peščari, konglomerati, alevroliti i škriljci su rasprostranjeni na širem području Niške Banje [Nikolov et al, 2012], kao i devonski škriljci, konglomerati, alevroliti, peščari i krečnjačke stene. Po hemijskom sastavu termalne vode Niške Banje su malo mineralizovane, $\text{HCO}_3\text{-Ca}$, elektroprovodljivost je u rasponu od 540 do 571 mS cm^{-1} . U istraženom području postoje brojni rasedi i pukotine, najvažniji za cirkulaciju podzemnih voda. Postoji mešanje hladnih i termalnih voda. Najviša temperatura zabeležena je na izvoru "Glavno Vrelo" ($39,6 \text{ }^\circ\text{C}$), a najniža na izvoru "Školska česma" ($21 \text{ }^\circ\text{C}$). Koncentracija radonovog gasa u vazduhu je izmerena u intervalu $63,7 - 1300 \text{ kBq m}^{-3}$ [Žunić et al, 2006]. Procenjena godišnja efektivna doza premašuje 50 mSv , a regionalna srednja doza za stanovništvo u Niškoj Banji iznosi 30 mSv [Žunić et al, 2007].



Slika 5.2. Konceptualni model nastanka visoke koncentracije radona u podzemnim vodama [Surbeck, 2005; Todorović et al, 2015]

Jedan od modela formiranja izvora ^{222}Rn u podzemnim vodama je prikazan na slici 5.2. Usled mešanja anoksične termalne vode sa hladnom vodom bogatom kiseonikom, dolazi do taloženja gvožđe-hidroksida, a samim tim i izdvajanja ^{226}Ra iz termalne vode, što je efikasan način formiranja izvora ^{222}Rn . Primer ovakvog procesa je potvrđen u Ribarskoj Banji: sadržaj ^{222}Rn u vodi iz dubokih bušotina (dubine bušotina 852 m i 1543 m) je $42 - 54 \text{ Bq l}^{-1}$, dok u vodi zahvaćenoj iz rasedne zone u kristalastim škriljcima (dubina bušotine 163 m), u kojoj se termalna voda meša sa plitkom hladnom vodom, iznosi 104 Bq l^{-1} [Petrović Pantić, 2014].

5.3 Metode merenja radona u vodi

Razvijeno je više direktnih i indirektnih metoda merenja radona u vodi: u jonizacionim komorama, u čvrstim i tečnim scintilacionim brojačima, i u γ -brojačima. Prednost LSC tehnike je što omogućuje analizu velikog broja uzoraka u relativno kratkom vremenu i što tečni scintilacioni brojač registruje ^{222}Rn impulse zahvaljujući PSA diskriminatoru alfa/beta impulsa [Jowzaee, 2013; Mitev et al, 2012]. Najniža detektabilna aktivnost je $< 1 \text{ Bq l}^{-1}$ za 20 - 60 min merenja kod direktnih LSC metoda, a dosta niži uz upotrebu α/β diskriminatora, 0,04-0,2 Bq l^{-1} [L'Annunziata, 2012]. LSC metode, međutim, imaju slabu energetska rezoluciju [Gomez Escobar et al, 1996].

Postoje dve LSC tehnike za merenje radona u vodi, prema jednoj se 10 ml uzorka vode ubrizga špricom u 10 ml scintilacionog koktela nemešljivog sa vodom, tako da se u vialu izdvajaju dve faze, a mućkanje uzorka u trajanju od minimum 1 min pomaže ekstrakciju radona iz vode u organsku fazu, pri čemu radijum ostaje u vodenoj fazi [Jowzaee, 2013]. Prema drugoj tehnici, 10 ml uzorka vode se pipetira u vialu i meša sa 10 ili 12 ml scintilacionog koktela tako da se dobija homogena smeša [Salonen, 2010]. Poređenje dve metode dovelo je do sledećih zaključaka [Salonen, 2010]: utvrđeno je da se u homogenim uzorcima postiže za nekoliko procenata veća efikasnost detekcije u odnosu na dvofazne uzorke (u kojima se uspostavlja neka distribucija ^{222}Rn u vodenoj i organskoj fazi i u preostalom vazduhu u vialu; koeficijenti podele ^{222}Rn voda:koktel:vazduh=1:48:4). U homogenim uzorcima je veći i nivo pozadinskog zračenja, i nešto viša granica detekcije (zato što su radijum i svi prisutni radionuklidi zajedno sa radonom u homogenoj smeši vode i scintilacionog koktela) u odnosu na dvofazne uzorke (u njima radijum i ostali radionuklidi ostaju u vodenoj fazi). Homogeni uzorci su stabilni tokom vremena (danima nakon pripreme). Međutim, dvofazni uzorci pokazuju da nisu stabilni nakon pripreme i da se efikasnost detekcije smanjuje do 5 % već od 2. dana nakon pripreme (efikasnost se menja ako se uzorci naknadno mućkaju) - ovo su posledice ekstrakcije ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po u različitim koncentracijama u organsku fazu pri svakom narednom mućkanju ili migracije ^{214}Bi i ^{214}Pb iz koktela u vodenu fazu, a njihova stabilnost zavisi i od tipa koktela, viala, temperature itd.

U narednom odeljku predstavljena je LSC metoda koja se zasniva na detekciji alfa čestica emitovanih raspadom radona iz homogenog uzorka u scintilacionom koktelu tečnim scintilacionim brojačem. LSC metoda je optimizovana i prilagođena merenjima na Quantulus-1220TM. U radu su predstavljeni i rezultati direktnog merenja sadržaja radona u vodi alfa spektrometrom RAD7. Merenja uzoraka RAD7 detektorom poslužila su kao referentna merenja sa kojima je uspostavljena korelacija dobijenih rezultata LSC tehnikom.

5.3.1 LSC metoda

Metoda za analizu sadržaja radona u pijaćim, površinskim i podzemnim vodama preporučena je od strane U.S Environmental Protection Agency [EPA Method 913.0, 1991]. U njoj se podrazumeva priprema dvofaznih uzoraka. Kako je potvrđeno da metod homogenih uzoraka ima izvesne prednosti [Salonen, 2010], ova metoda je prilagođena i optimizovana tako da se pripremaju homogeni uzorci. Opisana LSC tehnika je brza, jednostavna i jeftina, a mogućnost diskriminacije alfa/beta impulsa u tečnom scintilacionom brojaču Quantulus-1220TM osigurava pouzdana i tačna merenja. Generalni problem koji se javlja pri merenju radona u vodi – velike greške u rezultatima mogu nastati ukoliko je radon emanirao iz vode

prilikom nepravilnog i nepažljivog uzorkovanja, pa bi se u tom slučaju izmerile manje koncentracije aktivnosti od realnih.

Uzorkovanje i laboratorijska priprema. Kao što je rečeno, tehnika uzorkovanja u najvećoj meri može dovesti do pogrešnih rezultata, pa je stoga pravilno uzorkovanje ključan faktor od kog zavisi relevantnost rezultata. Uzorke treba prikupljati u staklenim flašama sa teflonskim čepovima koji ne dozvoljavaju difuziju radona tokom transporta do laboratorije. Radi pouzdanosti i tačnosti rezultata merenja, posebnu pažnju treba obratiti da uzorak vode do vrha ispuni bocu tako da ne bude nimalo vazduha u njoj, kako bi se izbegla emanacija radona iz vode u gasovitu fazu. Dakle, uzorak vode ne sme biti u kontaktu sa vazduhom [Todorović et al, 2012b]. Zbog toga je poželjno boce puniti pod što jačim mlazom vode, pod kojim ih treba i zatvoriti kad dođe do preliivanja boce vodom. Vreme uzorkovanja je bitno zabeležiti, jer ono predstavlja inicijalno vreme raspada radona, na osnovu kog će se u rezultatima izvršiti korekcija na raspad u izrazima (5.3)-(5.5). Analiza uzoraka bi trebala da počne najkasnije tri dana nakon prijema uzorka u laboratoriju.

Tokom pripreme uzoraka nije preporučena upotreba špriceva i pipeta sa uskim nastavkom jer bi se u tom slučaju izazvalo turbolentno kretanje, proizveo bi se vakuum i redukovao pritisak pri odmeravanju uzorka pa bi se radon desorbovao iz vode [Salonen, 1993b; EPA Method 913.0, 1991]. Gubici radona će biti manji ukoliko se koriste pipete sa širim nastavcima u kojima se uspostavlja laminaran tok uzorka vode. Priprema homogenog uzorka podrazumeva odmeravanje 10 ml uzorka vode u staklenim vialima zapremine 20 ml i mešanje sa 10 ml scintilacionog koktela koji se u potpunosti meša sa vodom. Istraživanja su pokazala da za nekoliko sekundi, koliko je boca sa uzorkom otvorena i u kontaktu sa vazduhom pri pipetiranju u vialu, neće dovesti do značajne emanacije radona iz vode [Kitto, 1994]. Zbog daleko većeg afiniteta prema organskoj fazi u odnosu na vodu, radon će difundovati iz uzoraka voda u scintilacioni koktel za koji će se vezati. Na toj činjenici se zasniva pouzdanost i relevantnost metode. Eksperimenti su pokazali da su na ovaj način pripremani uzorci stabilni tokom vremena i da zbog upotrebe staklenih viala nema emanacije radona iz uzorka [Salonen, 1993b].

Eksperimenti objavljeni u radu [Kitto, 1994] pokazali su da kod pripreme dvofaznih uzoraka inicijalno mućkanje uzoraka odmah nakon mešanja sa koktelom podstiče transfer radona u organsku fazu i dostizanje ravnotežnog stanja u vialu (stanje hemijske i radioaktivne ravnoteže se postiže u roku od 5 h), i da je vreme mućkanja (3 - 40 s) inverzno proporcionalno vremenu dostizanja ravnoteže, dok se u uzorcima koji nisu uopšte bili mućkani ravnoteža dostizala nakon 25 h. Takođe, u pomenutom radu je zaključeno da svako naredno mućkanje uzoraka remeti uspostavljenu ravnotežu (radon i njegovi potomci se vraćaju u vodenu fazu pa se u principu, mere sa nešto redukovanom efikasnošću) koja se dostiže nakon 2h ponovo. Noviji eksperimenti u kojima se pripremaju homogeni uzorci su utvrdili da mućkanje viala nakon dodavanja koktela uzorku ne ubrzava difuziju radona u organsku fazu koktela mešljivog sa vodom [Gomez Escobar et al, 1996]. S obzirom da na difuziju radona utiču temperatura i pritisak, pripremljeni uzorci moraju pre merenja stajati par sati u laboratoriji radi postizanja ravnoteže u uzorku u laboratorijskim uslovima (na temperaturi 20 °C). Nakon nekoliko sati stajanja u mraku, u uzorku je dostignuta ravnoteža radona i njegovih kratkoživećih potomaka, hemiluminescentne i fotoluminescentne reakcije su eliminisane i uzorak je spreman za merenje u tečnom scintilacionom brojaču. Preporučuju se merenja u trajanju od najmanje 50 minuta.

Glavni nedostatak metode pripremanja homogenih uzoraka je što može doći do interferencije sa drugim radionuklidima (prvenstveno radijumom - ovaj problem ne postoji u metodi sa dvofaznim uzorcima jer radijum ostaje u vodi, a samo radon difunduje u organsku fazu). Iako u podzemnim vodama postoje i drugi radionuklidi, njihova koncentracija je 2 - 3

reda veličine niža od koncentracije radona, tako da se može smatrati da nema njihove interferencije u generisanim spektrima [Salonen, 1993b]. Međutim, u površinskim vodama je koncentracija radona relativno mala, pa može sadržati približnu koncentraciju radijuma ili eventualno, urana. U tom slučaju potrebno je kao *background* uzeti upravo uzorak vode za merenje, iz koje je radon eliminisan npr. aeracijom vode azotom. Tako tretiran uzorak će sadržati sve radionuklide osim radona, i izmereni odbroj će se smatrati *background*-om.

Kalibracija sistema. Primenjen je *Radium Solution Method* [EPA Method 913.0, 1991] za kalibraciju sistema. U svrhu određivanja efikasnosti detekcije sistema, prema pomenutom metodu, potrebno je izmeriti kalibracione standarde sa poznatom aktivnošću radona. Koristi se rastvor standarda radijuma ^{226}Ra (*Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation*, pripremljen u rastvoru $1\text{ g BaCl}_2\text{ l}^{-1} + 10\text{ g HCl l}^{-1}$, specifične aktivnosti $39,67\text{ (20) Bq ml}^{-1}$ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%) koji nakon pripreme stoji 30 dana radi postizanja radioaktivne ravnoteže ^{226}Ra i ^{222}Rn .

Priprema kalibracionog standarda ($100\text{ ml }^{226}\text{Ra}$ rastvora) približne koncentracije aktivnosti $\sim 1300\text{ Bq l}^{-1}$ je sledeća: u sudu zapremine 100 ml odmeri se 20 ml destilovane vode, $0,5\text{ ml}$ koncentrovane HNO_3 , i njihova inicijalna masa se izmeri na analitičkoj vagi. Zatim se potrebna masa standardnog kalibracionog izvora radijuma ispipetira u sud postavljen na analitičkoj vagi. Dobijeni radioaktivni rastvor se dopuni destilovanom vodom do zapremine 100 ml i koristi za dalju pripremu tri kalibraciona uzorka u kojima je pomešano 10 ml pripremljenog radioaktivnog rastvora sa 10 ml scintilacionog koktela u staklenim vialima. Merenja se sprovode u više ciklusa u trajanju od po 50 minuta , 30 dana nakon pripreme, kada ^{226}Ra i ^{222}Rn uđu u radioaktivnu ravnotežu. Neposredno pre merenja, ostavljaju se 3 sata u mraku radi eliminacije eventualnih fotoluminescentnih reakcija.

Tri *background* uzorka pripremaju se odmeravanjem 10 ml destilovane vode i 10 ml scintilacionog koktela u staklenim vialima i mere se i u svrhu kalibracije sistema i kasnije, u svakom setu uzoraka voda u kojima se određuje sadržaj radona.

Računi koji se sprovode u okviru metode su sledeći:

1. Kalibracioni faktor, $CF\text{ [min}^{-1}\text{ Bq}^{-1}]$, koji zapravo predstavlja efikasnost detekcije ^{226}Ra , odnosno ^{222}Rn ¹⁵, računa se prema izrazu:

$$CF = \frac{S - B}{C \cdot V}, \quad (5.2)$$

gde su:

$S\text{ [min}^{-1}]$ – odbroj radijumovog standarda;

$B\text{ [min}^{-1}]$ – odbroj *background*-a;

$C\text{ [Bq l}^{-1}]$ – koncentracija aktivnosti kalibracionog ^{226}Ra standarda u ravnoteži sa ^{222}Rn ;

$V\text{ [l]}$ – zapremina merenog standarda.

¹⁵ Kalibracija može da posluži merenju oba radionuklida u vodi. Ukoliko se uzorak odmah po uzorkovanju pripremi i izmeri na LS brojaču, na osnovu odbroja i CF faktora dobiće se koncentracija aktivnosti ^{222}Rn (smatra se da ^{226}Ra uglavnom ima 2-3 reda veličine niže koncentracije od ^{222}Rn , tako da nema ozbiljnije interferencije u generisanom spektru). Ako bi pripremljeni uzorak bio ostavljen da stoji ~ 30 -tak dana, ^{222}Rn bi ušao u ravnotežu sa ^{226}Ra i dobijena izmerena koncentracija bi zapravo bila koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorku. Ukoliko je koncentracija $^{226}\text{Ra} < MDA$, preporučeno je uzorak prekoncentrisati uparavanjem i povećati vreme merenja [Jowzaee, 2013; Gomez Escobar et al, 1996].

2. Koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u uzorcima voda, kao i njena 2σ merna nesigurnost (podrazumeva 95% nivo poverenja) dobijaju se na osnovu izraza:

$$A(^{222}\text{Rn}) [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{G - B}{CF \cdot D \cdot V}, \quad (5.3)$$

$$2\sigma [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{2 \left(\frac{G}{T_G} + \frac{B}{T_B} \right)^{1/2}}{CF \cdot D \cdot V}, \quad (5.4)$$

gde su:

G [min^{-1}] – ukupan odbroj uzorka;

$D = \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right)$ – faktor korekcije na raspad ^{222}Rn računat za vreme t ;

t – vreme proteklo od uzorkovanja do sredine perioda merenja uzorka u brojaču;

$T_{1/2}(^{222}\text{Rn}) = 3,824$ dana;

V [l] – zapremina uzorka;

T_B [min] – vreme merenja *background*-a;

T_G [min] – vreme merenja uzorka.

3. Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) [Bq l^{-1}] određuje se prema izrazu:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{B \cdot T_B}}{CF \cdot D \cdot V \cdot T_B}. \quad (5.5)$$

5.3.2 Alfa spektrometar RAD7

U narednom tekstu će ukratko biti objašnjen princip rada RAD7 (proizvođača *DurrIDGE Company*), alfa spektrometra kojim su sprovedena merenja koncentracije radona u vodi radi interkomparacije rezultata sa primenjenom LSC tehnikom.

Osnova ovog uređaja je poluprovodnički materijal (silicijum) u kojem se energija upadnog α -zračenja direktno konvertuje u električni signal, i koji elektronski razdvaja energije svake emitovane α -čestice. RAD7 dakle, egzaktno može odrediti od kog izotopa (^{218}Po , ^{214}Po) potiče detektovana α -čestica, razdvojiti stari od novog radona, radon od torona, signal od šuma. Naročito je koristan u brzim ocenama koncentracije radona u uzorku vode, jer posmatra samo pik koji potiče od izuzetno kratkoživećeg potomka (^{218}Po , $T_{1/2} = 3$ min), a ignoriše potomke sa relativno dugim periodom poluraspada koji zaostaju od prethodnih merenja (^{214}Po , $T_{1/2} = 27$ min). Uređaj sadrži polusferu zapremine 0,7 l iznutra obloženu nekim električnim provodnikom, u čijem centru se nalazi jonski implantiran ravan silicijumski α -detektor. Unutar zapremine ćelije se stvara električno polje visokim naponom (2000 - 2500 V) između unutrašnjeg provodnika i detektora, koje usmerava pozitivno naelektrisane čestice ka površini detektora.

Kada je u pitanju merenje koncentracije radona u vodi, koristi se sistem upumpavanja vazduha u uzorak vode kako bi radon bio istisnut i preveden u komoru za merenje (aparatura je prikazana na slici 5.3). U takvom zatvorenom kružnom sistemu su zapremina vazduha i vode konstantni i nezavisni od brzine protoka. Vazduh cirkuliše u ciklusima kroz vodu i kontinualno ekstrahuje radon iz vode. Efikasnost ekstrakcije radona iz vode u vazduh koji cirkuliše do

merne komore blago zavisi od temperature ali je uvek >90%. Ovaj sistem dostiže ravnotežu za 5 min, posle kojih više nema radona koji bi se mogao izdvojiti iz vode. Kroz unutrašnju mernu komoru se sprovodi suv vazduh automatskom pumpom. Kada se jezgra ^{222}Rn koja se nalaze u vazduhu unutar merne komore raspada na ^{218}Po , električno polje ih ubrzava ka detektoru na čijoj površini se talože. ^{218}Po emituje α -čestice koje sa verovatnoćom od 50% ulaze u aktivnu zapreminu detektora i proizvode električni signal čiji je intenzitet proporcionalan njihovoj energiji. Naknadno se ^{218}Po raspada i β -raspadom, ili α -raspadom (na drugoj energiji α -čestice) koji se neće detektovati. Takođe se neće detektovati ni α -čestice energije 5,49 MeV nastale raspadom ^{222}Rn jer nastaju u vazduhu a ne na površini detektora. Atom radona je hemijski inertan i električno neutralan i neće biti usmeravan na površinu detektora.

Po završenom ciklusu merenja dobija se štampani izveštaj srednje koncentracije aktivnosti radona¹⁶ i njene standardne devijacije za dati period merenja, ukupan odbroj, zatim odbroj po energetskim prozorima i njihov procentualni udeo u ukupnom odbroju, kao histogrami srednjih koncentracija po zadatim ciklusima, i kumulativni alfa spektar. Takođe su ištampani merni parametri: temperatura i vlažnost unutar merne komore, datum i vreme završetka merenja, i stanje napunjenosti baterije. Ukoliko merenje uzorka nije obavljeno u roku od par sati nakon uzorkovanja, potrebno je dobijeni rezultat korigovati na raspad radona.



Slika 5.3. Merenje aktivnosti radona u uzorku vode RAD7 alfa spektrometrom (PMF, UNS)

Faktori koji utiču na preciznost i tačnost dobijenih rezultata pomoću RAD7 detektora su: tehnika uzorkovanja, koncentracija i zapremina uzorka, vreme merenja, temperatura, relativna vlažnost i nivo pozadinskog zračenja [RAD7 RAD H₂O, 2012].

S obzirom da je nepravilno uzorkovanje najčešći i najbitniji uzrok dobijenih nerealnih rezultata, treba ga vršiti prema preporukama proizvođača [RAD7 RAD H₂O, 2012] na sledeći način: staklena boca postavi se ispod mlaza vode i kada se napuni, pusti se da se preliva kako

¹⁶ U srednju vrednost koncentracije je uzeta u obzir kalibracija RAD7, zapremina uzorka i ukupna zapremina zatvorenog vazdušnog sistema.

voda u boci ne bi došla u kontakt s vazduhom. Bocu treba pod mlazom i zatvoriti tako da u boci ne ostane vazduh. Koriste se boce zapremine 250 ml za one uzorke u kojima se ne očekuje koncentracija aktivnosti veća od 100 Bq l^{-1} (efikasnost ekstrakcije je 94%), u suprotnom treba uzorkovati u zapremini boce od 40 ml (efikasnost ekstrakcije je 99%). Kod voda iz slavine, uzorkovanje treba započeti 10 min nakon otvaranja slavine, kako bi se sakupila sveža voda.

Relativna vlažnost najviše utiče na mernu nesigurnost dobijenih rezultata, jer redukuje efikasnost sakupljanja izotopa ^{218}Po , potomaka ^{222}Rn , koji nastaju u komori za merenje. Zbog toga, RAD7 detektor treba da se produva tako da tokom 30 min narednog merenja relativna vlažnost ne prelazi 10%.

Na pozadinske efekte u detektoru RAD H₂O najviše utiču odbroji radonovih potomaka i tragovi radona zadržani od prethodnih merenja, naročito ukoliko je prethodno bio meren uzorak sa visokom aktivnošću radona. *Background* uzorak je destilovana voda ostavljena da stoji zatvorena više od 4 nedelje i koji je potom meren nekoliko puta u istom protokolu (održavajući relativnu vlažnost < 8%). *Background* iznosi $0,1 \text{ min}^{-1}$, minimalna detektibilna aktivnost za 20 minuta merenja je $0,37 \text{ Bq l}^{-1}$, koju je moguće postići jedino ukoliko se sav zaostali radon eliminiše iz sistema (odnosi se na merenje 250 ml uzorka vode) [RAD7 RAD H₂O, 2012].

5.4 Rezultati i diskusija

U narednom tekstu predstavljeni su eksperimenti urađeni u svrhu optimizacije i modifikacije EPA metode, i prikazana je njena primena na uzorcima voda sa javnih česmi u Novom Sadu i Fruškoj Gori. Konačno, izvršena je evaluacija metode interkomparacijom sa rezultatima dobijenim RAD7 spektrometrom.

5.4.1 Optimizacija metode

Izbor scintilacionog koktela. PerkinElmer preporučuje Opti-Fluor O i High Efficiency Mineral Oil Scintillator kao najpogodnije scintilatore za merenje radona u vodi [PerkinElmer Scintillation Cocktails & Consumables], s obzirom da su lipofilni i vezaće radonski gas u organskom rastvaraču. Ovi scintilatori bi, međutim, formirali dve faze u uzorku jer su nemešljivi sa vodom i ne pogoduju metodi pripreme homogenog uzorka koja je izabrana za rad. U našoj laboratoriji su u momentu optimizacije EPA metode bili dostupni scintilacioni kokteli opšte namene, OptiPhase HiSafe 2 i OptiPhase HiSafe 3, pa su kalibracioni standardi radijuma bili pripremljeni sa oba scintilatora. Oni su dobar izbor jer obezbeđuju odličnu α/β separaciju s obzirom da imaju za osnovu DIN rastvarač, pa se često koriste prilikom merenja radona u vodi [Salonen, 1993b; Aleissa et al, 2012; Jowzaee, 2013]. Međutim, pokazalo se da u viali u kojima je bio OptiPhase HiSafe 2 nakon mućkanja nisu transparentni, a da se nakon stajanja izdvajaju dve faze. S druge strane, viali u kojima je radijumov standard bio pomešan sa OptiPhase HiSafe 3 su bili transparentni i homogeni, tako da je odlučeno da kalibracija, kao i sve kasnije analize uzoraka budu vršene samo sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom.

Izbor viala. Za merenje radona u vodi preporučuju se stakleni viali i to sa niskim sadržajem ^{40}K radi što nižeg *background*-a [Salonen, 2010]. Plastični viali se izbegavaju kako ne bi došlo do gubitaka radona adsorbovanjem na polietilenskim površinama [L'Annunziata, 2012]. U ovim eksperimentima korišćeni su standardni stakleni viali zapremine 20 ml sa čepovima sa

teflonskom ili aluminijumskom podlogom, za koje je utvrđeno da sprečavaju emanaciju radona [Kitto, 1994]. Srednji dobijeni odbroj pozadinskog zračenja u standardnim staklenim vialima iznosi $0,326 \text{ min}^{-1}$.

WinQ merna konfiguracija. Pogodna konfiguracija sistema za merenje radona je *WinQ default* konfiguracija za snimanje i diskriminaciju alfa/beta spektara (tabela 3.1), tako da će čist alfa spektar (SP12) sadržati odbroje koji potiču od raspada radona. PSA nivo postavljen je na 68¹⁷, jer je utvrđeno da je to optimalna vrednost za diskriminaciju alfa/beta impulsa u scintilacionom koktelu OptiPhase HiSafe 3 (tabela 3.5), koji je korišten za pripremu uzoraka.

Ovde je potrebno pomenuti jedan nedostatak metode detekcije radona savremenim LS brojačima, u ovom slučaju Quantulus-om, zbog rada zaštitnog detektora. Naime, efikasnost detekcije radona (odnosno alfa odbroja) će biti manja od uobičajenih $\sim 100\%$ ukoliko je zaštitni aktivni detektor uključen pri merenju ^{222}Rn i njegovih potomaka u ravnoteži. Oko 14% odbroja koji potiču od ^{214}Po neće biti detektovano, odnosno biće odbačeno kao *background* zbog skoro simultanih impulsa koji stižu od α -raspada ^{214}Po i β -raspada ^{214}Bi (koji emituje visokoenergetske γ -zrake). Takođe je procenjeno da zaštitni detektor eliminiše 19% ^{214}Bi odbroja zbog njegovih simultanih γ -impulsa sa α -impulsima iz ^{214}Po [Salonen, 2010]. To znači da neće svi α -impulsi biti detektovani sa istom efikasnošću, pa ni kalibracija neće biti sasvim precizna. Pokazano je da se merenja radona iz navedenog razloga vrše sa efikasnošću manjom za 8% [Salonen and Hukkanen, 1997].

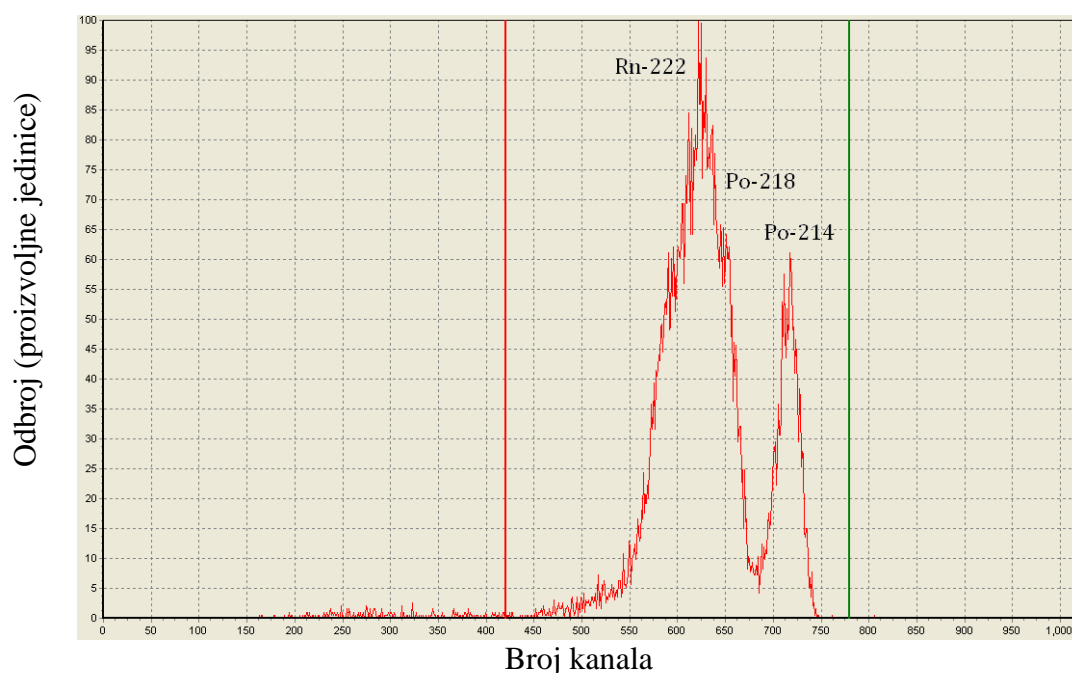
Selekcija optimalnog prozora merenja. Selekcija optimalnog prozora 5-tominutnim prikupljanjem spektra kalibracionog radijumovog uzorka predstavljena je na slici 5.4. Merni prozor formira se ekstenzijom kanala za 10% sa obe strane regiona u kom se vidi pik alfa aktivnosti, uz zahtev da pri kalibraciji sistema dobijeni kalibracioni faktor ne bude manji od $160 \text{ min}^{-1} \text{ Bq}^{-1}$, a da odbroj pozadinskog zračenja ne prelazi 10 min^{-1} u odabranom prozoru [EPA Method 913.0, 1991]. Ustanovljen je prozor od 420 - 780 kanala, koji se koristio u kalibracionoj proceduri i analizi svih uzoraka predstavljenih u daljem tekstu. Spektar pokazuje pik radona ^{222}Rn (5489,7 keV, $T_{1/2} = 3,825$ dana) i njegovih potomaka, ^{218}Po (6002,557 keV, $T_{1/2} = 3,11$ min) i ^{214}Po (7686,90 keV, $T_{1/2} = 163,69 \mu\text{s}$) [Galan Lopez et al, 2004a].

Na slici 5.5 prikazani su α i β spektri vode sa povišenom koncentracijom ^{222}Rn i pripremljenog rastvora ^{226}Ra standarda snimanog 10 min, 10 h i 30 dana nakon pripreme (skala na ordinati podešena je tako da odgovara istoj ^{222}Rn aktivnosti). Prvo, vidi se da PSA nije najoptimalnije podešen (nešto je viši od optimalnog), jer u merenom β -spektaru vode sa povišenom koncentracijom ^{222}Rn postoji α -*spillover* u β -odbroj. Pomenuti α -*spillover* vidljiv je samo ispod pika $^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po}$, ali ne i ispod ^{214}Po pika - to je posledica zavisnosti α -*spillover*-a od energije α -emitera: što su manje energije α -emitera, veći je stepen misklasifikacije α -u- β -

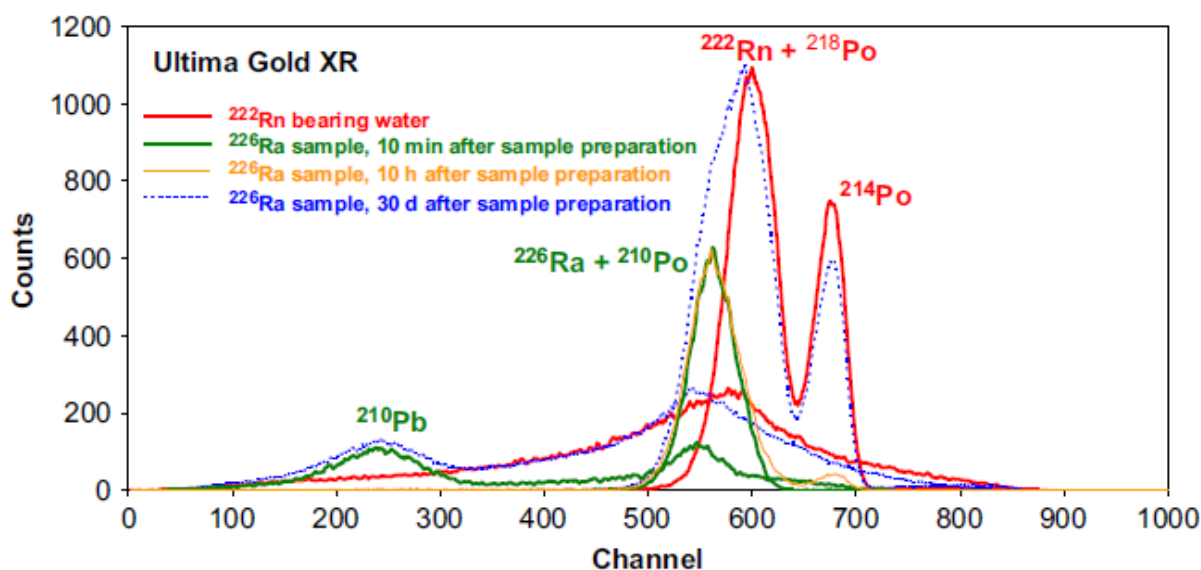
¹⁷ Optimalna vrednost PSA parametra dobijena je na osnovu merenja kalibracionih uzoraka sa čistim α i β emiterima (^{241}Am i ^{90}Sr , respektivno), kao što je objašnjeno u odeljku 3.1.1. Iako bi za merenja radona bilo najadekvatnije uzeti standard ^{226}Ra kao alfa emiter, sprovedeni eksperimenti i obrazloženja u odeljku 3.2 ukazali su da ^{226}Ra nije pogodno koristiti u svrhe optimizacije PSA parametra.

Međutim, optimalan PSA dobijen sa ovakvim i sličnim kalibracionim uzorcima nije sasvim pogodan za organske koktele (Mineral Oil Scintillator, na primer) i metod dvofaznih uzoraka. U tom slučaju, optimizacija PSA se može izvršiti na drugačiji način: potrebno je izabrati onaj PSA koji daje napribližniji teoretski odnos α/β odbroja pri snimanju vode sa visokim sadržajem ^{222}Rn (s obzirom da radon ima među potomcima 3 α i 2 β emitera, taj odnos bi trebao biti 1,5 ukoliko je efikasnost detekcije svih radionuklida 100%, međutim sa činjenicom o redukovanoj efikasnosti detekcije ^{214}Po i ^{214}Bi kad je uključen zaštitni detektor Quantulus-a, ovaj odnos treba da bude 1,76 za MCA1 i 1,43 za MCA2) [Salonen, 2010].

kanalima. Dalje, pik koji potiče od ^{214}Po α -spektra nije vidljiv u ^{226}Ra rastvoru merenom 10 min nakon pripreme, dok u spektrima snimljenim 10 h i 30 dana nakon pripreme dolazi do izražaja zbog narastanja aktivnosti ^{222}Rn i njegovih potomaka u ^{226}Ra rastvoru. Na osnovu β -spektra ^{226}Ra rastvora vidi se da se značajna koncentracija ^{210}Pb akumulirala u starom ^{226}Ra standardu. Takođe, na slici 5.5 se vidi da je α -spekatar ^{226}Ra snimljen 30 dana nakon pripreme nešto širi od α -spektra $^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po}$, jer u homogenim uzorcima postoji interferencija ^{226}Ra u merenjima ^{222}Rn , pošto i ^{226}Ra ulazi u organsku fazu pa je potrebno pažljivije pripremiti *background* (što je pomenuto u odeljku 5.3.1) [Salonen, 2010].

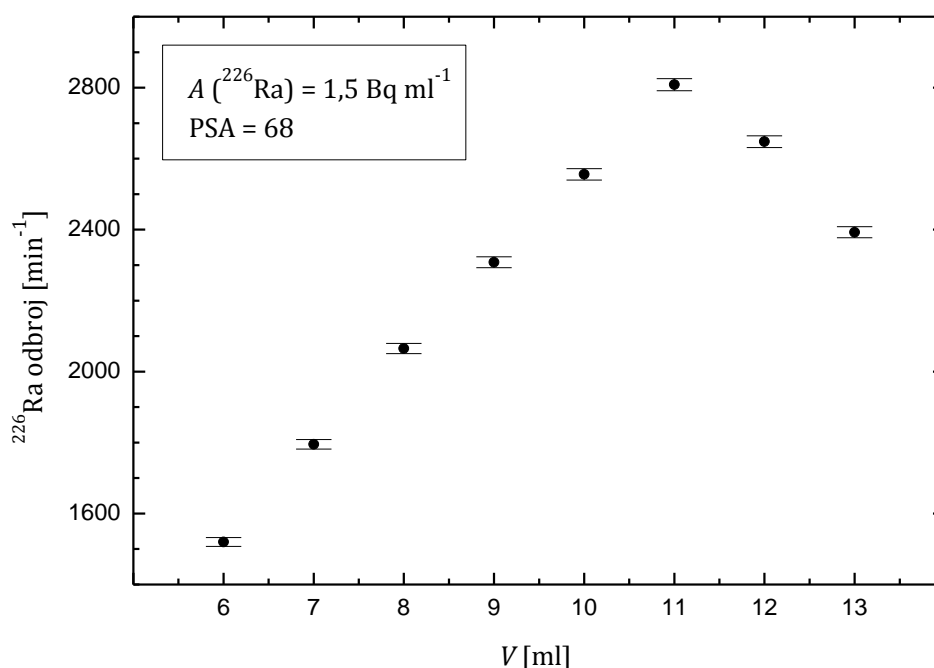


Slika 5.4. Izgled spektra kalibracionog uzorka ^{226}Ra u ravnoteži sa ^{222}Rn (EasyView)



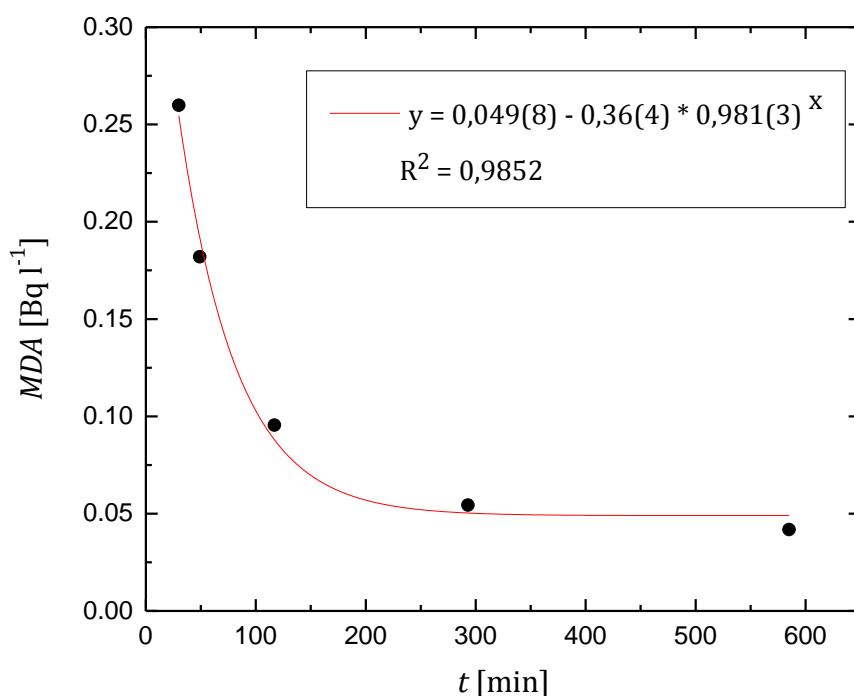
Slika 5.5. α i β spektri vode sa povišenom koncentracijom ^{222}Rn i pripremljenog rastvora ^{226}Ra standarda snimanog 10 min, 10 h i 30 dana nakon pripreme [Salonen, 2010]

Optimalni zapreminski odnos uzorak/koktel. Destilovana voda spajkovana standardom radijuma pomešana je u različitim zapreminskim odnosima sa scintilacionom koktelom OptiPhase HiSafe 3 u staklenim vialima ukupne zapremine 20 ml, a njihovi izmereni odbroji predstavljani su na slici 5.6. Na x -osi nanete su vrednosti zapremine spajkovanog uzorka. Prema rezultatima vidi se da je najveća efikasnost detekcije (najveći odbroj) dobijen za odnos uzorak:koktel=11:9. Preporuka metode i nekih istraživanja [EPA Method 913.0, 1991; Gomez Escobar et al, 1996; Garba et al, 2012] je da se koristi odnos 10:10, verovatno iz razloga što povećavanje zapremine ekoloških uzoraka u vialima može zamutiti pripremljenu smešu uzorak+koktel (dobijaju se mlečno beli uzorci), što bi redukovalo efikasnost detekcije. Takođe, povećanje zapremine uzorka vode povećava i nivo prigušenja [Kitto, 1994], pa je odlučeno da se u pripremi uzoraka uvek koristi odnos 10:10.



Slika 5.6. Optimizacija zapreminskog odnosa uzorak : koktel [Stojković et al, 2015b]

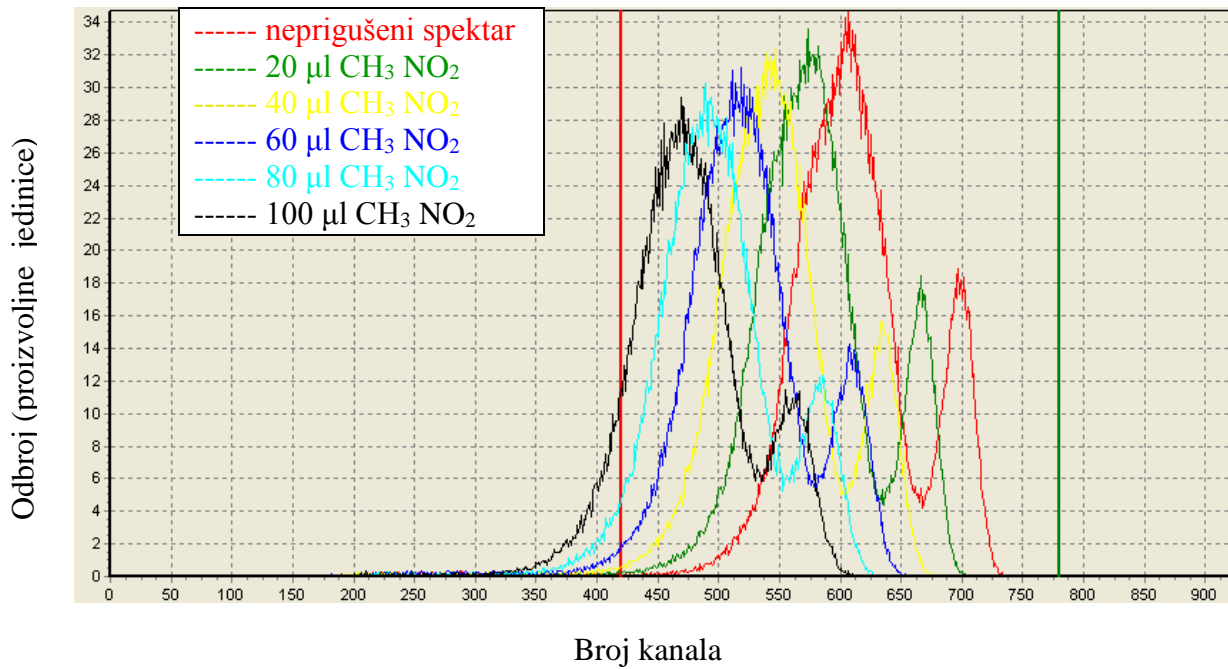
Prag detekcije. Postignuta minimalna detektabilna koncentracija aktivnosti u zavisnosti od vremena merenja određena je izrazom (5.5) i prikazana je na slici 5.7. Za 300 minuta merenja, prag detekcije iznosi $0,054 \text{ Bq l}^{-1}$, dok se za 600 minuta može dostići $0,042 \text{ Bq l}^{-1}$, što je u saglasnosti sa izveštajima [Salonen, 1993b; Galan Lopez et al, 2004a; Aleissa et al, 2012]. Dobijeni limit detekcije je dobar ne samo za merenja u podzemnim vodama u kojima se očekuju visoke koncentracije radona (radi procene radijacionog rizika ili u hidrogeološkim istraživanjima), već i za merenja u površinskim vodama u kojima su koncentracije radona niske ($< 4 \text{ Bq l}^{-1}$) pa su potrebne osetljivije metode (za potrebe hidroloških istraživanja).



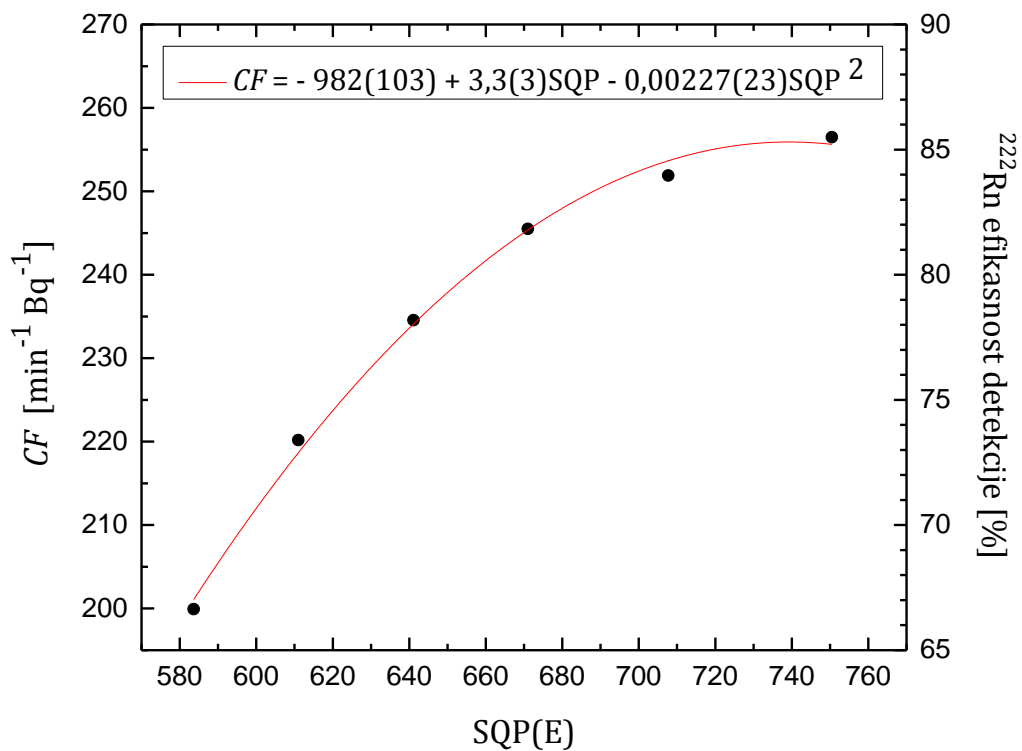
Slika 5.7. Postignuta minimalna granica detekcije ^{222}Rn u zavisnosti od vremena merenja

Korekcija na prigušenje. Optimizacija metode podrazumeva i da se ispitaju i koriguju uticaji prigušenja u uzorcima, koji redukuju efikasnost detekcije. Kako je već diskutovano, slabo prigušenje nema veliki uticaj na alfa spektar, jer ga samo pomera ka nižim kanalima [L'Annunziata, 2012]. Efekti prigušenja na generisan spektar $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ prikazani su na slici 5.8, gde je evidentno da jaka prigušenja mogu izazvati pomeranje značajnog dela spektra i van selektovanog prozora detekcije, pri čemu je korekcija neophodna. Nivo prigušenja u uzorcima voda u kojima se meri sadržaj radona na Quantulus-u se može jednostavno pratiti snimanjem SQP(E) parametra svakog uzorka. Radi parametrizacije nivoa prigušenja, šest kalibracionih rastvora standarda u kojima je uspostavljena radioaktivna ravnoteža $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ prigušeni su nitrometanom dodatim u rastućim koncentracijama (0 - 100 μl , sa korakom po 20 μl). Efekat prigušenja na alfa spektar vidljiv je i u smislu pomeranja spektralnog pika ka nižim kanalima i u smislu redukcije ukupnog odbroja (površine pika) u slučaju jakih prigušenja. Zbog toga nije dovoljno samo prilagoditi prozor položaju snimljenog spektra (što bi, uostalom, bilo vrlo nepraktično raditi za svaki uzorak ponaosob). Kalibraciona kriva prigušenja, na kojoj je prikazan trend opadanja kalibracionog faktora CF , odnosno, efikasnosti detekcije u zavisnosti od SQP(E), data je na slici 5.9. Može se zaključiti da je korekcija na prigušenje potrebna tek kod uzoraka za koje je SQP(E) < 720.

Takođe treba imati u vidu i fenomene koji se dešavaju pri izuzetno jakim prigušenjima, u čijem prisustvu može doći do "curenja" alfa odbroja u beta prozor, o čemu je bilo reči u odeljku 3.3 i koje je potvrđeno i u drugim publikacijama [Salonen, 2004]. Još jedan problem pri jakim prigušenjima je što *spillover* faktori nisu isti za izotope ^{222}Rn , ^{214}Po i ^{218}Po , jer je potvrđeno da *spillover* faktori zavise od energije alfa emitera i da manje energetske α -čestice imaju viši faktor misklasifikacije u β -čestice [Salonen, 2010].



Slika 5.8. Spektri radijumovog standarda u ravnoteži sa radonom prigušeni nitrometanom



Slika 5.9. Kalibraciona kriva prigušenja dobijena na osnovu merenja ^{226}Ra standarda prigušenih nitrometanom (odgovara spektrima sa slike 5.8)

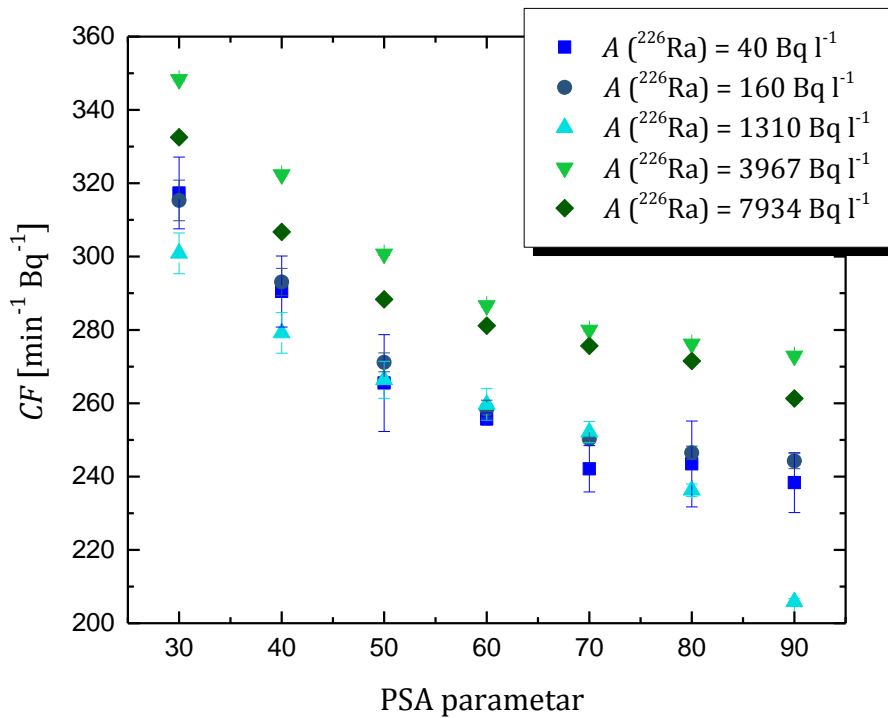
5.4.2 Uticaj PSA parametra

Naredni eksperimenti urađeni su kako bi se ispitaio uticaj PSA parametra na kalibraciju sistema (efikasnost detekcije) i rezultate merenja sadržaja radona. Varijacija PSA parametra je izvršena u opsegu ± 30 od optimalne utvrđene vrednosti pomoću kalibracionih standarda ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Takođe, kalibracioni postupci su urađeni u širokom opsegu koncentracija aktivnosti ^{226}Ra standarda u kojima je dostignuta ravnoteža sa ^{222}Rn . Iako je činjenica da kalibracioni postupak određivanja efikasnosti detekcije ne sme da zavisi od aktivnosti standarda, rezultati sa slika 5.10-5.11 ukazuju da se u širokom opsegu koncentracija ^{226}Ra izdvajaju dve grupe dobijenih CF parametara, $A(^{226}\text{Ra}) \lesssim 1000 \text{ Bq l}^{-1}$ i $A(^{226}\text{Ra}) > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$, i takav trend je konzistentan na svim postavkama PSA parametra, slika 5.10. Rezultati predstavljeni u ovom odeljku bi mogli biti dodatak metodi merenja radona u vodi [EPA Method 913.0, 1991], s obzirom da ta metoda preporučuje kalibraciju merenjem jednog kalibracionog uzorka $A(^{226}\text{Ra}) = 1300 \text{ Bq l}^{-1}$ i ne pominje uticaj PSA parametra s obzirom da je napisana u vreme upotrebe tečnih scintilacionih brojača koji nisu imali zaštitni detektor niti PSA kolo.

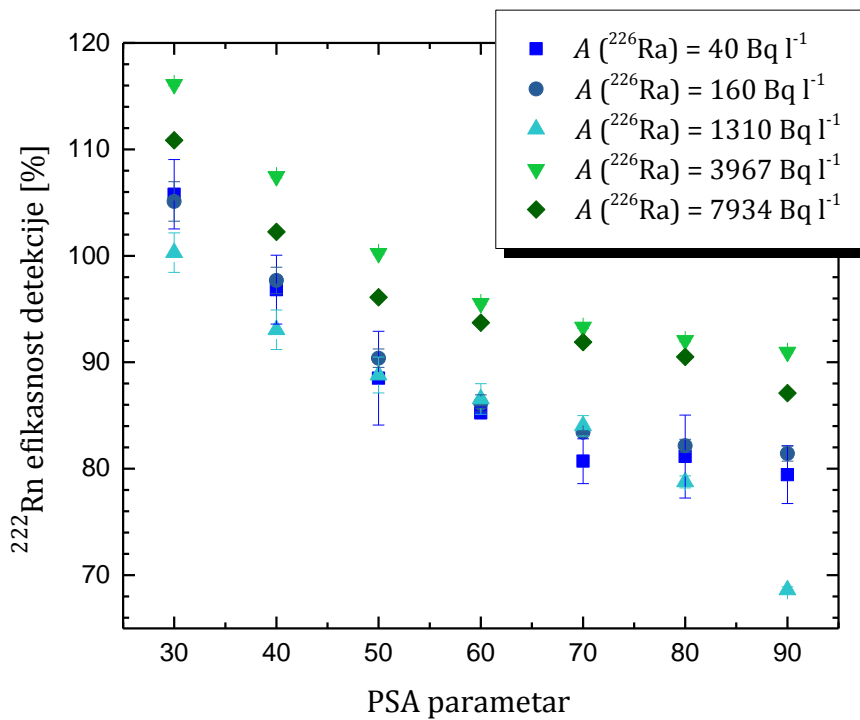
Maksimalna efikasnost ne bi trebala preći 300% (imajući u vidu da je vrednost CF zapravo efikasnost brojanja ^{222}Rn i njegova dva potomka koji formiraju pikove kao što je pokazano na slici 5.4) za tri alfa emitera, ^{222}Rn , ^{218}Po , i ^{214}Po , koja se mere zajedno. Efikasnost detekcije koja se uzima pri računanju koncentracije aktivnosti jednog radionuklida, u ovom slučaju, ^{222}Rn , zbog toga se mora podeliti sa 3 [Galan Lopez et al, 2004a], pa je njena zavisnost od postavljenog PSA diskriminatora data na slici 5.11. Uz ovo ograničenje, očigledno je da merenja u našim laboratorijskim uslovima na postavci $\text{PSA} \leq 30$ nemaju fizičkog smisla jer bi dobijena efikasnost detekcije bila $> 100\%$, pa ih ne bi trebalo sprovoditi u kalibracione svrhe. Ovaj zaključak je proveren u narednim eksperimentima. Takođe je problematično razilaženje rezultata dobijenih pomoću različitih koncentracija aktivnosti standarda na $\text{PSA}=90$, tako da ni postavke $\text{PSA} \geq 90$ nisu adekvatne za kalibraciju Quantulus-a.

Na svim graficima, slike 5.10-5.14, predstavljeno je određivanje kalibracionog faktora CF i efikasnosti detekcije ε ne samo radona ^{222}Rn , već i radijuma, ^{226}Ra , jer su ova dva radionuklida u sekularnoj ravnoteži. Prvi zaključak sa grafika 5.10-5.11 je da variranje PSA parametra očigledno utiče na vrednost CF i ε , što će dalje uticati na dobijene rezultate koncentracija ^{222}Rn aktivnosti u uzorcima. Uspostavljena korelacija CF i ε sa postavljenom PSA vrednošću prikazana je na slikama 5.12-5.14, a funkcije fitovanih podataka su date u tabeli 5.1. Jedino su podaci za preporučenu koncentraciju aktivnosti ($A = 1.3 \text{ kBq l}^{-1}$) po metodi [EPA Method 913.0, 1991] odgovarali linearnom fitu, slika 5.12, a za grupisane podatke $A(^{226}\text{Ra}) < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$ i $A(^{226}\text{Ra}) > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$, bio je primenjen polinomni fit, slike 5.13-5.14.

Iz prikazanih rezultata je moguće izvući zaključak da ukoliko se uzorci mere na nekoj od vrednosti $30 < \text{PSA} < 90$, za njih treba primeniti faktor CF koji odgovara toj PSA vrednosti. To bi impliciralo da PSA nije neophodno postaviti na optimalnu vrednost (sama činjenica da je "optimalan" PSA dobijen pomoću kalibracionih radionuklida ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ je problematična, jer je energija emitovanih alfa čestica iz ^{241}Am niža od prosečne energije emitovanih alfa čestica iz ^{218}Po i ^{214}Po), već da je potrebno samo fiksirati PSA u toku kalibracije i merenja uzoraka. Ovakav zaključak o nepostojanju jednog "optimalnog" PSA parametra u toku merenja ^{222}Rn u uzorcima je bilo neophodno proveriti na nekoliko uzoraka, što je prikazano u tabelama 5.2-5.3. Još bitnije, ispitano je da li su eksperimentalno dobijene dve kalibracione krive CF (PSA) (njihov izbor bi zavisno od očekivane koncentracije aktivnosti radona u uzorku) adekvatnije od jedne, univerzalne kalibracione prave CF (PSA) dobijene za $A(^{226}\text{Ra}) = 1,3 \text{ kBq l}^{-1}$.



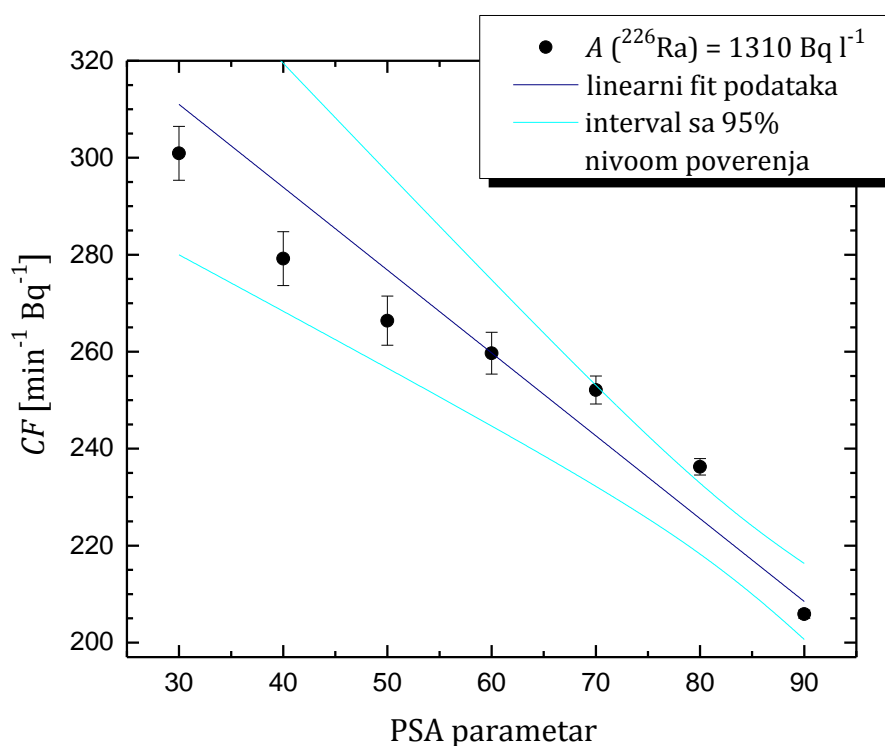
Slika 5.10. CF na različitim postavkama PSA parametra za različite koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda

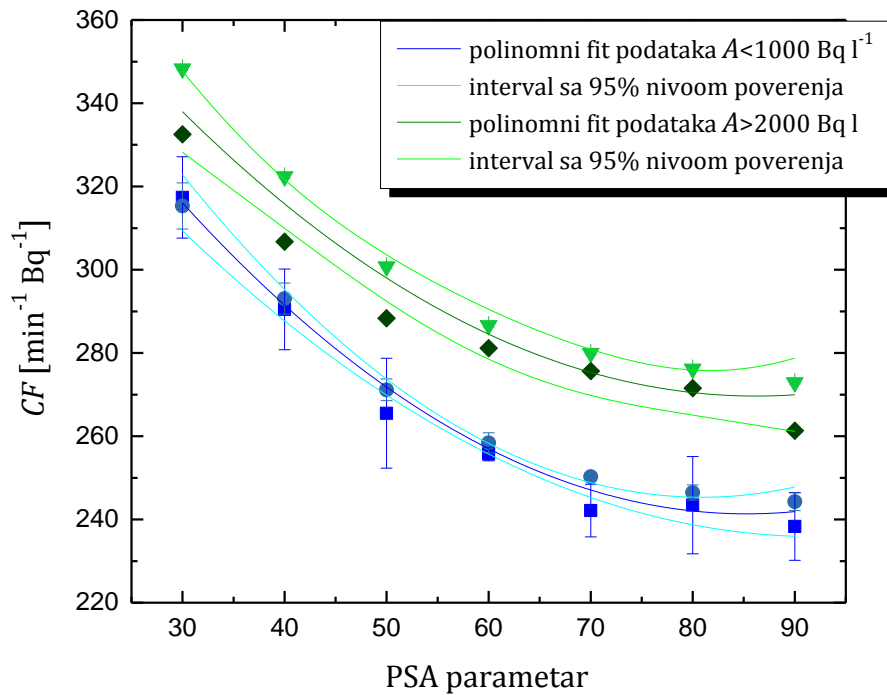


Slika 5.11. ^{222}Rn efikasnosti detekcije na različitim postavkama PSA parametra za različite koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda

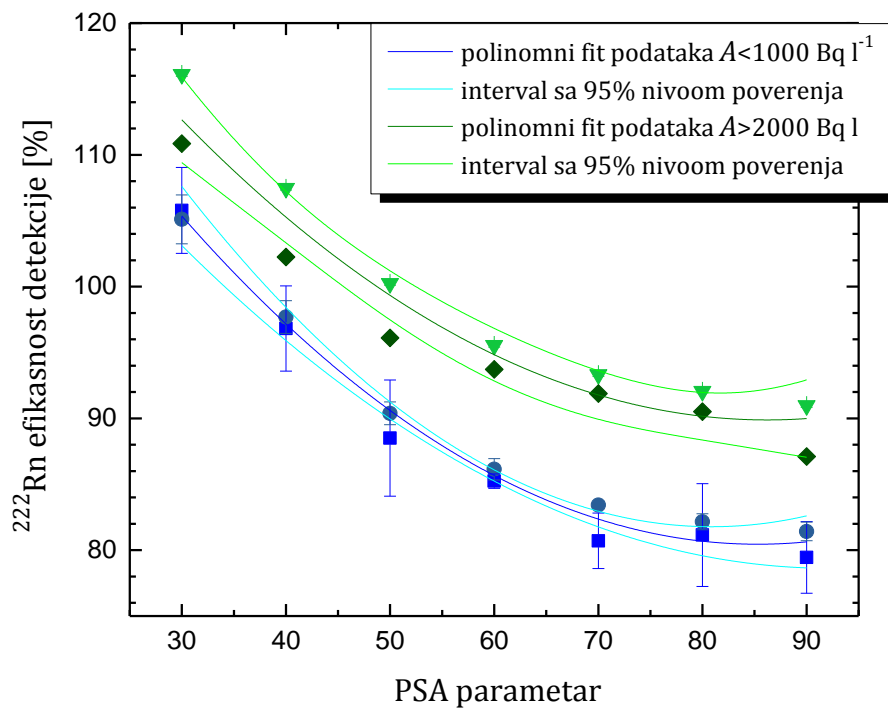
Tabela 5.1. Zavisnost CF i efikasnosti detekcije ^{222}Rn od postavljene vrednosti PSA diskriminatora (fitovani podaci sa grafika 5.12-5.14)

$A(^{226}\text{Ra standard})$	Kalibracione jednačine
$> 2000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 430(18) - 3,7(6) \text{ PSA} + 0,022(5) \text{ PSA}^2$ $(R^2 = 0,9263)$ $\varepsilon [\%] = 143(6) - 1,24(21) \text{ PSA} + 0,0072(17) \text{ PSA}^2$
1310 Bq l^{-1} (preporučena koncentracija aktivnosti u EPA metodi)	$CF = 362(19) - 1,71(22) \text{ PSA}$ $(R^2 = 0,9091)$ $\varepsilon [\%] = 121(6) - 0,57(7) \text{ PSA}$
$< 1000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 419(10) - 4,2(3) \text{ PSA} + 0,0244(25) \text{ PSA}^2$ $(R^2 = 0,9707)$ $\varepsilon [\%] = 140(3) - 1,39(11) \text{ PSA} + 0,0081(8) \text{ PSA}^2$

**Slika 5.12.** Zavisnost CF od PSA parametra (koncentracija aktivnosti ^{226}Ra standarda prema preporuci EPA 913.0 metode)



Slika 5.13. Zavisnost CF od PSA parametra za različite koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda



Slika 5.14. Zavisnost ^{222}Rn efikasnosti detekcije od PSA parametra za različite koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda

Evaluacija kalibracionog postupka preporučenog u EPA metodi na različitim postavkama PSA. Dobijena prava efikasnosti detekcije u zavisnosti od postavljene vrednosti PSA (slika 5.12, tabela 5.1) testirana je na tri uzorka: dva su sakupljena sa javnih česmi a jedan je pripremljen u laboratoriji (spajkovan ^{226}Ra u destilovanoj vodi, $A = 5950 \text{ Bq l}^{-1}$) kako bi se dobila prilika da se analizira visokoaktivan uzorak, tabela 5.2. Ovi uzorci su izmereni na protokolu za snimanje ukupne alfa/beta aktivnosti na različitim vrednostima $\text{PSA} \in (30,80)$ i primenjeni su izrazi (5.3) i (5.4) prema EPA 913.0 metodi. U koloni u kojoj je data izračunata koncentracija aktivnosti A , data je i njena merna nesigurnost na osnovu izraza za standardnu devijaciju, δA , u kojoj figurišu merne nesigurnosti svih varijabli, G, B, CF, V .¹⁸ S druge strane, izračunata je i statistička merna nesigurnost 2σ koja uzima u obzir samo vremena merenja uzorka i *background*-a. Rezultati uzoraka sa javnih česmi potvrđuju da merenja na različitim PSA parametrima, uz upotrebu odgovarajućeg CF parametra daju dobra slaganja rezultata u okviru δA mernih nesigurnosti, što znači da na određivanje nižih koncentracija aktivnosti ($A < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$) sama postavka PSA (ukoliko se fiksira pri kalibraciji i merenju uzoraka) slabo utiče (relativna devijacija među izračunatim koncentracijama aktivnosti je između 2-13%). Takođe, $\delta A > 2\sigma$, što znači da se dobijaju adekvatniji rezultati ukoliko se uzmu u obzir δA i merne nesigurnosti svih varijabli. Za ekološke uzorke z -score nema smisla računati jer nije poznata “prava” vrednost $A(^{222}\text{Rn})$, pa je on izračunat jedino za spajkovan uzorak na osnovu njegove poznate koncentracije i δA merne nesigurnosti. Dobijeni su rezultati sa devijacijom (4-20)% u odnosu na njenu pravu vrednost, dakle, kod visokoaktivnog uzorka su rezultati netačniji, što je posledica primene neadekvatne kalibracione prave $CF(\text{PSA})$. Koncentracija aktivnosti uzorka je u ovom slučaju dosta veća od primenjene koncentracije aktivnosti standarda tokom kalibracije ($1,3 \text{ kBq l}^{-1}$).

Tabela 5.2. Koncentracije aktivnosti ^{222}Rn dobijene merenjem na različitim PSA parametrima prema kalibraciji preporučenoj u EPA 913.0 metodi

PSA	CF [$\text{min}^{-1} \text{ Bq}^{-1}$]	Javna česma 1		Javna česma 2		$A(^{226}\text{Ra}) = 5950 \text{ Bq l}^{-1}$		
		A (δA) [Bq l^{-1}]	2σ [Bq l^{-1}]	A (δA) [Bq l^{-1}]	2σ [Bq l^{-1}]	A (δA) [Bq l^{-1}]	2σ [Bq l^{-1}]	z -score
30	311 (31)	124 (12)	2,6	36 (4)	1,4	6403 (638)	13	0,71
40	294 (25)	121 (11)	2,7	36 (4)	1,5	6247 (531)	13	0,56
50	277 (20)	118 (9)	2,9	34 (3)	1,6	6209 (448)	13	0,58
60	260 (15)	117 (7)	3,1	33,7 (27)	1,7	6401 (369)	14	1,22
70	243 (10)	122 (6)	3,4	35,7 (27)	1,9	6720 (277)	15	2,78
80	226 (7)	132 (6)	3,8	38,0 (27)	2,1	7136 (221)	16	5,36

¹⁸ Standardna devijacija koncentracije aktivnosti A računa se na osnovu izraza (5.3):

$$\delta A = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial G}\right)^2 \delta G^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)^2 \delta B^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial CF}\right)^2 \delta CF^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)^2 \delta V^2},$$

$\delta G, \delta B$ – merne nesigurnosti odbroja uzorka G i *background*-a B , dobijene su kao standardna devijacija srednje vrednosti na osnovu 6 ciklusa merenja;

δCF – merna nesigurnost dobijana sa linearnog fita $CF(\text{PSA})$;

δV – merna nesigurnost pipetiranja uzorka.

Kod ekoloških uzoraka se merne nesigurnosti umereno razlikuju ($\delta A > 2\sigma$), a ukoliko su koncentracije aktivnosti reda $\sim 10^3 \text{ Bq l}^{-1}$, kao na primer za spajkovani uzorak, ove veličine se drastično razlikuju, $2\sigma \ll \delta A$. Z-score je zbog toga izračunat samo za δA mernu nesigurnost (bile bi neprihvatljivo visoke njegove vrednosti ukoliko bi se računale sa 2σ), a iako izmereni rezultati dosta odstupaju od spajkovane koncentracije aktivnosti, z-vrednosti su relativno prihvatljive, $|z| \leq 3$ (osim u slučaju $\text{PSA} = 80$), pa one nisu pravo merilo za validaciju metode. Krajnji zaključak bi bio da linearna kalibracija $CF(\text{PSA})$ po metodi (standard ^{226}Ra za kog je $A = 1310 \text{ Bq l}^{-1}$) daje vrlo dobra slaganja rezultata merenja na različitim PSA gde je aktivnost uzoraka mala ($A < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$), ali daje dosta loše rezultate za visokoaktivan uzorak. Svi rezultati dobijeni merenjem na $\text{PSA} = 30$ su manje precizni u odnosu na ostala merenja (ovo je najočiglednije iz visoke vrednosti δA za spajkovani uzorak) jer je na $\text{PSA} = 30$ dobijena najveća merna nesigurnost CF faktora.

Evaluacija modifikovanog kalibracionog postupka na različitim postavkama PSA . Modifikovana kalibraciona procedura u zavisnosti od PSA postavke i opsega koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda (dva polinomna fita $CF(\text{PSA})$, tabela 5.1), testirana je na istim uzorcima prikazanim u tabeli 5.2, a dobijene koncentracije aktivnosti radona i njihove merne nesigurnosti prikazane su u tabeli 5.3. Za dva uzorka voda sa javnih česmi primenjen je $CF(\text{PSA})$ polinomni fit $A < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$, a dobijeni rezultati imaju međusobna relativna odstupanja (0,8 - 7)%, što je interval nižih vrednosti nego u slučaju primenjenog linearnog $CF(\text{PSA})$ fita, tabela 5.2. Za spajkovani uzorak upotrebljena je kalibraciona kriva $CF(\text{PSA})$ u slučaju $A > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$. Kao što se vidi, rezultati su tačniji, z-score vrednosti su manje na svim merenim PSA .

Na osnovu svih predstavljenih eksperimenata u okviru ovog odeljka, zaključeno je sledeće: parametar PSA ne mora nužno biti postavljen na optimalnom PSA utvrđenom kalibracionim merenjima čistih alfa i beta emitera, čak i merenja na bilo kojoj vrednosti u intervalu $40 \leq \text{PSA} \leq 80$ (u intervalu ± 20 oko optimalne PSA vrednosti) daju zadovoljavajuće rezultate, ali ukoliko se PSA na kom je izvršeno kalibraciono merenje ^{226}Ra standarda fiksira i za merenja uzoraka. Merenja na $\text{PSA} = 30$ u našim laboratorijskim uslovima nemaju smisla jer je efikasnost detekcije radona dobijena da iznosi $> 100\%$, a merenjem kalibracionih uzoraka različitih koncentracija aktivnosti ^{222}Ra na $\text{PSA} = 90$ su dobijena prevelika odstupanja pa se ne preporučuju merenja uzoraka na $\text{PSA} \leq 30$ i $\text{PSA} \geq 90$.

Iako postupak kalibracije sistema generalno ne sme zavisiti od koncentracije aktivnosti upotrebljenog standarda, u primenjenoj EPA metodi situacija je kompleksnija: naime, metoda će biti dobra jedino ukoliko je u LS brojaču uspostavljeno odlično razdvajanje α/β spektara. Optimalna vrednost PSA parametra, kako je utvrđeno u eksperimentima prikazanim na slici 3.8, blago zavisi od aktivnosti kalibracionih standarda. Zbog toga je i kalibracija sistema za merenje radona, koja zavisi od postavke PSA parametra, pokazala da je blago osetljiva na aktivnost kalibracionog standarda radijuma u širokom opsegu $A(^{226}\text{Ra})$. U svrhu dobijanja što preciznijih rezultata, predložena modifikacija EPA metode sastoji se u primeni tri kalibracione krive $CF(\text{PSA})$: jedne za uzorke iz životne sredine, vode za piće i površinske i podzemne vode u kojima se ne očekuje velika koncentracija radona ($A < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$), druga za podzemne vode u kojima se očekuju koncentracije radona u intervalu $1000 \text{ Bq l}^{-1} < A < 2000 \text{ Bq l}^{-1}$ (linearni fit $CF(\text{PSA})$), i treća kriva za analizu podzemnih voda sa izuzetno visokim sadržajem radona koja je dobijena na osnovu snimanja visokoaktivnih kalibracionih uzoraka ($A > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$). Konačne kalibracione zavisnosti CF i $\varepsilon(\text{PSA})$ izrađene na osnovu podataka sa grafika 5.10-5.11, ali uzevši u obzir samo opseg $40 \leq \text{PSA} \leq 80$, date su u tabeli 5.4.

Tabela 5.3. Koncentracije aktivnosti ^{222}Rn dobijene merenjem na različitim PSA parametrima prema modifikovanoj kalibraciji

Uzorak	PSA	CF [$\text{min}^{-1} \text{Bq}^{-1}$]	A (δA) [Bq l^{-1}]	2σ [Bq l^{-1}]	z-score
Javna česma 1	30	316 (7)	122 (3)	2,5	/
	40	292 (4)	122 (3)	2,7	
	50	271,8 (20)	120,0 (29)	2,9	
	60	256,9 (13)	118,5 (26)	3,1	
	70	247,1 (18)	120 (4)	3,3	
	80	242 (3)	123 (4)	3,5	
Javna česma 2	30	316 (7)	35,0 (14)	1,4	/
	40	292 (4)	36,5 (21)	1,5	
	50	271,8 (20)	34,6 (20)	1,6	
	60	256,9 (13)	34,0 (19)	1,7	
	70	247,1 (18)	35,1 (23)	1,8	
	80	242 (3)	35,4 (24)	1,9	
A (^{226}Ra) = 5950 Bq l^{-1}	30	338 (10)	5892 (174)	12	-0,33
	40	316 (6)	5812 (111)	12	-1,25
	50	298 (6)	5772 (116)	12	-1,53
	60	284 (6)	5860 (124)	13	-0,72
	70	275 (5)	5938 (108)	13	-0,11
	80	270 (5)	5973 (111)	13	0,21

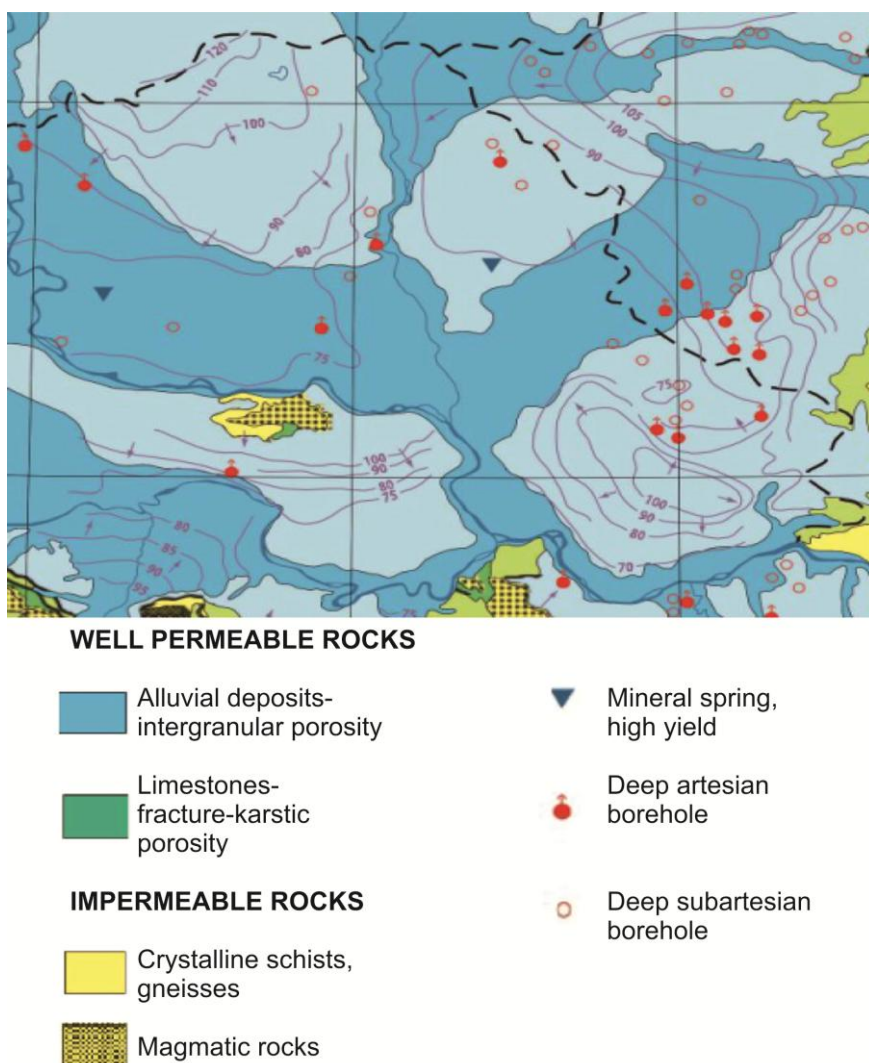
Tabela 5.4. Usvojena zavisnost CF i efikasnosti detekcije ^{222}Rn od postavljene vrednosti PSA diskriminatora (fitovani podaci sa slika 5.10-5.11 za opseg $40 \leq \text{PSA} \leq 80$)

A (^{226}Ra standard)	Kalibracione jednačine
$> 2000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 436 (38) - 4,1 (13) \text{ PSA} + 0,026 (11) \text{ PSA}^2$ ($R^2 = 0,8677$) $\varepsilon [\%] = 145 (13) - 1,4 (4) \text{ PSA} + 0,009(4) \text{ PSA}^2$
$1000 \text{ Bq l}^{-1} < A < 2000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 324 (8) - 1,08 (11) \text{ PSA}$ ($R^2 = 0,9624$) $\varepsilon [\%] = 107,9 (26) - 0,36 (4) \text{ PSA}$
$< 1000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 424 (29) - 4,4 (10) \text{ PSA} + 0,026 (8) \text{ PSA}^2$ ($R^2 = 0,9112$) $\varepsilon [\%] = 141,3 (19) - 1,5 (3) \text{ PSA} + 0,0088 (27) \text{ PSA}^2$

Takođe, pri određivanju koncentracije aktivnosti uzorka adekvatnije je računati mernu nesigurnost δA - na osnovu mernih nesigurnosti svih varijabli koje figurišu u izrazu (5.3) (dominantno CF i odbroja uzorka G), kao što je pokazano u tabelama 5.2-5.3, nego 2σ , izraz (5.4), prema preporukama u metodi [EPA Method 913.0, 1991], koji uzima u obzir samo statističku nesigurnost uslovljenu vremenom brojanja.

5.4.3 Merenja koncentracije aktivnosti radona u Novom Sadu i na Fruškoj Gori. Evaluacija LSC metode

Vojvodina se nalazi u Panonskoj niziji, na mestu nekadašnjeg Panonskog mora, i predstavlja regiju u kojoj su moguće povišene koncentracije radona u vodama zbog brojnih podzemnih izvora termalnih voda, izvora prirodnog gasa, kao i rezervoara sirove nafte. Fruška Gora je interesantan lokalitet za naučne studije zbog specifične geološke istorije, jedinstvenih i bogatih nalazišta fosilne faune i flore, kao i različitih mikroklimatskih uslova [Todorović et al, 2012b]. Hidrogeološka mapa Vojvodine predstavljena je na slici 5.15.



Slika 5.15. Hidrogeološka mapa Vojvodine [Todorović et al, 2015]

Uzorci voda su sakupljeni sa javnih česmi u Novom Sadu i u manastirima Fruške Gore (mapa lokacija na kojima je izvršeno uzorkovanje je data na slici 5.16), i njihove izmerene koncentracije aktivnosti radona predstavljene su u tabelama 5.5 i 5.6, respektivno.

Uzorkovanje je izvršeno prema preporukama [EPA Method 913.0, 1991; RAD7 RAD H₂O, 2012], kako je opisano u odeljcima 5.3.1 i 5.3.2. Svi uzorci mereni su LSC tehnikom (opisanom EPA metodom) na Quantulus-u, kao i RAD7 spektrometrom, što je omogućilo

evaluaciju EPA metode i razmatranje korelacije LSC i RAD7 rezultata. Merne nesigurnosti za rezultate sa Quantulus-a izračunate su prema izrazu (5.4) za 2σ , koja podrazumeva 95% nivo poverenja, a standardna devijacija srednje vrednosti za RAD7 merenja dobijena je na izveštaju na kraju merenja. Parametri korišćeni kod LSC tehnike su: $B=0,326 \text{ min}^{-1}$, $T_B=300 \text{ min}$, $T_G=50 \text{ min}$, $CF=252,2 (27) \text{ min}^{-1} \text{ Bq}^{-1}$, $PSA=68$, uzorci su pomešani sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom. Merenja na RAD7 detektoru su vršena Wat 250 protokolom (srednja koncentracija aktivnosti radona je dobijena na osnovu četiri ciklusa u trajanju od po 5 min), uz održavanje relativne vlažnosti vazduha $< 8\%$.



Slika 5.16. Mapa lokaliteta uzorkovanih voda [Todorović et al, 2014]

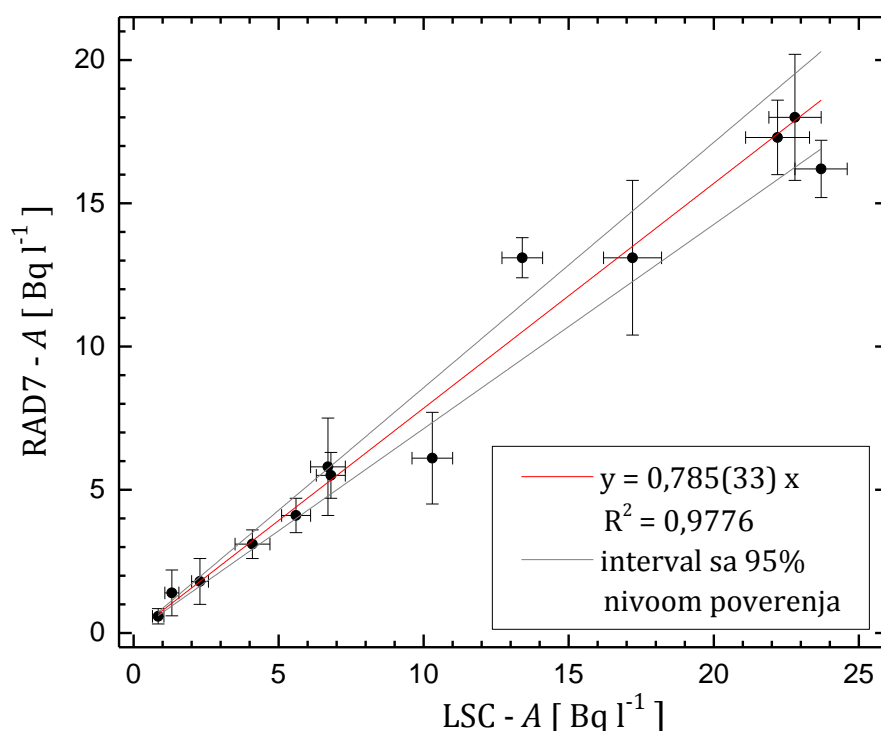
Tabela 5.5. Merenje koncentracija aktivnosti ^{222}Rn i procene godišnjih efektivnih doza za uzorke voda sa javnih česmi u Novom Sadu [Stojković et al, 2015b]

Javna česma	A [Bq l^{-1}] RAD7	A [Bq l^{-1}] Quantulus	E [mSv god^{-1}] Ingestija	E [$\mu\text{Sv god}^{-1}$] Inhalacija
gradski vodovod	1,8 (8)	2,29 (29)	0,0167 (21)	5,7 (7)
Spens	13,1 (7)	13,4 (7)	0,098 (5)	33,5 (18)
Ribarsko ostrvo	18,0 (22)	22,8 (9)	0,166 (7)	56,9 (22)
Limanski park	16,2 (10)	23,7 (9)	0,173 (7)	59,3 (22)

Tabela 5.6. Merenje koncentracija aktivnosti ^{222}Rn i procene godišnjih efektivnih doza za uzorke voda sa javnih česmi u manastirima na Fruškoj Gori [Stojković et al, 2015b]

Mesto uzorkovanja	A [Bq l^{-1}] RAD7	A [Bq l^{-1}] Quantulus	E [mSv god^{-1}] Ingestija	E [$\mu\text{Sv god}^{-1}$] Inhalacija
Jazak	6,1 (16)	10,3 (7)	0,075 (5)	25,6 (17)
Ravanica	4,1 (6)	5,6 (5)	0,041 (4)	13,9 (12)
Hopovo	3,1 (5)	4,1 (6)	0,030 (3)	10,1 (12)
Kuveždin	17,3 (13)	22,2 (11)	0,162 (8)	55,4 (27)
Petkovic	13,1 (27)	17,2 (10)	0,125 (7)	43,0 (25)
Šišatovac	5,8 (17)	6,7 (6)	0,049 (4)	16,9 (15)
Sremski Karlovci	5,5 (8)	6,8 (5)	0,049 (4)	16,9 (12)
Velika Remeta	1,4 (8)	1,32 (24)	0,010 (10)	3,3 (6)
Krušedol	12,10 (10)	23,6 (9)	0,172 (6)	66,0 (22)
Rakovac	0,58 (27)	0,85 (20)	0,0060 (14)	2,1 (5)

Analizirani uzorci dvema tehnikama merenja su pokazali relativno dobro međusobno slaganje u okviru granica mernih nesigurnosti, izuzev uzorka vode uzetog u Krušedolu, pa se može slobodno zaključiti da je u ovom slučaju verovatno uzorak za merenje na RAD7 bio nepravilno sakupljen, da je došlo do njegovog kontakta sa vazduhom i do emanacije radona, pa je na RAD7 detektoru dobijena vrednost niža. Na slici 5.17 prikazana je korelaciona prava između merenja radona u vodi LSC tehnikom i na RAD7 detektoru. Uzorak iz Krušedola nije uzet u obzir pri fitu. Dobijen je koeficijent pravca korelacije 0,785 (33), i to za merenja uzoraka relativno malih koncentracija aktivnosti, $A < 25 \text{ Bq l}^{-1}$. Očigledno je da LSC tehnika meri do ~20% više vrednosti koncentracije radona u odnosu na RAD7 detektor.



Slika 5.17. Korelacija merenja koncentracije radona u vodi ($A < 25 \text{ Bq l}^{-1}$) LSC tehnikom i RAD7 detektorom [Stojković et al, 2015b]

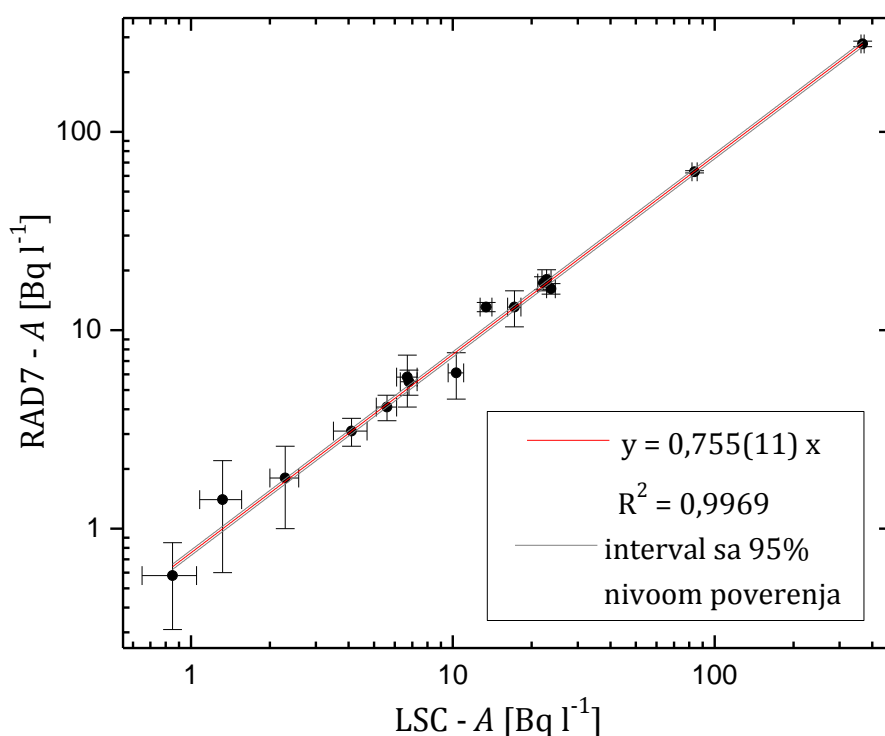
Kako bi se u okviru LSC-RAD7 korelacije uzele u obzir i veće aktivnosti, uzeta su dva uzorka iz Niške banje, gde je očekivana veća koncentracija radona u vodama [Žunić et al, 2009; Todorović et al, 2015]. Rezultati merenja prikazani su u tabeli 5.7. Na višim ^{222}Rn aktivnostima razilaženje LSC i RAD7 rezultata je sve očiglednije. Interpretacija nižih izmerenih aktivnosti na RAD7 detektoru proizvođača *DurrIDGE Company* (USA), uzimajući u obzir da je referentna granica koncentracije aktivnosti ^{222}Rn postavljena na svega $11,1 \text{ Bq l}^{-1}$ [US Environmental Protection Agency, 1999], mogla bi biti u tome da RAD7 detektor nije pravilno kalibrisan za merenje mnogo viših aktivnosti od referentne.

Na osnovu predstavljenih eksperimenata, mogu se uporediti dve tehnike određivanja radona u vodi: pozadinsko zračenje je u istoj meri prisutno (istog reda veličine, na Quantulus-u je $0,326 \text{ min}^{-1}$, na RAD7 $0,1 \text{ min}^{-1}$), ali se na Quantulus-u postiže *MDA* za red veličine niža,

0,054 Bq·l⁻¹ za 300 min merenja, dok za 20 minuta merenja na RAD7 iznosi 0.37 Bq l⁻¹ (produžavanjem merenja na RAD7 dostižu se i niže vrednosti).

Tabela 5.7. Merenje koncentracija aktivnosti ²²²Rn i procene godišnjih efektivnih doza za uzorke voda iz Niške banje [Stojković et al, 2015b]

Javna česma	A [Bq l ⁻¹] RAD7	A [Bq l ⁻¹] Quantulus	E [mSv god ⁻¹] Ingestija	E [μSv god ⁻¹] Inhalacija
Školska česma	278 (9)	367 (5)	2,68 (4)	918 (13)
Školska česma 2	62,9 (8)	83,8 (19)	0,612 (14)	210 (5)



Slika 5.18. Korelacija merenja koncentracije radona u vodi ($A < 400 \text{ Bq l}^{-1}$) LSC tehnikom i RAD7 detektorom prikazana na log-log skali [Stojković et al, 2015b]

Konačna korelacija između LSC i RAD7 rezultata iz tabela 5.5-5.7 prikazana je na slici 5.18 i važi za širi opseg koncentracija aktivnosti ($A < 400 \text{ Bq l}^{-1}$). Na osnovu nagiba korelacione prave, $y = 0,755(11) x$, zaključeno je da, u opštem slučaju, LSC tehnika meri i do 30% više koncentracije aktivnosti u uzorcima voda u odnosu na RAD7 detektor. Može se ipak tvrditi da je LSC tehnika pouzdanija i tačnija jer je kalibracija detektora izvršena referentnim materijalima, na osnovu poznate koncentracije aktivnosti ²²⁶Ra u ravnoteži sa ²²²Rn, što osigurava strogu kontrolu kvaliteta metode. Obe metode, i LSC i RAD7 su pogodno za stanovišta zaštite od zračenja, gde je potrebno utvrditi da li je sadržaj radona u vodi u okviru dozvoljenih zakonski propisanih granica. LSC ima tu prednost što se uzorak može meriti više

puta u roku od nekoliko dana nakon pripreme (korigujući dobijene odbroje na ^{222}Rn raspad) radi postizanja bolje statistike, a nakon 30 dana se u tom uzorku može meriti sadržaj ^{226}Ra .

Tabela 5.8. Sadržaj ^{226}Ra u uzorcima pijaćih voda (HPGe γ -spektrometrijska merenja) [Stojković et al, 2015b]

Uzorak	A (^{226}Ra) [mBq l ⁻¹]
Vodovod (Novi Sad)	1,5 (12)
Limanski park	180 (70)
Ribarsko ostrvo	160 (60)
Sremski Karlovci	47 (10)
Velika Remeta	32 (26)

U tabelama 5.5 i 5.6 su takođe date i procene godišnjih efektivnih doza koje primi stanovništvo pri ingestiji i inhalaciji uzorkovanih voda za piće (na osnovu izmerene koncentracije aktivnosti radona LSC tehnikom). Prilikom procene efektivne doze primljene putem ingestije radona i njegovih potomaka, korišćen je izraz (5.1) uz standardne pretpostavke: da je odrasla osoba tokom godinu dana konzumirala istu vodu, po 2 l dnevno, i to direktno sa njenog mesta izvora (slavine ili izvorišta), s obzirom da je to najnepovoljniji slučaj jer koncentracija radona u pijaćoj vodi opada sa stajanjem, termičkom obradom itd. [Somlai et al, 2007; UNSCEAR, 1993]. Procena efektivne doze koju primi plućno tkivo putem inhalacije radona prisutnog u vodi dobijena je korišćenjem konverzionog faktora jedinične koncentracije aktivnosti radona u ravnoteži sa svojim potomcima, $2,5 \mu\text{Sv god}^{-1}$, što je obrazloženo u odeljku 5.1.2. Može se zaključiti da je voda sa javnih česmi u Novom Sadu i na Fruškoj Gori bezbedna za piće sa radiološkog aspekta, jer su sve izmerene koncentracije aktivnosti radona daleko ispod granice propisane zakonom [European Commission, 2001]. Uzimajući u obzir da referentna vrednost godišnje efektivne doze primljene konzumiranjem pijaćih voda iznosi $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$, izuzimajući izotope ^{222}Rn , ^3H i ^{40}K [WHO, 2008], i da granična vrednost koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi iznosi 100 Bq l^{-1} [Službeni glasnik RS 86/2011], ni jedan od uzoraka voda iz tabela 5.5 i 5.6 ne prelazi zakonom propisanu granicu.

Izmereni sadržaj ^{226}Ra ¹⁹ u nekim uzorcima predstavljen je u tabeli 5.8. Prema pravilniku [Službeni glasnik RS 86/2011], izvedena koncentracija ^{226}Ra u vodi za piće ne sme

¹⁹ Sadržaj ^{226}Ra određen je u kumulativnim uzorcima voda γ -spektrometrijskim merenjima HPGe spektrometrom (Canberra proizvođač). Nominalna efikasnost detektora je 36%, a rezolucija 1,9 keV. Detekcija se vrši unutar olovnog štita debljine 12 cm, prevučenog unutrašnjim slojem bakra debljine 3 mm. Vreme merenja je 50 ks. Detektor je povezan sa digitalnom jedinicom za prikupljanje spektara Canberra 1300 InSpector. Spektri gama zračenja su prikupljeni i analizirani softverom Canberra Genie 2000. Sve merne nesigurnosti su dobijene sa 95% nivoom poverenja. Prekoncentrisavanje radionuklida iz velikih zapremina vode je izvršeno MnO_2 taloženjem. Prethodno se uzorku vode doda HCl (da bi joj se pH vrednost dovela na 2) i voda se meša. Tada se dodaje KMnO_4 (na svakih 100 l vode doda se 2 g KMnO_4), a zatim NaOH (dovodi pH na vrednost 8-9), i na kraju, rastvor MnCl_2 (MnCl_2 : KMnO_4 = 1:1 g/g), koji formira MnO_2 . Zbog porasta koncentracije vodonikovih jona, u svežim vodama je potrebno ponovo podesiti pH na vrednost 8-9. Suspenzija MnO_2 se meša 2-3 h i radionuklidi se talože zajedno sa MnO_2 . Ovaj talog se sakupi sa dna suda i rastvara sa HCl i H_2O_2 u maloj zapremini (< 5 l) i presipa u plastičnu bocu koja se odnosi na γ -spektrometrijsku analizu [Lehto and Hou, 2011].

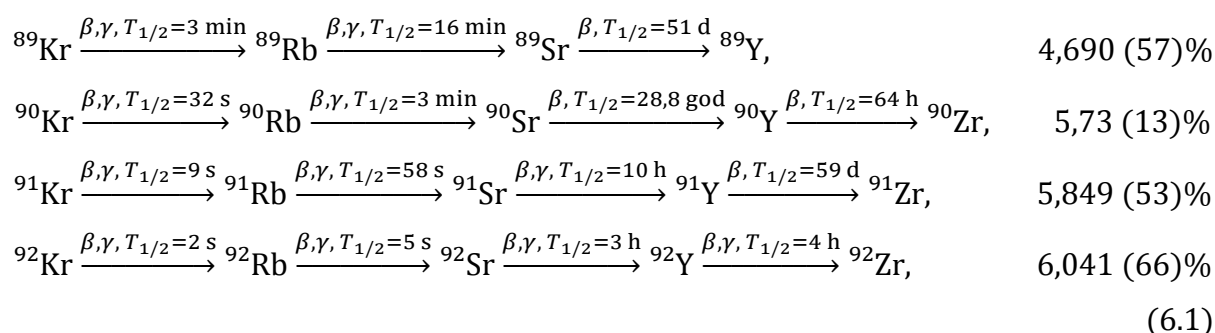
premašiti $0,49 \text{ Bq l}^{-1}$, što je ispunjeno za analizirane uzorke iz tabele 5.8. Uzorci su odmah po uzorkovanju bili mereni na gama-spektrometru, tako da je sigurno da bi nakon dostizanja ravnoteže sa ^{222}Rn , rezultati koncentracija ^{226}Ra bili i do 20% viši od prezentovanih. U svakom slučaju, može se videti da uzorci koji imaju veće koncentracije ^{226}Ra (tabela 5.8) imaju i veće vrednosti izmerenih koncentracija ^{222}Rn (tabele 5.5 i 5.6) – to je slučaj sa vodama uzorkovanim u Limanskom parku i na Ribarskom ostrvu, što dokazuje da radon detektovan u vodama potiče od prisustva radijuma. Kako korelacija između koncentracija ova dva radionuklida u vodama nije jednoznačna jer treba uzeti i geološka i hidrogeološka razmatranja u obzir, na osnovu ovako malog broja analiziranih uzoraka ne bi se smela izvoditi bilo kakva konačna međusobna zavisnost. Merenja ^{222}Rn i ^{226}Ra u uzorcima podzemnih voda objavljena u radu [Jowzaee, 2013] takođe su potvrdila da sadržaj radona u vodi koji direktno nastaje raspadom radijuma predstavlja svega nekoliko procenata ukupne izmerene koncentracije aktivnosti radona u vodi.

6 Određivanje sadržaja stroncijuma ^{90}Sr u vodi

Vreme poluraspada ^{90}Sr je 28,8 godina, što znači da je nakon otpuštanja dugo prisutan u biosferi, a vreme biološkog raspada procenjuje se na 1-10 godina, zavisno od vrste i starosti organizma, što ga čini radiološki relevantnim radinuklidom. Zbog relativno dugog fizičkog i biološkog perioda poluraspada, kao i visokog prinosa (~6%) pri fisiji ^{235}U ili ^{239}Pu [Vaca et al, 1998], monitoring koncentracije radioizotopa ^{90}Sr u životnoj sredini stalno je aktuelan.

6.1 Stroncijum (^{90}Sr) u životnoj sredini

Veštački²⁰ radioizotop ^{90}Sr , jedan od 19 radioaktivnih izotopa stroncijuma, nastaje fisijom teških jezgara, pa je u životnu sredinu dospelo atmosferskim padavinama posle testova nuklearnih oružja ili nuklearnih akcidenata (tabela 1.3). Njegova koncentracija u severnoj hemisferi 3-5 puta je veća nego u južnoj hemisferi. U slučaju nuklearnih eksplozija i reaktorskih akcidenata, pored ^{90}Sr , u životnu sredinu se oslobađaju i drugi nestabilni izotopi stroncijuma, ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,53$ d), ^{91}Sr ($T_{1/2} = 9,6$ h), ^{92}Sr ($T_{1/2} = 2,7$ h), ^{91}Y ($T_{1/2} = 58,5$ d), koji imaju isti biološki uticaj ali nisu toliko opasni zbog znatno kraćih perioda poluraspada. Pomenuti radioizotopi se dominantno generišu pri fisiji ^{235}U sa termalnim neutronima, čije se fisione lančane reakcije i njihovi prinosi mogu sumirati sledećim jednačinama [Groska et al, 2012], koje dovode do stabilnih izotopa ^{89}Y i cirkonijuma:



Pored monitoringa površinskih voda oko nuklearnih reaktora, vrlo su popularne i kontrole sadržaja stroncijuma u mleku i mlečnim proizvodima²¹ (mleko sadrži 0,1 mg l⁻¹ prirodnog stroncijuma, pa je moguća kontaminacija mleka izotopom ^{90}Sr ukoliko je prisutna povišena koncentracija ^{90}Sr u životnoj sredini) [Stamoulis et al, 2007], zatim u matricama kao što su meso, vegetacija, zemljište, urin i kosti [L'Annunziata, 2012]. Pošto je Sr^{2+} po hemijskim osobinama sličan kalcijumu Ca^{2+} , biološki analog stroncijuma u organizmu je kalcijum, zbog

²⁰ U rudama urana spontana fisija je redak fenomen, ali je potvrđeno postojanje ovoga procesa u prirodi. Fisioni produkti reaguju kasnije sa neutronima i produkuju transuranske elemente čije se prisustvo može u tragovima utvrditi u rudama urana. Procenjeno je da je aktivnost ^{90}Sr stvorenog na ovaj način 50 PBq i da je koncentracija njegove aktivnosti 2 $\mu\text{Bq kg}^{-1}$ [Tykva and Berg, 2004].

²¹ Ukoliko se određuje sadržaj ^{90}Sr u mleku, treba voditi računa o interferenciji ^{40}K Čerenkovljevog zračenja – s obzirom da mleko sadrži kalijum, u slučaju povišene koncentracije ^{40}K ($E_{\text{max}}=1312$ keV) emitovaće se i Čerenkovljevo zračenje, za koje takođe treba odrediti efikasnost detekcije u LS brojaču da bi bilo moguće izmeriti i prisutnu koncentraciju aktivnosti ^{40}K .

čega stroncijum koji dospe u organizam sledi metabolički put kalcijuma i nedostatak kalcijuma u prisustvu stroncijuma biće zamenjen ovim elementom u ljudskom skeletu [Sarap et al, 2011], pa je kontrola nivoa ^{90}Sr vrlo česta u vodi za piće, mleku i životnim namirnicama. Maksimalna dozvoljena granica kontaminacije vode stroncijumom ^{90}Sr iznosi 125 Bq l^{-1} [Euratom, 1989], dok je ova granica u vodi za piće 300 mBq l^{-1} [U.S. FDA, 2004], a u našoj zemlji je propisana granica $4,9 \text{ Bq l}^{-1}$ [Službeni glasnik RS 86/2011].

Tabela 6.1. Karakteristike $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$

	^{90}Sr	^{90}Y
$E_{max} (\beta)$	546 keV	2280 keV
Maksimalni domet β^- u vazduhu	9 m	10,62 m
Maksimalni domet β^- u vodi	11 mm	12 mm
Vreme poluraspada	28,8 god	64,1 h

Prema šemi raspada datoj na slici 3.2, ^{90}Sr je čist beta emiter koji prelazi u ^{90}Y , koji je takođe čist beta emiter (karakteristike pomenutih radionuklida date su u tabeli 6.1). Kvantitativna analiza radiostroncijuma uključuje četiri aspekta: pretretman uzorka (prevođenje uzorka u adekvatnu matricu), prekoncentraciju, hemijsku separaciju i detekciju β -zračenja [L'Annunziata, 2012].

6.2 Čerenkovljevo zračenje

Čerenkovljevo zračenje predstavlja emisiju fotona pri prolasku naelektrisane čestice čija je brzina veća od fazne brzine prostiranja svetlosti u tom medijumu (može biti bilo koja transparentna čvrsta ili tečna sredina). Teoretski ga je predvideo Heaviside 1888, a eksperimentalno potvrdio P.A.Čerenkov 1934. godine. Ovo zračenje je posledica asimetrične lokalne polarizacije sredine duž putanje naelektrisane čestice, koje nastaje depolarizacijom u osnovno stanje atoma sredine, i vrši se na račun kinetičke energije naelektrisane čestice. Talasni front ima oblik konusa oko pravca kretanja čestice.

Razmotrimo ukratko fenomen emisije Čerenkovljevog zračenja u slučaju kada se elektron kreće brzinom v u nekoj materijalnoj transparentnoj sredini. Brzina svetlosti u toj sredini, c' , definisana je kao

$$c' = \frac{c}{n}, \quad (6.2)$$

gde je:

- c – brzina svetlosti u vakuumu;
- n – indeks prelamanja sredine.

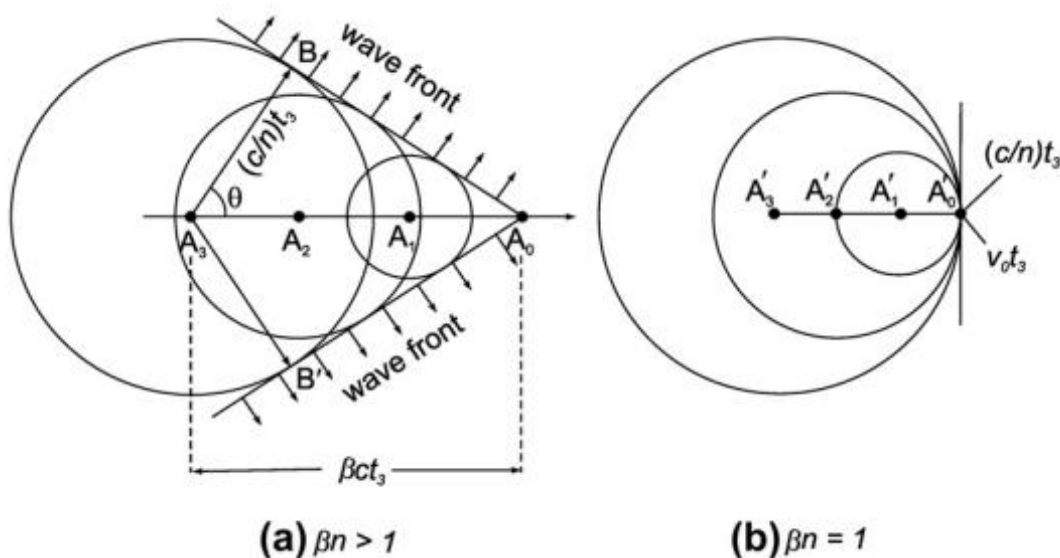
Polje elektrona je rezultat superpozicije sfernih talasa retardovanog potencijala koji se kontinualno emituju od strane elektrona (koji se kreće brzinom v) i prostiru brzinom c' . Na slici 6.1a vidi se da je svaka tačka trajektorije elektrona izvor uzastopno emitovanih sfernih talasa, koji je u trenucima $t = -t_3$, $t = -t_2$ i $t = -t_1$ stigao do tačaka A_3, A_2 i A_1 , respektivno, a u momentu posmatranja $t = 0$ nalazi se u tački A_0 . Kako se sferni talasi prostiru

faznom brzinom svetlosti u toj sredini, njihovi radijusi u tačkama A_3, A_2, A_1 i A_0 su $(c/n)t_3, (c/n)t_2, (c/n)t_1$ i 0 , respektivno. Razmatranjem slike 6.1 može se odrediti prag brzine elektrona da bi došlo do emisije Čerenkovljevog zračenja. Ukoliko se brzina smanjuje, skraćuju se rastojanja među tačkama A_i . Pri nižim brzinama jedna sfera nalazi se potpuno unutar druge i one ne formiraju obvojnici. Prag brzine, $\beta n = 1$, je slučaj kada tačka A zauzima poziciju A_0' na površini sfere, slika 6.1b, i sfere imaju jedino zajedničku tangentu u tački A_0' . Tada je $(c/n)t_3 = v_0 t_3$, i konus sfernih talasa je kompresovan u ravan normalnu na osu kretanja u tački A_0' . Obvojnica sfernih talasa u $v > c'$ slučaju je konus sa vrhom u tački A_0 i generatrisama A_0B i A_0B' u ravni crteža. Talasni front obrazuje sa pravcem kretanja elektrona ugao θ , a ukoliko izračunamo put talasnog fronta i pređeni put elektrona dobija se uslov:

$$\cos \theta = \frac{A_3B}{A_3A_0} = \frac{(c/n)t_3}{\beta ct_3} = \frac{1}{\beta n}, \quad (6.3)$$

gde je $\beta = v/c$, relativna fazna brzina kretanja naelektrisane čestice, tj. elektrona, i predstavlja odnos brzine čestice i brzine svetlosti u vakuumu. Dakle, Čerenkovljevo zračenje je anizotropno, tj. emituje se pod uglom θ u odnosu na pravac kretanja elektrona, pošto interferencija sprečava njegovo prostiranje u svim drugim pravcima. Uslov (6.3) ispunjen je jedino u slučaju

$$\beta n > 1. \quad (6.4)$$



Slika 6.1. Hajgensova konstrukcija sfernih talasa retardovanog potencijala produkovanih prolaskom naelektrisane čestice u nekoj sredini od tačke A_3 do A_0 brzinama: (a) $\beta n > 1$; (b) $\beta n = 1$ [L'Annunziata, 2012]

Ugao emisije θ zavisi od fazne brzine elektrona i od indeksa prelamanja sredine u kojoj se taj elektron kreće. Maksimalni ugao emitovanog zračenja dobija se u slučaju $\beta = 1$, pa pri kretanju elektrona u vodi ($n = 1,333$) iznosi $\theta_{max} = \cos^{-1}\left(\frac{1}{n}\right) = 41,4^\circ$.

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

$$\beta = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\frac{E}{m_0 c^2} + 1} \right)^2}, \quad (6.5)$$

u kom figuriše energija mirovanja elektrona, $m_0 c^2 = 511$ keV. Kada se u izrazu (6.5) primeni granična vrednost β za produkciju Čerenkovljevog zračenja, $\beta n = 1$, dobija se vrednost energetskog praga elektrona,

$$E_{prag} = m_0 c^2 \left[\left(1 - \frac{1}{n^2} \right)^{-1/2} - 1 \right], \quad (6.6)$$

koja zavisi od indeksa prelamanja sredine. Energetski prag je niži što su naelektrisane čestice koje produkuju Čerenkovljevo zračenje lakše, i što je indeks prelamanja sredine viši, zbog čega bi efikasnost detekcije u tom slučaju rasla. Za elektrone koji se kreću u vodi važi $E_{prag} = 262$ keV.

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

$$W = \frac{e^2}{c^2} \int \omega d\omega \int_{\beta n > 1} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) dl, \quad (6.7)$$

gde je:

- l – dužina pređenog puta zavisna od β ;
- ω – frekvencija Čerenkovljevog zračenja.

U izrazu (6.7) donja granica integracije predstavlja prag brzine za produkciju Čerenkovljevog zračenja u datoj sredini, u slučaju kad je dužina puta $l \gg \lambda$, tj. mnogo veća od talasne dužine emitovanih fotona. Računi pokazuju da je emitovana energija po jedinici puta $dW/dl \sim \text{kV/cm}$, što znači da je gubitak energije elektrona usled emisije Čerenkovljevog zračenja zanemarljiv u poređenju sa jonizacionim gubicima.

Čerenkovljevo zračenje predstavlja kontinualni spektar talasnih dužina u UV i vidljivom području sa maksimumom na 420 nm. Poznavanje intenziteta emitovanih fotona od posebnog je interesa u slučaju merenja Čerenkovljevog zračenja radi identifikacije i analize radionuklida. Intenzitet, tj. ukupan broj fotona emitovanih od strane elektrona inicijalne energije E u spektralnom regionu ograničenom talasnim dužinama od λ_1 do λ_2 , izražava se prema:

$$N_E = 2\pi\alpha \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \int_{\beta=\beta_{max}}^{\beta=\frac{1}{n}} \left(1 - \frac{1}{\beta^2 n^2} \right) dl, \quad (6.8)$$

gde je $\alpha \sim 1/137$, konstanta fine strukture. Relativna fazna brzina elektrona duž puta l opada od inicijalne, β_{max} , do praga brzine $\beta_{prag} = 1/n$ potrebnog za emisiju Čerenkovljevog zračenja. Pretpostavka je da je indeks prelamanja konstanta u celom ispitivanom spektralnom

području. Na osnovu izraza (6.8) procenjuje se da elektron energije 500 keV, krećući se u vodi ($n = 1,333$) generiše 10 fotona duž puta od 0,1 cm, koji se nalaze u oblasti vidljivog spektra od $\lambda_1 = 400$ nm do $\lambda_2 = 600$ nm. Domet elektrona od 500 keV je 0,2 cm, pa bi jedan takav elektron generisao ukupno 20 fotona u vodi. Ovaj proračun, izveden za kretanje jednog elektrona poznate energije u vodi, daleko je komplikovaniji u slučaju β -čestica emitovanih u toku raspada radionuklida, pa se izraz (6.8) mora kombinovati sa funkcijom energetske raspodele emitovanih elektrona. Ukoliko je p_E verovatnoća emitovanja elektrona (raspadom nekog radionuklida) čije su energije u intervalu E i $E + dE$, onda se srednji ukupni intenzitet Čerenkovljevih emitovanih fotona po elektronu izražava na osnovu:

$$I = \int_0^{E_{max}} p_E N_E dE . \quad (6.9)$$

Za elektrone koji ispunjavaju uslov energetske praga (6.4), intenzitet fotona se takođe izražava i preko broja Čerenkovljevih fotona produkovanih po jediničnoj energiji fotona,

$$\frac{dN}{dE} = L \frac{\alpha}{\hbar c} \sin^2 \theta , \quad (6.10)$$

gde figurišu:

- L – dužina pređenog puta elektrona;
- $\hbar = h/2\pi$, h je Plankova konstanta.

U krajnjem slučaju, na osnovu izraza (6.10), ultrarelativistički elektron ($\beta = 1$; 1000 GeV) bi duž puta $L = 1$ cm u vodi emitovao $N = 320$ fotona unutar spektralnog intervala $\Delta E = 2$ eV. Ako se uzme u obzir srednja efikasnost detekcije instrumenta u pomenutom spektralnog delu vidljivog spektra, $\varepsilon = 0,1$, samo $N = 32$ fotona će biti registrovano. Ova efikasnost detekcije Čerenkovljevih fotona od strane instrumenta nikako nije efikasnost detekcije brojanja čestica koje interaguju u nekoj sredini i koja se koristi u analizi određenog radionuklida (efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja može biti i do 70%).

Mehanizam emisije Čerenkovljevih fotona ne podrazumeva hemijsku fluorescenciju, pa samim tim ni relativno dugo vreme fluorescentnih deekscitacija. Vreme trajanja Čerenkovljevog fotonskog bleska generisano od strane elektrona energije 1 MeV u vodi procenjeno je da iznosi $0,326 \cdot 10^{-12}$ s (ukoliko je svetlosni impuls detektovan na rastojanju 1cm paralelno putanji čestice u intervalu talasnih dužina 300-350 nm). Detekcija Čerenkovljevih impulsa uglavnom se odvija putem PMT-a. U većini tečnih scintilacionih brojača, fotokatode se sastoje od dve fotomultiplikatorske cevi pod uglom 180° jedna naspram druge. Iako ovo nije optimalna postavka za detekciju usmerenog Čerenkovljevog zračenja, reflektujući materijal sa površine zidova komore za merenje omogućuje koincidentno brojanje Čerenkovljevih fotona u fotomultiplikatorima.

6.2.1 Detekcija Čerenkovljevog zračenja u tečnom scintilacionom brojaču

Najčešće korišćene metode izdvajanja ^{90}Sr su: oksalna metoda, ekstrakciona metoda pomoću tri-butyl-fosfata, jonoizmenjivačka metoda izdvajanja Sr od Ca, ekstrakciona hromatografija pomoću Sr smole [Sarap et al, 2011]. Merenja ^{90}Sr se vrše u gasnim proporcionalnim brojačima, tečnim ili plastičnim scintilacionim brojačima [Mosqueda et al,

2007]. Postoje dva pristupa merenjima, merenje ^{90}Sr aktivnosti odmah nakon izolacije izotopa, ili čekanje da se dostigne ravnoteža sa potomkom ^{90}Y i merenje aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Manje konvencionalna metoda merenja aktivnosti ^{90}Sr je detekcija Čerenkovljevog zračenja tečnim scintilacionim brojačima, koristeći sistem PMT-a unutar brojača, bez mešanja uzorka sa tečnim scintilatorima. Čerenkovljevo zračenje je usmereno, intenzitet mu zavisi od indeksa prelamanja sredine u kojoj se prostire [Vaca et al, 1998]. Predstavlja kontinualni spektar talasnih dužina 250-600 nm (u optičkom i UV delu elektromagnetnog spektra), tako da ga mogu detektovati fotomultiplikatori LSC uređaja, a odgovor fotomultiplikatora takođe zavisi od talasne dužine [Manjon et al, 2002b]. Efikasnost detekcije nelinearno raste sa srednjom energijom beta zračenja [Mietelski et al, 2006]. Quantulus 1220TM je, pored tačne scintilacione spektroskopije, izuzetno pogodan za detekciju Čerenkovljevog zračenja, uzimajući u obzir njegov sistem pasivne i aktivne zaštite koja omogućuje niskofonska merenja.

Istraživanja su pokazala da je voda najadekvatniji medij pri detekciji Čerenkovljevog zračenja – bolji od organskih tečnosti sa većim indeksom refrakcije kao što su TBP ili CS_2 , jer u njima hemiluminescentne reakcije nasumično interferiraju u detektovanim odbrojima. Sličnu efikasnost detekcije kao u vodi moguće je dobiti eventualno u polistirenu rastvorenom u etil acetatu ili u polistirenu uronjenom u vodi [Mietelski et al, 2006].

Većinu Čerenkovljevog zračenja (98.6%) generišu elektroni emitovani iz ^{90}Y [Tsroya et al, 2012]. Zbog daleko kraćeg perioda poluraspada, ^{90}Y je već nakon 18 dana, tj. nakon $\sim 7 T_{1/2}$ (^{90}Y) u radioaktivnoj ravnoteži sa svojim pretkom ^{90}Sr . Dakle, merenjem aktivnosti ^{90}Y zapravo se određuje i aktivnost ^{90}Sr , što je prednost zbog velikih brzina elektrona emitovanih iz ^{90}Y koje generišu Čerenkovljevo zračenje u medijumima kao što su voda, mleko itd. Efikasnost detekcije i *background* zavise od LS brojača, protokola brojanja i tipa viala, a među LS brojačima, Quantulus 1220TM je pokazao najbolje performanse pri detekciji Čerenkovljevog zračenja [Gerstmann and Tschopp, 2006]. Uglavnom se u uzorcima radioanalitičkim metodom ^{90}Y izdvoji i razblaži azotnom ili hlorovodoničnom kiselinom, pri čemu efikasnost detekcije u 20 ml plastičnim vialima iznosi $\sim 70\%$ [Gerstmann and Tschopp, 2006].

U disertaciji je primenjena i optimizovana direktna metoda merenja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ aktivnosti, koja je predložena u radu [Stamoulis et al, 2007]. Uzorci zapremine 20 ml odmere se u plastične viala, nakon čega su spremni odmah za merenje. *Background* uzorci pripremaju se odmeravanjem 20 ml destilovane vode. U svakom setu merenja potrebno je izmeriti i *background* i standard radi postizanja istih uslova merenja. Pre određivanja koncentracije aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u nepoznatom uzorku, potrebno je sistem kalibrisati, tj. odrediti efikasnost detekcije za dati tip viala i zapreminu uzorka merenjem kalibracionih standarda poznatih aktivnosti. Za kalibraciju detektorskog sistema je korišćen standardni kalibracioni izvor $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, pripremljen u rastvoru $20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2 + 20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{ g l}^{-1} \text{ HNO}_3$, specifične aktivnosti $38,18 (19) \text{ Bq ml}^{-1}$ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5% (*Czech Metrology Institute Inspectorate for Ionizing Radiation*). Račun koncentracije aktivnosti i prag detekcije utvrđuju se prema sledećem:

1. Koncentracija aktivnosti stroncijuma, A [Bq l^{-1}], i njena kombinovana merna nesigurnost $u_c(A)$ [Bq l^{-1}], izračunavaju se prema izrazima:

$$A = \frac{R_s - R_b}{\varepsilon V}, \quad (6.11)$$

$$u_c(A) = A \sqrt{\frac{u_{R_N}^2}{R_N^2} + \frac{u_\varepsilon^2}{\varepsilon^2} + \frac{u_V^2}{V^2}}, \quad (6.12)$$

gde figurišu:

R_s [s^{-1}] i R_b [s^{-1}] – odbroji u uzroku i *background*-u, respektivno;

R_N [s^{-1}] = $R_s - R_b$, neto odbroj uzorka;

u_{R_N} [s^{-1}] = $\sqrt{u_{R_s}^2 + u_{R_b}^2}$, merna nesigurnost neto odbroja R_N ;

V [l] – zapremina analiziranog uzorka;

ε – efikasnost detekcije;

u_{R_s} [s^{-1}], u_{R_b} [s^{-1}], u_ε , u_V [l] – merne nesigurnosti R_s , R_b , ε , V , respektivno.

2. Minimalna detektibilna aktivnost MDA određena je prema:

$$MDA = 3,29 \frac{\sigma(R_b) \sqrt{2}}{\varepsilon V}, \quad (6.13)$$

u kom figuriše $\sigma(R_b)$, merna nesigurnost odbroja *background*-a. Povećavanjem vremena merenja smanjuje se $\sigma(R_b)$, pa se i postignuta donja granica detekcije koncentracije aktivnosti stroncijuma smanjuje.

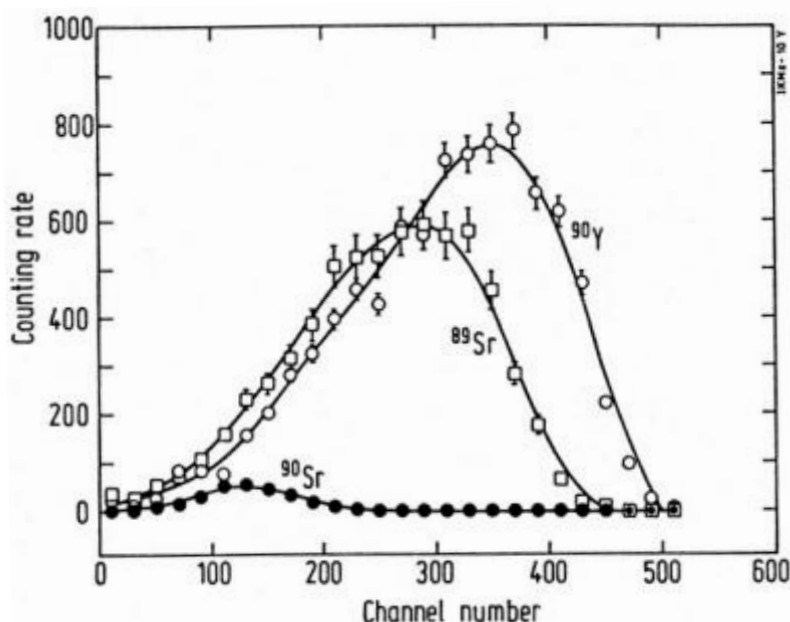
Prednost metode je što je izrazito jednostavna i jeftina, ne zahteva nikakvu hemijsku pripremu pa je veoma brza, a uzorak se nakon merenja može koristiti u druge svrhe. Ovo je naročita prednost s obzirom da su metode separacije stroncijuma kompleksne, veoma skupe i mogu da traju po par nedelja [Groska et al, 2012], tako da je opisana direktna metoda zapravo najefikasnija *screening* metoda pogodna u slučaju nuklearnih akcidenata kada je potrebno brzo utvrditi da li je prisutna povećana koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u životnoj sredini. Takođe, nema interferencije od niskoenergetskih beta čestica ispod praga za Čerenkovljevo zračenje, ili od γ -zraka ili drugih radionuklida koji ne mogu generisati Čerenkovljevo zračenje. S obzirom da nema mešanja sa scintilacionom koktelom, u uzorcima nema hemiluminescencije kao ni hemijskog prigušenja. Nedostatak metode je, pored ograničenja u granici detekcije u odnosu na sve druge metode hemijske separacije, da se pri analizi netransparentnih uzoraka javlja obojeno prigušenje pri kojem se efikasnost detekcije redukuje a samim tim se mogu dobiti preniske vrednosti u rezultatima. Obojene i zamućene vode nisu neuobičajena pojava pri uzorkovanju površinskih i podzemnih voda, pa je razmatranje problema i korekcija prigušenja detaljnije objašnjena u odeljku 6.3.3.

Interferencija sa drugim radionuklidima. Problem interferencije sa drugim radionuklidima prisutnim u merenom uzorku koji bi takođe mogli emitovati Čerenkovljevo zračenje diskutovan je u radovima [Stamoulis et al, 2007; Grau Carles and Maloda, 1995]: Izotop ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ d) je beta emiter sa dve glavne grane raspada ($E_{max,1} = 334$ keV, $I_{\beta,1} = 7,3\%$ i $E_{max,2} = 606$ keV, $I_{\beta,2} = 90\%$), tako da bi, u principu, imao manju efikasnost detekcije od $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (na TriCarb-u je utvrđena efikasnost 1,3%), ali bi se njegovo prisustvo moglo detektovati γ -spektroskopskim metodama (linija $E_\gamma = 364,5$ keV, $I_\gamma = 82\%$). Drugi problem bi mogao nastati ukoliko je ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,07$ god) prisutan u uzorku ($E_{max,1} = 514$ keV, $I_{\beta,1} = 94,4\%$ i $E_{max,2} = 1175,6$ keV, $I_{\beta,2} = 5,6\%$), ali je utvrđeno da je njegov doprinos Čerenkovljevom zračenju manji od 5% (na TriCarb-u je utvrđena efikasnost 2,1%), a takođe ga je moguće detektovati γ -spektroskopijom (linija $E_\gamma = 661,7$ keV, $I_\gamma = 85\%$). Dalje, ^{40}K ($T_{1/2} = 1,277 \cdot 10^9$ god, $E_{max} = 1312$ keV, $I_\beta = 89,3\%$) verovatnije je da bi se

našao u uzorcima mleka, a efikasnost detekcije putem Čerenkovljevog zračenja u vodi je $\approx 30\%$. Takođe ga je moguće detektovati γ -spektroskopijski (linija $E_\gamma = 1460,8$ keV, $I_\gamma = 11\%$).

Najproblematičnije je prisustvo izotopa ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,53$ d) koji je dominantno beta emiter ($E_{max} = 1495$ keV, $I_\beta = 99,99\%$), a s obzirom na njegovu visoku energiju, efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja je dosta visoka, 30-40%. ^{89}Sr ima gama liniju vrlo slabog intenziteta, $E_\gamma = 909$ keV, $I_\gamma = 0,01\%$, tako da ukoliko je prisutan u uzorku, potrebno je izvršiti hemijsku separaciju izotopa ^{89}Sr , u suprotnom, izmerena koncentracija aktivnosti uzorka koji nije prošao kroz hemijsku pripremu predstavlja ukupnu aktivnost $^{89,90}\text{Sr}$.

Pomenuti radionuklidi mogu se naći u površinskim vodama jedino u slučaju nuklearnog akcidenta, ali kako se u situacijama kada je detektovana povišena aktivnost uzorci redovno analiziraju i metodama γ -spektroskopije, njihovo prisustvo bi bilo detektovano, pa bi se njihov doprinos oduzeo od ukupnog odbroja Čerenkovljevog zračenja.



Slika 6.2. Preklapanje spektara Čerenkovljevog zračenja tri radionuklida iste aktivnosti od 250 Bq u vodi [L'Annunziata, 2012]

Dakle, γ -spektroskopija bi detektovala koncentraciju aktivnosti ^{131}I , ^{137}Cs , ^{40}K i na osnovu tih vrednosti (uz poznatu efikasnost detekcije pojedinačnih radionuklida) bi se oduzeli odgovarajući odbroji od ukupnog neto odbroja spektra generisanog Čerenkovljevom zračenjem u uzorku. Preostali odbroji reprezentovali bi ukupnu koncentraciju aktivnosti radioaktivnih stroncijumovih izotopa $^{89,90}\text{Sr}$, s obzirom da predstavljeni *screening* metod ne može razlikovati ova dva izotopa stroncijuma. Preklapanje spektara Čerenkovljevog zračenja ^{89}Sr i ^{90}Y prikazano je na slici slici 6.2. Efikasnost detekcije ^{89}Sr i ^{90}Y je visoka, 40% i 70%, respektivno, dok za ^{90}Sr iznosi $< 1,4\%$ [L'Annunziata, 2012].

U slučaju monitoringa podzemnih voda, utvrđeno je da nema interferencije ^{89}Sr ili ^{91}Y , a da su koncentracije aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ bliske detekcionom limitu, dok se u slučaju nuklearnih akcidenta i merenja otpadnih voda oko reaktora očekuju povišene koncentracije ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y i ^{91}Y [Groska et al, 2012]. Međutim, objavljena merenja u podzemnim i površinskim vodama

oko Černobila LSC tehnikama pokazala su da vode sadrže povišenu koncentraciju ^3H , ^{137}Cs i ^{90}Sr . Destilacijom su uzorci bili spremni za merenje ^3H , a utvrđeno je da prilikom detekcije Čerenkovljevog zračenja u visokoaktivnim vodama nije bilo interferencije sa drugim radionuklidima, dakle, γ -spektroskopija je prvo detektovala sadržaj ^{137}Cs i srazmerno utvrđenoj aktivnosti bi se ^{137}Cs odbroji oduzeli od spektra Čerenkovljevog zračenja u LS brojaču, nakon čega je bilo moguće odrediti aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [Buzinny et al, 2006].

U literaturi postoji više predloženih tehnika simultanog merenja ^{89}Sr i ^{90}Sr na LS brojačima. Najperspektivniji (sa nesigurnošću do 20%) je metod kombinacije detekcije Čerenkovljevog zračenja i merenja uzorka kom je dodat tečni scintilacioni koktel u dva prozora [L'Annunziata, 2012]. Alternativno, ukoliko bi se prethodno izvršila separacija stroncijuma u uzorcima, prikupljanje spektra Čerenkovljevog zračenja odmah nakon pripreme odredilo bi koncentraciju aktivnost ^{89}Sr , a ukoliko bi se isti uzorak merio nakon nekoliko dana, utvrdio bi se i sadržaj ^{90}Y (odnosno ^{90}Sr) u uzorku.

6.3 Rezultati i diskusija

6.3.1 Optimizacija metode

Konfiguracija sistema. Konfiguracija podešena u WinQ programu prikazana je u tabeli 6.2. Događaji koji su poreklom od Čerenkovljevog zračenja generisanog u uzorku nalaziće se u spektru SP11, dok su SP21 i SP22 takođe dostupni u programu EasyView radi kontrole rada zaštitnog detektora u Quantulus-u. S obzirom da su događaji Čerenkovljevog zračenja visokih amplituda, treba podesiti i *coincidence bias - high*.

Tabela 6.2. WinQ konfiguracija podešena za detekciju Čerenkovljevog zračenja

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

Input – selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – left and right pulses summed (=L+R)

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

L*R – left and right detectors in coincidence

Conversion inhibit pulse

G – guard pulse

N – no inhibit pulse

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

N – Half 1 always

G – Guard pulse

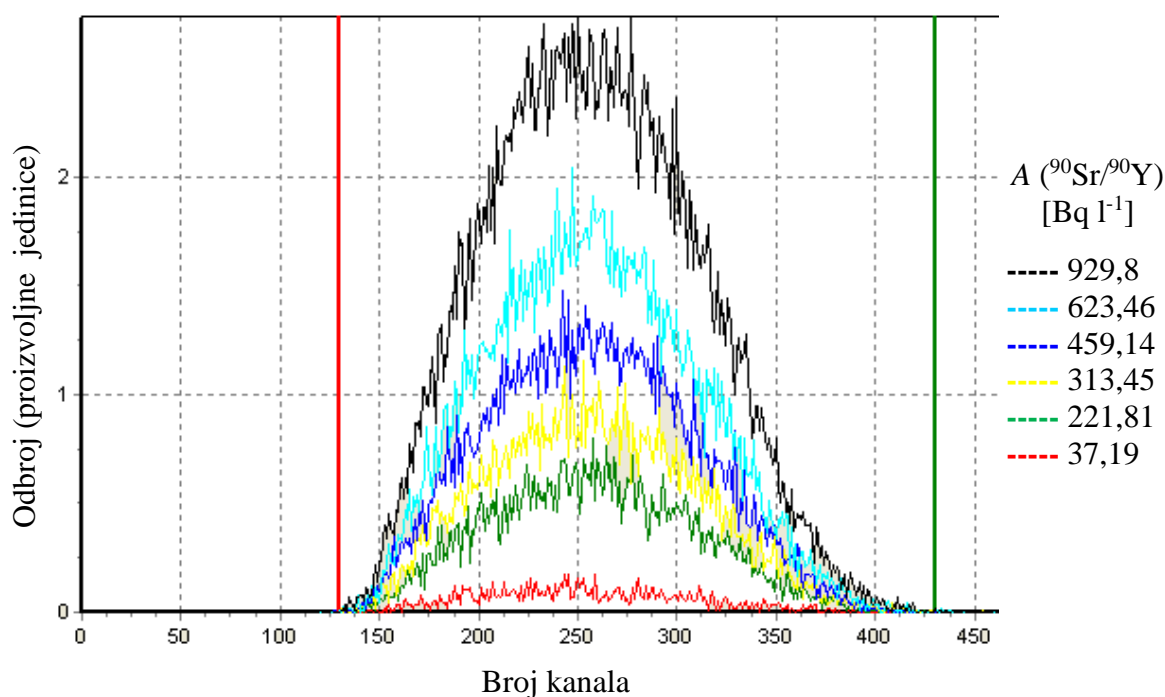
Uticao zapremine uzorka i tipa viala pri kalibraciji sistema. S obzirom da se Čerenkovljevo zračenje emituje pod specifičnim uglovima u odnosu na pravac kretanja elektrona, promene u zapremini uzorka će uticati na uglove skretanja po reflektujućem materijalu u okolnim zidovima komore za merenje postavljene naspram PMT-a. Rezultati eksperimentalnog utvrđivanja optimalne zapremine uzorka predstavljeni u radu [Vaca et al, 1998] su sledeći: povećanjem zapremine uzorka (u ispitivanom opsegu od 5 ml do 20 ml) raste nivo

pozadinskog zračenja, kao i efikasnost detekcije, ali i postignuta *MDA* blago raste. Maksimalna vrednost *FOM* postiže se sa 5 ml zapremine, ali je uobičajeno koristiti 20 ml uzorka za merenje, s obzirom da se za 20 ml postignuta *FOM* vrednost vrlo malo razlikuje, ali razblaživanjem do 20 ml se efekat obojenog prigušenja manje ispoljava. U radu [Mosqueda et al, 2007] zaključeno je da se pri zapremini uzorka od 10 ml postiže najniža granica detekcije i najviša vrednost *FOM*, ali je zapremina od 20 ml uzeta radi minimizacije efekata obojenog prigušenja. Stoga je u narednim eksperimentima dalje optimizacije metode uzimana zapremina uzorka od 20 ml.

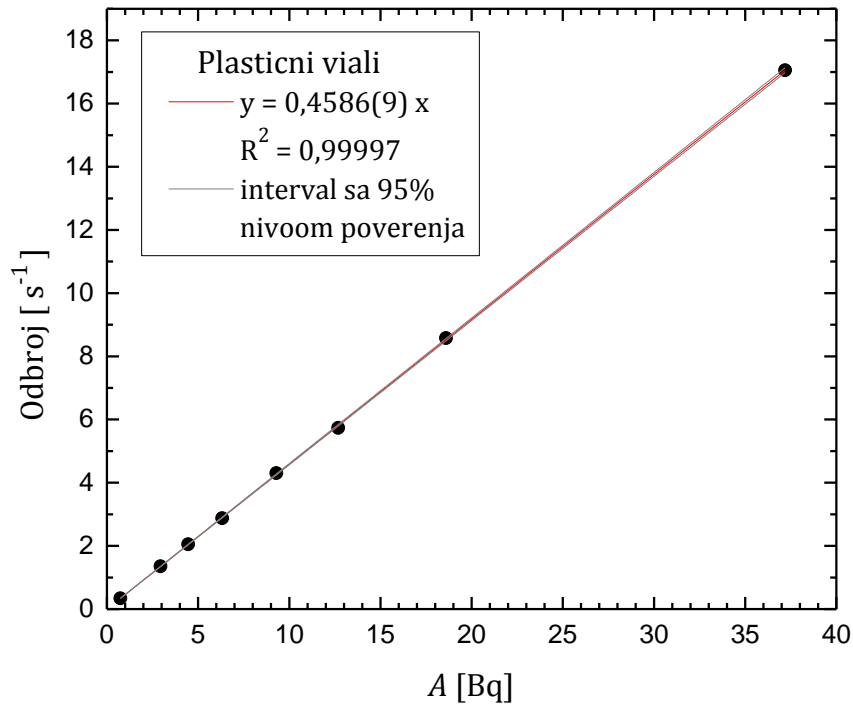
U svrhu kalibracije sistema pripremljeno je nekoliko kalibracionih uzoraka spajkovanjem (20 - 1000 μl) $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standarda različitih koncentracija u destilovanoj vodi, tako da je ukupna zapremina svakog uzorka iznosila 20 ml. Uzorci su ostavljeni 18 dana radi postizanja radioaktivne ravnoteže i zatim mereni u više ciklusa od po 100 min. Optimalni prozor za numeričku akviziciju podataka određen je na osnovu snimljenih spektara prema najvišoj *FOM* vrednosti prema (2.37), tabela 6.3, i postavljen je između kanala 130-430 (slika 6.3). Odbroj pozadinskog zračenja slabo zavisi od širine izabranog prozora, dok efikasnost opada sa sužavanjem prozora, tako da je odabran opseg koji pokriva čitav spektar. Izgled spektara koji su generisani Čerenkovljevim zračenjem $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u vodi prikazan je na slici 6.3.

Tabela 6.3. Selekcija optimalnog prozora (plastični viali)

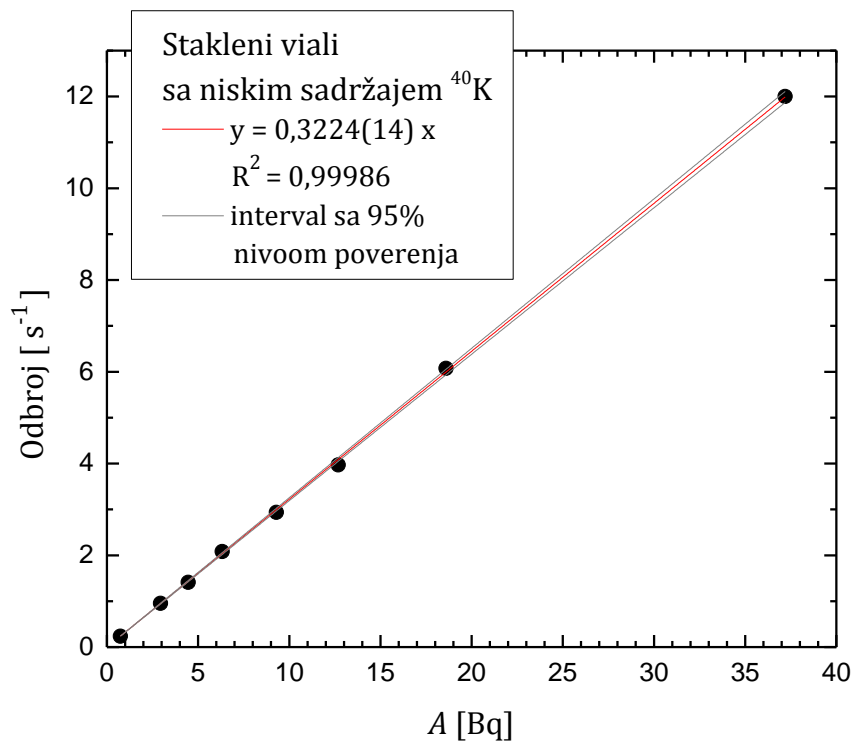
Opseg kanala	Efikasnost [%]	Background [s^{-1}]	<i>FOM</i>
130-430	45,86(9)	0,008	4381,5
150-400	45,606(24)	0,008	4333,1
180-370	42,56(7)	0,007	4312,7
190-360	40,35(6)	0,007	3876,5
200-350	37,62(8)	0,006	3931,3



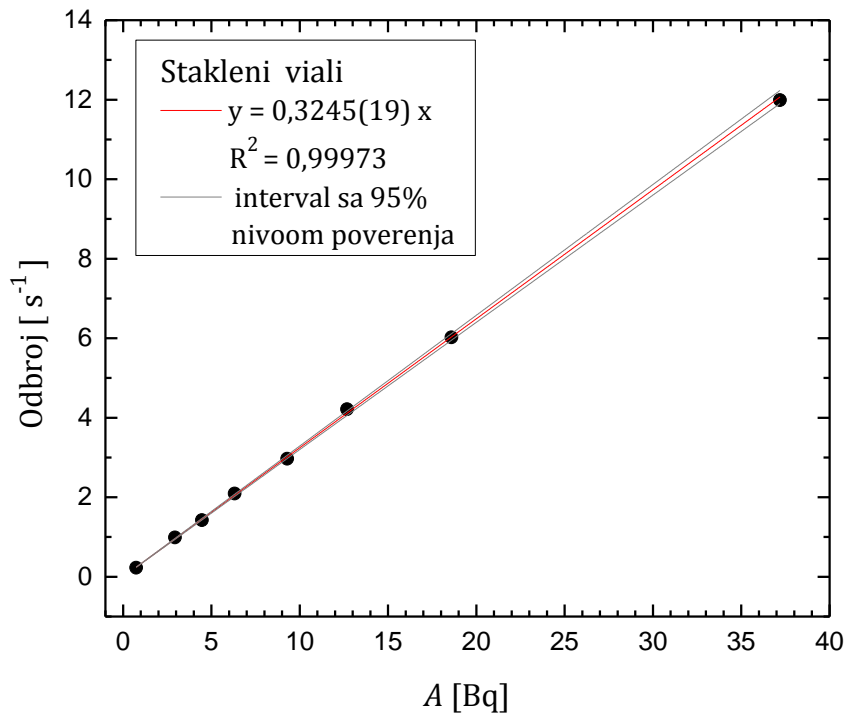
Slika 6.3. Spektar generisan Čerenkovljevim zračenjem $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (EasyView)



Slika 6.4. Kalibracija ^{90}Sr merenja u 20 ml vode u plastičnim vialima [Stojković et al, 2015c]



Slika 6.5. Kalibracija ^{90}Sr merenja u 20 ml vode u staklenim vialima sa niskim sadržajem ^{40}K [Stojković et al, 2015c]



Slika 6.6. Kalibracija ^{90}Sr merenja u 20 ml vode u staklenim vialima [Stojković et al, 2015c]

Kalibracione prave dobijene na osnovu odbroja izmerenih kalibracionih uzoraka ^{90}Sr poznatih koncentracija aktivnosti u tri tipa viala – plastičnim (kataloški broj viala: *Super PE vial Cat.No.* 6008117), staklenim (kataloški broj viala: *High Performance Glass Vial, Cat.No.* 6001009) i staklenim vialima sa niskim sadržajem ^{40}K (kataloški broj viala: *High Performance Glass Vial, Cat.No.* 6000134) predstavljene su na slikama 6.4-6.6. Podaci su u saglasnosti sa linearnim fitom, a efikasnost detekcije dobija se kao koeficijent pravca kalibracione prave.

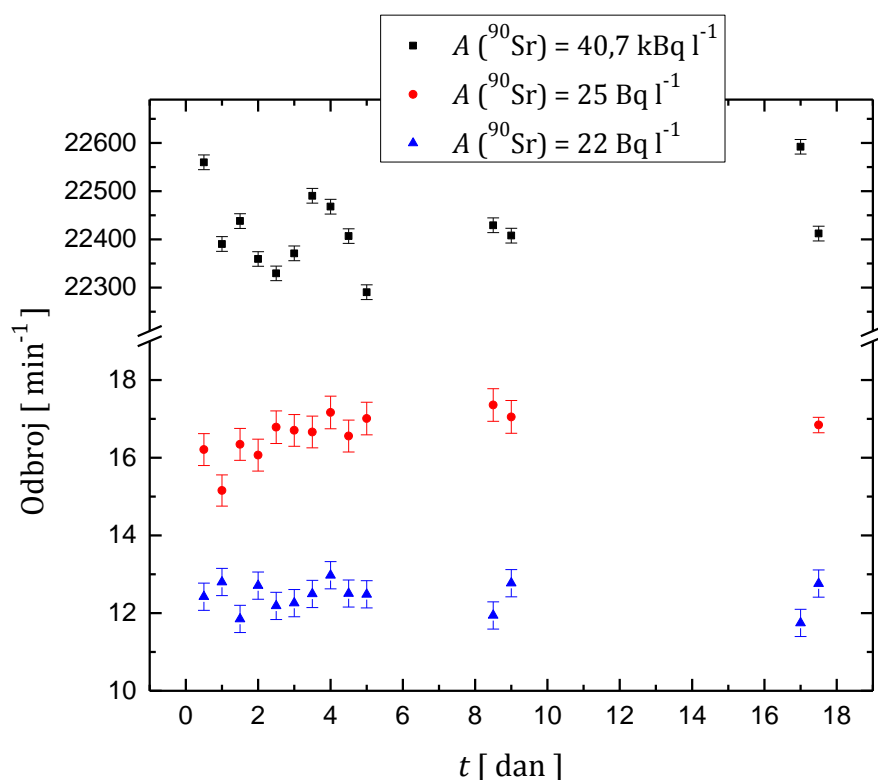
Pregled karakteristika određenog tipa viala – nivo pozadinskog zračenja, efikasnost detekcije i dobijena *FOM* vrednost dat je u tabeli 6.4. Očigledno je da plastični viali najbolje odgovaraju niskofonskim merenjima sadržaja stroncijuma u vodi, pre svega, imaju niži nivo pozadinskog zračenja od staklenih viala (usled prirodne radioaktivnosti u staklu poreklom od ^{40}K i izotopa U), što je dobro poznato i u literaturi [Vaca et al 1998; Mietelski et al, 2006; Mosqueda et al, 2007]. Dalje, u plastičnim vialima je veća efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja zbog efekata disperzije ili rasejanja anizotropnih (usmerenih) fotona u plastici, zbog kojih njihova raspodela postaje izotropna, pa raste i efikasnost brojanja (verovatnoća detekcije) fotona u fotomultiplikatorskim cevima. I poslednje, polietilen ima veći indeks prelamanja ($n = 1,5-1,54$) od borosilikatnog stakla ($n = 1,468-1,487$), što snižava energetski prag pri produkciji Čerenkovljevog zračenja od strane elektrona koji prolaze kroz zid viala sa 183 keV na 167 keV.

Efikasnost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u plastičnim vialima u 20 ml zapremine uzorka iznosi 45,86(9) %, što je u skladu sa rezultatima dobijenim na tečnom scintilacionom brojaču TriCarb 3170 TR/SL prema istoj metodi [Stamoulis et al, 2007].

Tabela 6.4. Selekcija pogodnih viala (opseg kanala je fiksiran na 130-430)

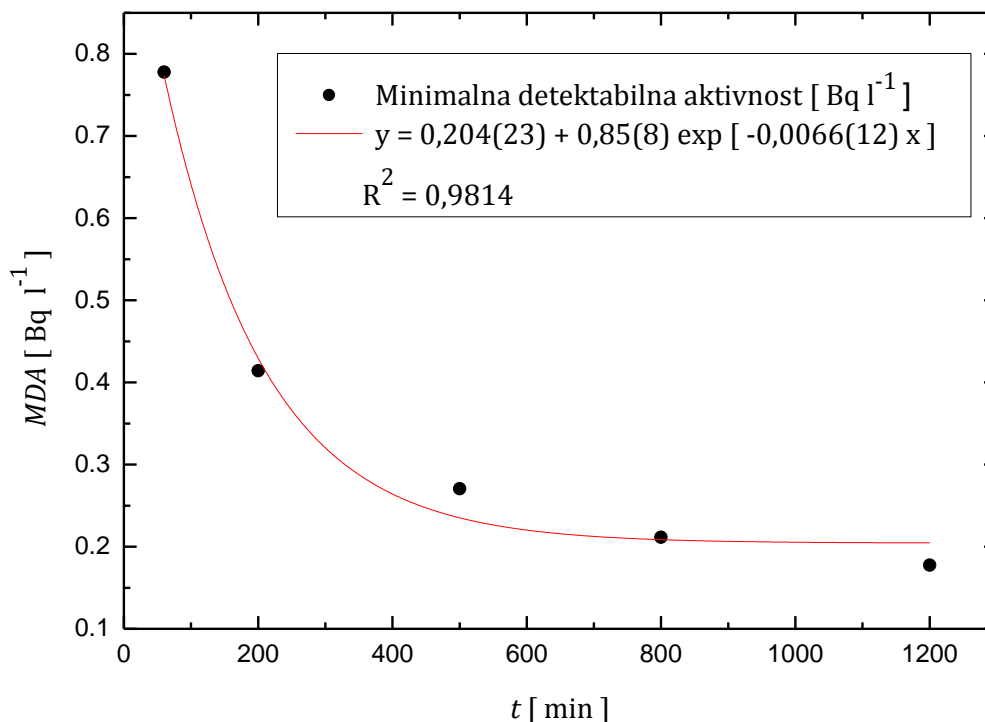
Tip viala (20 ml)	Efikasnost [%]	Background [s^{-1}]	FOM
Plastični	45,86 (9)	0,0080 (4)	4381,5
Stakleni	32,45 (19)	0,0210 (8)	835,7
Stakleni - sa niskim sadržajem ^{40}K	32,24 (14)	0,0140 (6)	1237,4

Uspostavljanje radioaktivne ravnoteže u uzorcima. Zbog daleko kraćeg perioda poluraspada, ^{90}Y je nakon 18 dana u radioaktivnoj ravnoteži sa svojim pretkom ^{90}Sr , a u slučaju nuklearnog akcidenta uzorak se može meriti i ranije, jer preko 80% izotopa je u ravnoteži nakon 7 dana [Stamoulis et al, 2007]. Na slici 6.7 prikazani su odbroji u aktivnim uzorcima merenim odmah nakon odmeravanja u vialima, gde se vidi da efekat dostizanja ravnoteže ^{90}Sr - ^{90}Y , uzimajući u obzir i merne nesigurnosti odbroja, neće značajno uticati na dobijene rezultate koncentracija aktivnosti.

**Slika 6.7.** Merenja ^{90}Sr aktivnosti neposredno nakon pripreme (pre ulaska u ravnotežu sa ^{90}Y)

Prag detekcije. Zavisnost minimalne detektabilne aktivnosti od vremena merenja, prema izrazu (6.13), predstavljena je na slici 6.8. Za 300 minuta merenja, prag detektabilne aktivnosti Čerenkovljevog zračenja u vodi bez ikakve pripreme uzoraka iznosi $0,32 \text{ Bq l}^{-1}$, što je u skladu sa dobijenim rezultatima u radu [Stamoulis et al, 2007]. S obzirom da je pomenuta aktivnost mnogo niža od zakonski postavljene granice za ^{90}Sr u Srbiji ($4,9 \text{ Bq l}^{-1}$), može se zaključiti da je primenjena direktna metoda merenja radiostroncijuma odlična *screening* tehnika, izuzetno jednostavna, brza, jeftina i pouzdana. Separacijom stroncijuma iz uzoraka moguće je postići i

niže detekcione limite (L_D)²², npr. dvonedeljnim postupkom izdvajanja ^{90}Sr iz 50-100 l uzorka podzemne vode moguće je postići $L_D < 10^{-4} \text{ Bq l}^{-1}$, dok je pri separaciji ^{90}Sr iz 1-100 ml radioaktivnih otpadnih voda $L_D \geq 0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ [Groska et al, 2012].



Slika 6.8. Postignuta granica minimalne detektabilne ^{90}Sr koncentracije aktivnosti

6.3.2 Rezultati interkomparacije

Naredna merenja urađena su radi validacije metode i provere njene tačnosti i preciznosti.

Najpre je kalibacioni standard spajkovao u nekoliko uzoraka destilovane vode tako da je ukupna zapremina uzorka 20 ml, i meren kao uzorak nepoznate aktivnosti koristeći prethodno dobijene efikanosti detekcije. Rezultati merenja su predstavljeni u tabeli 6.5, gde je dobijeno odlično poklapanje sa referentnim vrednostima.

U tabeli 6.6 prikazano je poređenje određivanja ^{90}Sr koncentracije aktivnosti u spajkovanim uzorcima preko dve metode – detekcijom Čerenkovljevog zračenja i merenjem ukupne beta aktivnosti preko ASTM metode [ASTM D 7283-06] izložene u 3. poglavlju. Uzorci su bili pripremljeni prema sledećoj proceduri: u 1 l destilovane vode spajkovana je aktivnost od 370 Bq standarda $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Napravljene su tri probe uzorka za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti (uparavanjem 200 ml inicijalnog uzorka, prema uputstvu za

²² U radu je ova veličina nazvana detekcionim limitom (definisanim u (2.30)), mada bi u dimenzionom i fizičkom smislu bilo pravilnije nazvati je minimalnom detektabilnom aktivnošću MDA (prema (2.31)).

pripremu opisanom u odeljku 3.1.1), i tri probe (20 ml uzorka odmereno u plastičnim i staklenim vialima) za detekciju Čerenkovljevog zračenja. Rezultati daju dosta dobro poklapanje sa referentnom vrednošću.

Tabela 6.5. Rezultati merenja spajkovanih uzoraka [Stojković et al, 2015c]

Referentna koncentracija aktivnosti	A [Bq l ⁻¹]	z-score
A = 37,19 (19) Bq l ⁻¹	38,5(6)	1,96
A = 74,4 (4) Bq l ⁻¹	76,3(24)	0,80
A = 111,6 (6) Bq l ⁻¹	112,6(13)	0,77
A = 148,8 (7) Bq l ⁻¹	149,6(5)	1,70
A = 186,0 (9) Bq l ⁻¹	187,9(24)	0,80

Tabela 6.6. Spajkovani uzorci – poređenje merenja ⁹⁰Sr aktivnosti preko Čerenkovljevog zračenja i preko određivanja ukupne beta aktivnosti (ASTM D 7283-06 metodom)

Referentna aktivnost	Čerenkovljevo zračenje				Ukupna β-aktivnost		
	Tip viala	Uzorak	A [Bq l ⁻¹]	z -score	Uzorak	A [Bq l ⁻¹]	z -score
370,2 (19) Bq l ⁻¹	plastični	1	367,0 (16)	-2,0	1	374,7 (44)	1,0
		2	361,4 (26)	-3,3		2	375,6 (44)
	stakleni	1	365,4 (32)	-1,5	3	376,7 (44)	1,5
		2	365,2 (32)	-1,6			

Konačno, u okviru interkomparativnih merenja IAEA uzoraka u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja na PMF-u (UNS-DF), izmerena je aktivnost stroncijuma u dva uzorka, tabela 6.7. Prema izveštaju, rezultati imaju zadovoljavajuću tačnost, ali direktan metod bez hemijske separacije ne može obezbediti dovoljno dobru preciznost, pa referentne aktivnosti uzoraka nisu u okviru dobijenih mernih nesigurnosti.

Prema svim prikazanim rezultatima, direktna metoda određivanja sadržaja ⁹⁰Sr je odličan *screening* metod, i imajući u vidu da uzorci nisu prošli ni kroz kakvu hemijsku pripremu, daje dosta pouzdane rezultate koncentracija aktivnosti.

Tabela 6.7. Rezultati IAEA interkomparacije 2014. za ⁹⁰Sr merenja

Referentna aktivnost [Bq l ⁻¹]	DF-UNS rezultat* [Bq l ⁻¹]	z -score*
24,5 (20)	30,3 (5)	-
14,93 (14)	16,8 (4)	1,25

* Rezultati imaju zadovoljavajuću tačnost ali nezadovoljavajuću preciznost.

6.3.3 Korekcija obojenog prigušenja

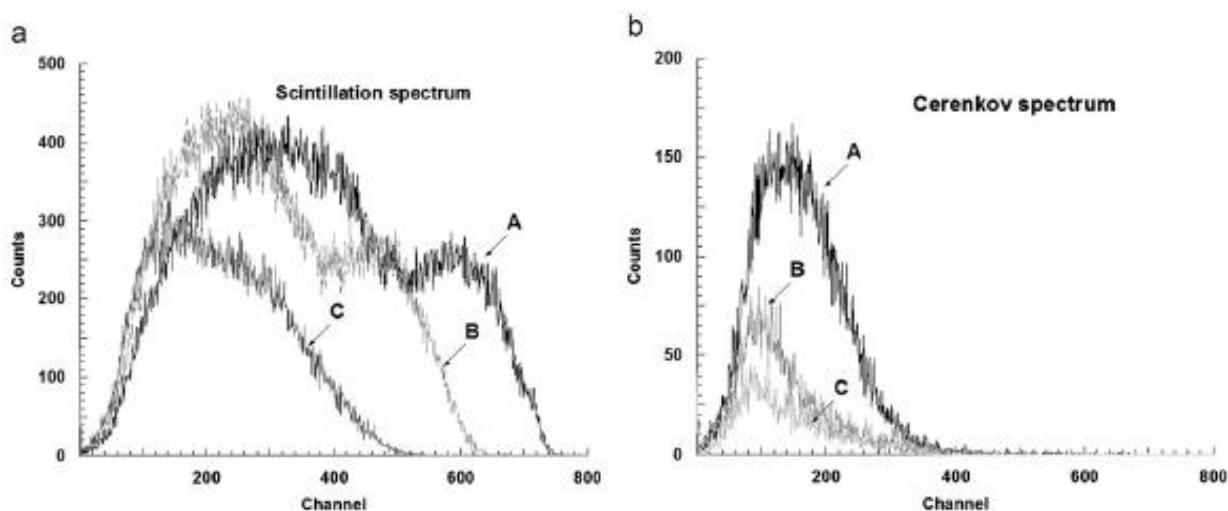
Uzorci voda u kojima se meri sadržaj radiostroncijuma često su obojeni, čak i nakon radiohemijskih procedura pripreme. S obzirom da prisustvo boje u uzorcima redukuje broj fotona transmitovanih kroz sredinu i izaziva pomeranje spektra Čerenkovljevog zračenja u odnosu na spektar neprigušenog standarda, pri određivanju aktivnosti uzoraka neophodno je korigovati efikasnost detekcije i *background* u obojenim uzorcima [Vaca et al, 1998; Al-Badrani, 2008]. Uticaj obojenog prigušenja na efikasnost detekcije u uzorcima predviđenim za detekciju Čerenkovljevog zračenja je u opštem slučaju izraženiji u odnosu na standardne LSC tehnike koje podrazumevaju mešanje sa scintilacionim koktelom, budući da Čerenkovljevi fotoni pokrivaju širi spektar talasnih dužina i slabijeg su intenziteta od fotona generisanih u scintilacionom koktelu.

U svrhu korekcije obojenog prigušenja kod Čerenkovljevog zračenja, moguće je primeniti više analitičkih konvencionalnih metoda: 1) metod internog standarda (koji je tačan ali zahteva dosta vremena), 2) SCR metod, i 3) ako je brojač opremljen višekanalnim analizatorom - metode merenja QIP-a (*quench indicating parameter*) kao što su SIS ili SQP(I). Pri određivanju sadržaja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, SCR metod se pokazao boljim od merenja QIP-a jer manje zavisi od koncentracije aktivnosti uzorka jer selekcija prozora kod SCR metoda omogućuje minimizaciju uticaja *background*-a na spektar uzorka [L'Annunziata, 2012]. Što se tiče merenja na Quantulus-u, od parametara koji su indikatori nivoa prigušenja, dostupno je samo merenje SQP(E) na osnovu merenja eksternog standarda ^{152}Eu , koji nije relevantan parametar u ovom slučaju. Objašnjenje je vidljivo poređenjem slika 6.9a i 6.9b. Klasični metodi korekcije prigušenja, uopšte, pogodni su za opis promene spektara (tj. promene QIP-a) koji se generišu u scintilatorima - na slici 6.9a vidljive su drastične promene oblika, pozicije kraja spektra itd. u slučaju rastućeg prigušenja, pa su merenja QIP-a zaista delotvorna u korekciji prigušenih uzoraka. Spektar Čerenkovljevog zračenja, s druge strane, slika 6.9b, manje se menja u slučaju rastućeg prigušenja (npr. vidi se da se SQP(E) parametar, koji je definisan kao kanal na kom je 99%-ti deo spektra, veoma slabo menja sa nivoom prigušenja, pa njegovo merenje nema naročitu svrhu pri korekciji prigušenja kod detekcije Čerenkovljevog zračenja). Zbog toga su konvencionalni metodi korekcije ograničeni i ne mogu se primeniti u slučajevima jako prigušenih uzoraka [Tsroya et al, 2012]. SCR metod pokazao se kao najadekvatniji od svih konvencionalnih metoda korekcije pri detekciji Čerenkovljevog zračenja [L'Annunziata, 2012], s obzirom da se odnos odbroja u dva različita prozora zaista menja sa nivoom prigušenja i kod spektra Čerenkovljevog zračenja, slika 6.9.b.

U literaturi je prvo bilo rasprostranjeno mišljenje da γ -zranci emitovani iz izotopa eksternih standarda (izuzev ^{226}Ra) generišu spektar Komptonovih elektrona čije su energije ispod praga za produkciju Čerenkovljevog zračenja u uzorcima pa ih nije moguće upotrebiti u korekciji prigušenja 23 [L'Annunziata, 2012]. Međutim, skorija istraživanja na Quantulus-u pokazuju da je moguće iskoristiti izvor eksternog standarda u tzv. ESAR metodi (*External Source Area Ratio*) [Tsroya et al. 2009; 2012], koja je mnogo pogodnija od svih nabrojanih konvencionalnih metoda. Zasniva se na činjenici da površina spektra Čerenkovljevog zračenja

²³ Naime, energetski prag γ -zraka da bi generisali Komptonove elektrone sa minimalnom energijom od 262 keV (koji dalje mogu da generišu Čerenkovljevo zračenje u vodi) iznosi 0,421 MeV.

$^{152}\text{Eu}^{24}$ koji se prethodno doveo u prisustvo uzorka zavisi od nivoa prigušenja u uzorku, kao što je vidljivo in a primeru sa slike 6.9b. Oduzimanjem spektra uzorka snimljenog bez prisustva ^{152}Eu od spektra dobijenog kada je uzorak izložen zračenju ^{152}Eu , dobija se čist spektar ^{152}Eu , koji je međutim, istog nivoa prigušenja kao i uzorak. Ukoliko se snime spektri ^{152}Eu prilikom izlaganja uzorka rastućeg nivoa prigušenja zračenju iz ^{152}Eu , dobiće se kalibraciona kriva zavisnosti efikasnosti detekcije od ^{152}Eu odbroja (površine celog spektra ^{152}Eu).



Slika 6.9. Spektri generisani: a) u scintilacionoj sredini, b) putem Čerenkovljevog zračenja u prisustvu rastućeg nivoa prigušenja – (A) neprigušeni spektri, (B) prigušeni sa $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, (C) prigušeni sa $450 \text{ mg l}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [Tsroya et al, 2012]

U ovom odeljku predstavljen je SCR metod (*spectrum channel ratio*, ukratko objašnjen u poglavlju 2.5.2), koji je do sada već prepoznat kao jedan od adekvatnijih metoda korekcije obojenog prigušenja pri detekciji Čerenkovljevog zračenja [Vaca et al, 1998; Manjon et al, 2002b; Tsroya et al, 2009; Mosqueda et al, 2007; Tsroya et al, 2012]. Izvršena je optimizacija metode, tj. odabir najadekvatnije korekcionne prave dobijene merenjem prigušenih uzoraka poznatih aktivnosti, a zatim je izvršena evaluacija metoda na nekoliko prigušenih uzoraka.

SCR metod je pogodan posebno kod visokoaktivnih uzoraka kod kojih je potrebno imati zadovoljavajuću statistiku brojanja, a osetljivost metoda opada sa smanjenjem energije β -emitera [Tsroya et al, 2009]. Ovaj metod ne može se primeniti kod niskih aktivnosti zbog velikih statističkih nesigurnosti pri brojanju. Pomeranje spektra prigušenih uzoraka vidljivo je preko izračunatog odnosa njihovih odbroja u dva regiona - *CR* (*channel ratio*), definisanog kao:

$$CR = \frac{n_A}{n_B}, \quad (6.14)$$

gde je:

n_A – integralni odbroj u A prozoru, koji se odnosi na celokupni spektar $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$,
 n_B – neto odbroj u B prozoru, odnosi se na visokoenergetski deo spektra.

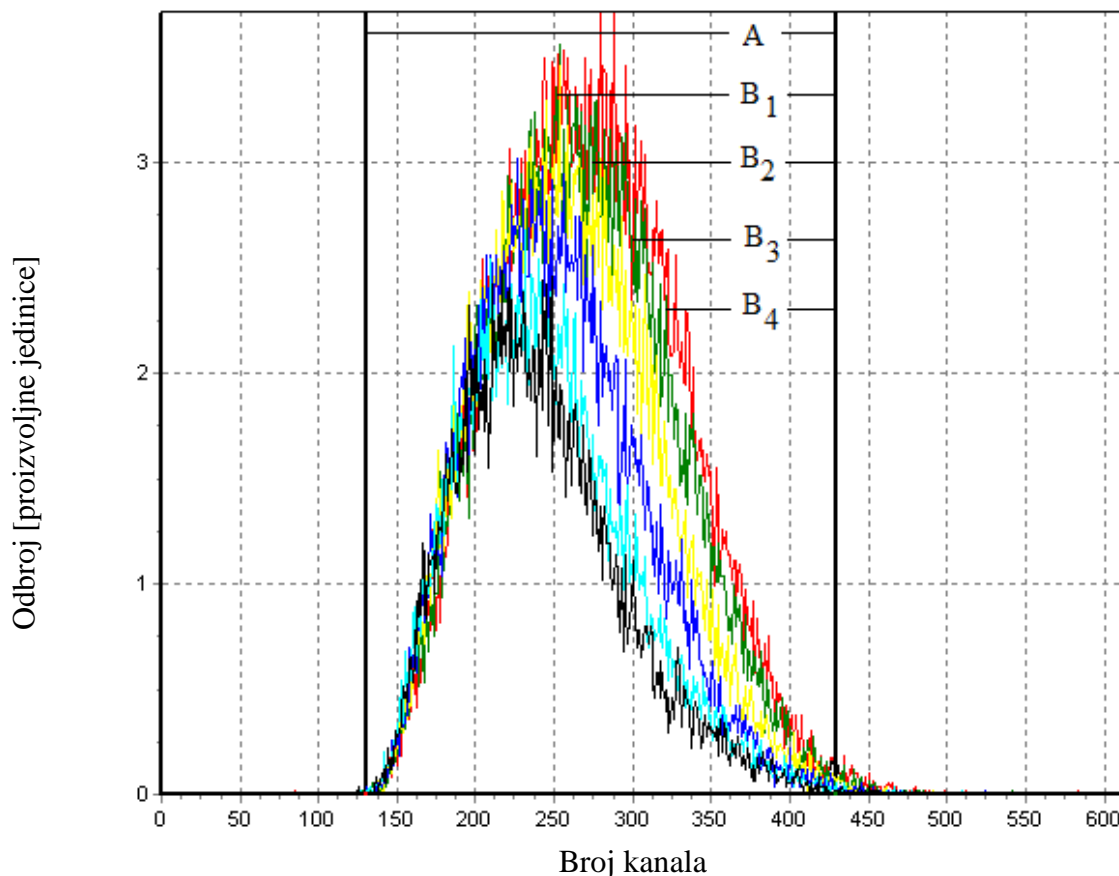
²⁴ ^{152}Eu se raspada 72,1% elektronskim zahvatom do ^{152}Sm , 27,9% β^- raspadom do ^{152}Gd , a 0,02% se raspada β^+ raspadom. Raspadi su praćeni emisijom γ -linija, a energije i intenziteti relevantnih linija su: 1,41 MeV (22%), 1,13 MeV (13%), 1,09 MeV (12%), 0,965 MeV (15%), i 0,779 MeV (14%).

Tako je određena vrednost CR karakteristika specifičnog nivoa obojenog prigušenja, i njoj će odgovarati određena vrednost efikasnosti i $background$ -a. Moguće je sada definisati faktor obojenja f ,

$$f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad (6.15)$$

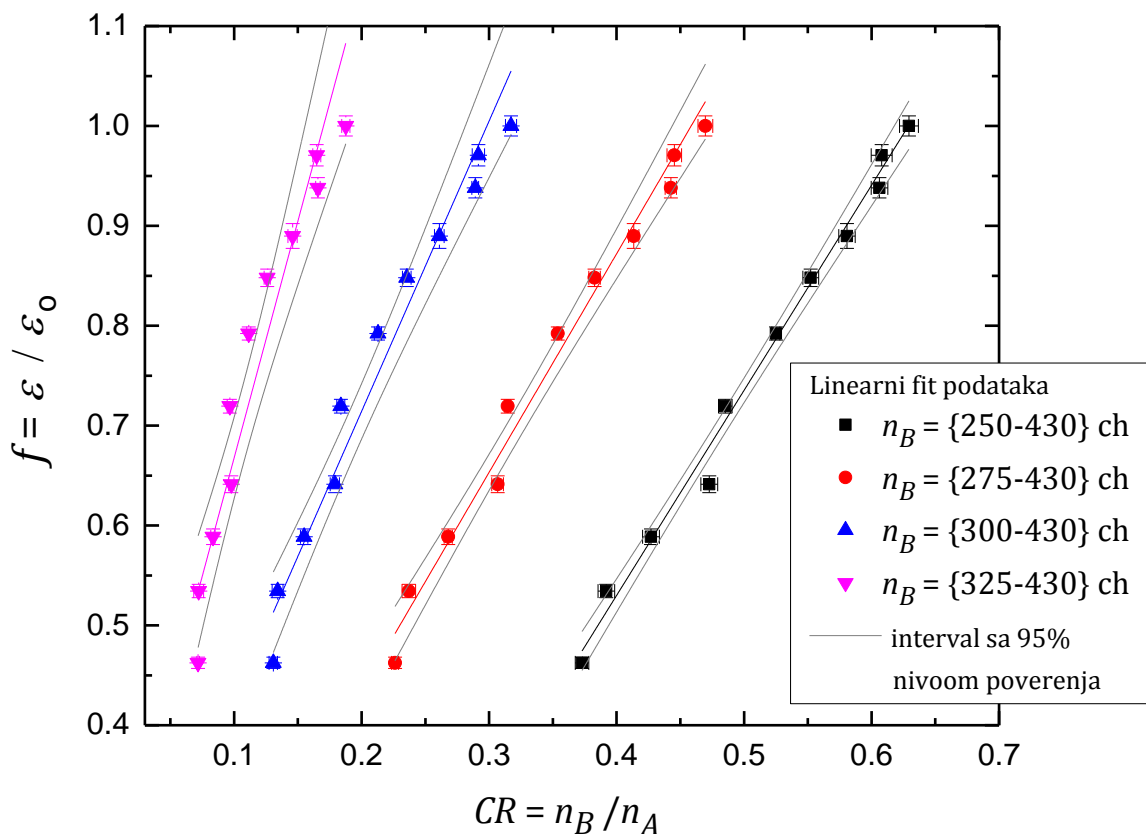
gde je ε – efikasnost detekcije koja odgovara utvrđenoj vrednosti CR i koja će odstupati od referentne efikasnosti detekcije Čerenkovljevog zračenja u neprigušenim uzorcima ε_0 .

Radi eksperimentalnog utvrđivanja odnosa f i CR , set od 10 kalibracionih uzoraka istih aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ kojima je dodata rastuća koncentracija obojenog prigušenja (žute jestive boje) izmeren je u 5 ciklusa. Kako je u literaturi definisano da bi opseg prozora B trebalo da počinje od kanala sa najvišim odbrojem, odabrana su 4 različita prozora B za koje su određeni odnosi CR (slika 6.10), pa je ispitano i da li širina prozora B utiče na validnost korekcije, tj. dobijene korekzione prave prigušenja, slika 6.11. Rezultati merenja ukazuju da se vrednost f povećava kako se CR približava referentnoj vrednosti za koju je $f = 1$. Prema nekim objavljenim eksperimentima, zavisnost $f(CR)$ u širokom opsegu, $f \in (0,2, 1)$, pokorava se polinomnom fitu 2.reda [Vaca et al, 1998; Mosqueda et al, 2007], mada se dobijeni rezultati u istraženom opsegu vrlo dobro slažu sa linearnim fitom, slika 6.11. Funkcije fita koje odgovaraju zavisnosti $f(CR)$ za četiri različita B prozora zapisane su u tabeli 6.8. Merne nesigurnosti parametara su male, mada je pokazano da za izrazita prigušenja pri kojima je $CR \lesssim 0,16$ primena fita nije preporučena jer je merna nesigurnost fita $>20\%$ [Vaca et al, 1998]. Ovo je zaista i potvrđeno pri testiranju metode na nekoliko prigušenih uzoraka, u tabeli 6.9.



Slika 6.10. SCR metod – selekcija n_A i n_B prozora (opsega kanala)

Za pozadinsko zračenje utvrđeno je da slabo zavisi od nivoa prigušenja za $CR \geq 0,27$ ukoliko se uzmu u obzir i merne nesigurnosti, mada je evidentno da je za viši nivo prigušenja *background* nešto manji [Vaca et al, 1998]. U radovima [Manjon et al, 2002b; Vaca et al, 2001] zaključeno je da odnos kanala CR ne može biti određen za *background* uzorke upravo zbog mernih nesigurnosti.



Slika 6.11. Kalibracione prave korekcije - SCR metod

Tabela 6.8. Jednačine korekcije obojenog prigušenja (slika 6.11)

Opseg kanala n_B	Jednačina korekcije
$n_B = \{250 - 430\}$	$-0,29(3) + 2,05(6) x, \quad R^2 = 0,9908$
$n_B = \{275 - 430\}$	$-0,003(32) + 2,19(10) x, \quad R^2 = 0,9804$
$n_B = \{300 - 430\}$	$-0,13(4) + 2,91(21) x, \quad R^2 = 0,9520$
$n_B = \{325 - 430\}$	$-0,19(6) + 4,7(5) x, \quad R^2 = 0,8985$

Konačno, u tabeli 6.9 predstavljena je evaluacija SCR metoda korekcije na uzorcima iz tabele 6.5 kojima je dodat različit nivo obojenog prigušenja (žute jestive boje). Uzorci su poređani od najmanje do najjače prigušenog. U drugoj koloni izračunata je njihova koncentracija aktivnosti na osnovu odbroja u celom spektru (kanali 130-430) bez primene

korekcije, i kao što se vidi, relativna odstupanja δ dobijena su u opsegu 12-92%, već prema dodatom nivou prigušenja. Takođe su predstavljene izračunate korigovane koncentracije aktivnosti na osnovu četiri CR vrednosti dobijenih za četiri različita opsega prozora B (prema slici 6.10). Očito je da se najbolji rezultati (najmanja odstupanja, reda 10%) dobijaju pri najvećem opsegu prozora B , $n_{B-1} = \{250 - 430\}$, tako da se ta korekciona prava usvaja za korekciju obojenog prigušenja pri određivanju ^{90}Sr aktivnosti. Sličan zaključak o selekciji prozora B - da je odnos CR osetljiviji na prigušenje pri većem opsegu prozora B (tamo je definisan prozor od 150-1024 kanala) - dobijen je u radu [Tsroya et al, 2012]. Kako se opseg prozora B sužava, korekzione prave se pokazuju sve neadekvatnijim, pogotovo za uzeti prozor $n_{B-4} = \{325 - 430\}$, gde se za sve uzorke dobijaju vrednosti $CR \leq 0,11$, pa su i relativna odstupanja $> 20\%$. Poslednji uzorak u tabeli 6.9 jako je prigušen, tako da se i uz primenjenu korekciju za prozor $B-1$ dobija relativno odstupanje 17,3%. Ovaj rezultat je očekivan, jer je već utvrđeno da pri izrazito visokim koncentracijama prigušenja SCR metod koriguje rezultate sa relativnim odstupanjima većim od 10 % [Tsroya et al, 2012]. Za taj uzorak dobijen je odnos $CR = 0,35$, a vidi se da kako vrednost CR opada za uzete prozore $B-2, B-3$ i $B-4$, zaista se dobijaju rezultati koncentracija aktivnosti sa sve većim relativnim odstupanjima od pravih vrednosti.

Tabela 6.9. Evaluacija SCR metode korekcije

Referentna A [Bq l^{-1}]	A [Bq l^{-1}] Bez korekcije $\varepsilon = 45,86(9)\%$	A [Bq l^{-1}] - primenjena korekcija			
		n_{B-1} 250-430 ch	n_{B-2} 275-430 ch	n_{B-3} 300-430 ch	n_{B-4} 325-430 ch
111,6 (6)	99,4 (27) $\delta = 12,3\%$	120 (10) $CR = 0,55$ $\varepsilon = 38(3)\%$ $\delta = 7,0\%$	123 (11) $CR = 0,37$ $\varepsilon = 37(3)\%$ $\delta = 9,3\%$	129 (15) $CR = 0,22$ $\varepsilon = 35(4)\%$ $\delta = 13,5\%$	144 (23) $CR = 0,11$ $\varepsilon = 32(5)\%$ $\delta = 22,5\%$
		81 (7) $CR = 0,51$ $\varepsilon = 34,5(29)\%$ $\delta = 8,1\%$	83 (7) $CR = 0,34$ $\varepsilon = 34(3)\%$ $\delta = 10,4\%$	90 (11) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 31(4)\%$ $\delta = 17,3\%$	108 (19) $CR = 0,08$ $\varepsilon = 26(4)\%$ $\delta = 31,1\%$
37,19 (19)	25,3 (13) $\delta = 47,0\%$	41 (5) $CR = 0,44$ $\varepsilon = 28,3(27)\%$ $\delta = 9,3\%$	44 (5) $CR = 0,27$ $\varepsilon = 26,6(27)\%$ $\delta = 15,5\%$	46 (7) $CR = 0,14$ $\varepsilon = 25(3)\%$ $\delta = 19,2\%$	51 (10) $CR = 0,06$ $\varepsilon = 23(4)\%$ $\delta = 27,1\%$
		170 (17) $CR = 0,43$ $\varepsilon = 27,1(27)\%$ $\delta = 12,5\%$	183 (19) $CR = 0,25$ $\varepsilon = 25,2(26)\%$ $\delta = 18,7\%$	198 (27) $CR = 0,13$ $\varepsilon = 23(3)\%$ $\delta = 24,8\%$	228 (43) $CR = 0,05$ $\varepsilon = 20(4)\%$ $\delta = 34,7\%$
148,8 (7)	100,6 (7) $\delta = 47,9\%$	225 (28) $CR = 0,35$ $\varepsilon = 19,7(24)\%$ $\delta = 17,3\%$	235 (29) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 18,9(23)\%$ $\delta = 20,9\%$	247 (38) $CR = 0,09$ $\varepsilon = 18,0(28)\%$ $\delta = 24,7\%$	259 (52) $CR = 0,04$ $\varepsilon = 17(3)\%$ $\delta = 28,2\%$
		96,9 (9) $\delta = 92,0\%$			

Zaključna razmatranja i pravci daljih istraživanja

U disertaciji je predstavljeno nekoliko metoda merenja pojedinačnih radionuklida i ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama. Opisani su postupci kalibracije sistema, zatim uticaj relevantnih parametara i podešavanje njihovih optimalnih vrednosti. U eksperimentima je posebna pažnja posvećena razumevanju pojave prigušenja u uzorcima i metodama adekvatne korekcije rezultata. Takođe je urađeno dosta eksperimenata u svrhu optimizacije α/β diskriminatora, odnosno PSA parametra i uspostavljanja zavisnosti od upotrebljenih kalibracionih standarda alfa/beta emitera, nivoa prigušenja u uzorku itd. Tokom razvoja i optimizacije nekoliko metoda merenja nivoa radioaktivnosti u vodama doneti su sledeći zaključci:

Određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama omogućuje radiohemijisku analizu njenog sastava, što je u ekološkim studijama efikasan metod relativno brze provere da li voda sadrži povećanu koncentraciju bilo kog radionuklida i da li zahteva dalju analizu. Predstavljena je ASTM metoda koja se primenjuje za određivanje koncentracije aktivnosti alfa emitera $>0,037 \text{ Bq l}^{-1}$ i beta emitera sa koncentracijom aktivnosti $> 0,15 \text{ Bq l}^{-1}$. Uzorci se uparavaju, mešaju sa kiselinom i dodaje im se scintilacioni koktel. Prezentovana optimizacija metode je obuhvatila kalibraciju sistema, ispitivanje optimalne vrednosti PSA parametra koji razdvaja alfa/beta spektre, zatim i uticaj relevantnih parametara na njegovu vrednost. Najtačniji rezultati se dobijaju ukoliko se kalibracija i postavka optimalnog PSA nivoa izvrše na energijama onih radionuklida i nivou prigušenja koji su prisutni i u realnim uzorcima. Ovo očito nije moguće sprovesti u praksi. Problem zavisnosti faktora misklasifikacije i optimalnog PSA nivoa od nivoa prigušenja i energija radionuklida je naročito razmatran. U praksi, analizirani uzorci sadrže više alfa i beta emitera na različitim energijama, dok je kalibracija izvršena merenjem po jednog alfa i beta emitera. Dalje, optimalni PSA nivo ima veću vrednost na većim energijama alfa i beta emitera. Procenat alfa misklasifikacija se smanjuje sa energijom emitovanih alfa čestica, a procenat beta misklasifikacija se povećava sa energijom emitovanih beta čestica. Zatim, na fiksiranom PSA, sa porastom prigušenja u uzorcima, beta emiteri sa višim energijama proizvode veći *spillover* u poređenju sa beta emiterima nižih energija, dok alfa emiteri imaju manji *spillover* u poređenju sa alfa emiterima nižih energija. Brojni eksperimenti su izvršeni u svrhu istraživanja uticaja prigušenja na rezultate merenja, i predložene su dve metode korekcije; korekcija optimalnog PSA i korekcija odbroja u zavisnosti od SQP(E) indikatora nivoa prigušenja. Metod primene funkcije korekcije odbroja od SQP(E) nivoa se pokazao efikasnijim, s tim da ne može u potpunosti otkloniti odstupanja koja nastaju u jako prigušenim uzorcima kada su i alfa i beta emiteri prisutni, a pogotovo ne može u potpunosti korigovati prividan porast u beta odbroju u slučaju značajne alfa aktivnosti u uzorku. Predstavljeno ASTM metod ukupne alfa/beta aktivnosti validovan je u interkomparacionim merenjima IAEA uzoraka. Pravci budućih istraživanja svakako su usmereni ka daljem razumevanju i prepoznavanju uticaja prigušenja u uzorcima, odnosno, usavršavanju metoda korekcije prigušenja u realnim uzorcima.

Tricijum se generiše u procesima interakcija kosmičkih zraka sa atmosferom ali se i kontinuirano oslobađa tokom nuklearnih aktivnosti, najviše tokom rada nuklearnih reaktora HWR ili nakon termonuklearnih detonacija kada se do polovina oslobođene količine tricijuma depozituje u oblastima između 30° i 50° stepena u severnoj hemisferi. Zbog sličnih osobina HTO sa H_2O , tricijum prisutan u vodama i uopšte u čovekovom okruženju prati kinetiku voda u hidrosferi. Što se tiče monitoringa tricijuma i merenja nivoa tricijuma u vodama, ona su veoma korisna u hidrogeologiji, monitoringu nuklearne industrije, dozimetriji, procenama rizika po zdravlje stanovništva itd. U disertaciji su predstavljene i optimizovane dve metode

koje su efikasne, jednostavne i brze, metoda destilacije i direktna metoda. Izbor scintilacionog koktela i viala može imati značajan uticaj na rezultate merenja, na odbroj pozadinskog zračenja, efikasnost detekcije i *FOM* faktor. Iako je poznato da se najbolji uslovi merenja tricijuma postižu sa plastičnim bočicama i Ultima Gold AB koktelom, za rutinska merenja u našoj laboratoriji je korišćen OptiPhase HiSafe 3 sa efikasnošću detekcije 30,5(6)%, koji je pokazao dobre performanse i odlična slaganja u interkomparativnim merenjima sa laboratorijama na IRB-u. Zapreminski odnos rastvor/koktel optimalan za naša merenja utvrđen je na 8:12 ml. Nakon pripreme uzoraka preporučuje se da uzorci odstoje u mraku 5 sati pre merenja radi eliminacije hemiluminescencije i fotoluminescencije. Prag detekcije (MDA) postignut za 300 minuta merenja iznosi 2,5 Bq l⁻¹ u slučaju OptiPhase HiSafe 2, 2,3 Bq l⁻¹ za OptiPhase HiSafe 3 i 2,1 Bq l⁻¹ za Ultima Gold LLT scintilacioni koktel. Ispitano je ponašanje tricijumovih standard u prisustvu više agensa prigušenja, i takođe je izrađena kalibraciona kriva prigušenja pomoću seta ³H standarda prigušenih nitrometanom. Predstavljene metode se mogu koristiti u monitoringu ³H aktivnosti reka i za kontrolu pijaćih voda, dok je za potrebe hidrogeologije (npr. merenje nivoa ³Hu padavinama) adekvatniji metod elektrolitičkog obogaćenja radi postizanja još nižih granica detekcije. Pravci daljih istraživanja mogu se naći u širenju primene izmerenih nivoa tricijuma ne samo u sprovođenju monitoringa i zaštite životne sredine već i u razmevanju značaja dobijenih koncentracija aktivnosti u hidrologiji itd. Takođe, u budućem vremenu bi bilo korisno razviti metodu elektrolitičkog obogaćenja uzoraka i na taj način sniziti prag detekcije u LSC merenjima.

Utvrđivanje sadržaja radona u vodi ima veliki značaj u hidrogeološkim i hidrološkim studijama, kao i razmatranju radijacionih rizika po stanovništvo u okviru sprovođenja mera zaštite od zračenja. Geološke i litološke karakteristike zemljišta su najbitniji faktor koji utiče na izvore i distribuciju radona u zemljištu, stenama i vodama, a zatim prisustvo ²²⁶Ra i ²³⁸U u okolnom zemljištu. Utvrđeno je da su u vodama u okolini granitnih formacija najčešće prisutne povišene koncentracije radona i drugih radionuklida iz uranijumovog i torijumovog radioaktivnog niza. Doprinos radijacionom riziku usled prisustva radona u vodi uopšteno je mali (<5%) u odnosu na prisustvo radona u vazduhu unutar kuća. Inhalacija i ingestija ²²²Rn i njegovih potomaka, koji se nalaze rastvoreni u povišenim koncentracijama u vodi za piće, izazivaju 89% i 11% kancera, respektivno, koji se pripisuju izloženosti povišenim koncentracijama radona u vodi. Površinske vode sadrže niske koncentracije aktivnosti radona zbog njegove isparljivosti, u proseku su manje od 4 Bq l⁻¹, dok značajne koncentracije, sve do 10000 Bq l⁻¹ mogu biti izmerene u podzemnim i bunarskim vodama. Kako se radon nalazi u obliku isparljivog gasa, pravilno uzorkovanje, transport i pažljiva priprema uzoraka imaju presudan uticaj na kvalitet i tačnost merenja radona u vodi. LSC tehnika mešanja uzorka vode sa scintilacionim koktelom u zapreminskom odnosu 10:10 radi dobijanja homogenog uzorka u staklenim vialima je brza, jednostavna i jeftina, a mogućnost diskriminacije alfa/beta impulsa u tečnom scintilacionom brojaču Quantulus-u 1220TM osigurava pouzdana i tačna merenja. Prag detekcije iznosi 0,054 Bq l⁻¹ za 300 minuta merenja. Predložena modifikacija EPA metode sastoji se u primeni dve krive zavisnosti kalibracionog faktora od PSA (uzevši u obzir samo opseg 40≤PSA≤80): jedne za uzorke iz životne sredine, vode za piće i površinske i podzemne vode u kojima se ne očekuje velika koncentracija radona ($A < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$), a druge krive koja je dobijena na osnovu snimanja visokoaktivnih kalibracionih standarda ($A > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$). Takođe, adekvatnije je računati mernu nesigurnost δA na osnovu mernih nesigurnosti varijabli koje figurišu u izrazu za koncentraciju aktivnosti. Interkomparacionim merenjima je zaključeno da LSC tehnika daje pouzdane rezultate i da u opštem slučaju meri i do 30% više koncentracije aktivnosti u uzorcima voda u odnosu na RAD7 detektor, najverovatnije zbog slabije kalibracije RAD7 na višim koncentracijama aktivnosti radona. Pravci daljih istraživanja biće usmereni ka komparativnoj analizi što većeg broja uzoraka kako

bi se dobijena korelacija između RAD7 i LSC tehnike proverila i utvrdila i kako bi se eventualno ispitala neslaganja dobijenih rezultata u okviru odstupanja do 30 %. Takođe treba imati u vidu potencijalnu emanaciju radona tokom uzorkovanja koja uvek može biti uzrok neslaganja dobijenih rezultata.

^{90}Sr je najtoksičniji i najopasniji radioizotop antropogenog porekla koji u životnu sredinu dospeva tokom nuklearnih akcidenata ili atmosferskim padavinama posle testova nuklearnih oružja. Metode separacije radiostroncijuma su često kompleksne, veoma skupe i mogu da traju i po par nedelja. *Screening* metoda merenja predstavljena u disertaciji podrazumeva detekciju Čerenkovljevog zračenja $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ sistemom PMT-a unutar LS brojača. Hemijska priprema uzoraka nije potrebna, 20 ml uzorka se odmeri u plastičnim vialima bez mešanja uzorka sa tečnim scintilatorima. Osnovna prednost je brzina dobijanja rezultata koja naročito pogoduje akcidentalnim situacijama u kojima je poželjno što pre odrediti nivo potencijalne kontaminacije u životnoj sredini. Metoda je jeftina, jednostavna i nedestruktivna, a omogućuje detekciju do $0,32 \text{ Bq l}^{-1}$ za 300 minuta merenja. Njena pouzdanost je potvrđena u eksperimentima na spajkovanim uzorcima u laboratoriji PMF-a, kao i u učešću na IAEA interkomparaciji. S obzirom da nema hemijske separacije, izmerena koncentracija aktivnosti uzorka predstavlja ukupnu aktivnost $^{89,90}\text{Sr}$, izotopa koji se mogu naći u površinskim vodama u slučaju nuklearnog akcidenta. Nedostatak metode je da ne može razlikovati izotope $^{89,90}\text{Sr}$. Što se tiče eventualne interferencije sa drugim radionuklidima (^{131}I , ^{137}Cs , ^{40}K), njihovo eventualno prisustvo se može detektovati γ -spektroskopskim analizama, pa se njihov doprinos može oduzeti od ukupnog odbroja Čerenkovljevog zračenja. Problem korekcije obojenog prigušenja je predložen primenom SCR metode, čija je efikasnost proverena u eksperimentima na prigušenim spajkovanim uzorcima. Utvrđeno je da SCR metod do izvesne mere koriguje prigušenje, s tim da se u jako prigušenim uzorcima dobijaju odstupanja do 20% od realnih vrednosti. Pravci daljih istraživanja svakako moraju biti usmereni usavršavanju metode korekcije obojenog prigušenja, a naročito se perspektivan u tom pogledu pokazao nedavno predložen metod na osnovu analize spektra eksternog standarda ^{152}Eu [Tsroya et al. 2009, 2012]. Takođe, bilo bi interesantno razviti hemijsku metodu separacije ^{90}Sr u skladu sa mogućnostima i potrebama laboratorije, i uporediti prednosti i nedostatke dve metode merenja radiostroncijuma u vodama.

Prilikom analize voda, LSC metod je izuzetno popularan zbog direktnog kombinovanja uzorka sa tečnim scintilacionim koktelom, visoke efikasnosti brojanja, preciznih rezultata sa manjom mernom nesigurnošću. Quantulus 1220TM ima stabilnu i visoku efikasnost za detekciju α , β i niskoenergetskih β -čestica, kao i nizak i stabilan *background*, pa je pogodan za niskofonska merenja i postizanje niskih granica detekcije. Sve opisane metode su brze, relativno jeftine i ne zahtevaju komplikovanu hemijsku pripremu. Njihova pouzdanost je dokazana u internim interkomparacijama spajkovanih uzoraka u laboratoriji na PMF-u, zatim i u interkomparacijama sa laboratorijama na IBR-u, kao i u okviru međunarodnih interkomparacija u organizaciji IAEA.

Pravci daljih istraživanja u opštem slučaju su raznovrsni, i to ne samo u smislu pomenutih usavršavanja prezentovanih metoda. U disertaciji je više puta napomenuto da primena i usavršavanje LSC tehnika prevazilazi interese nuklearne fizike, monitoring radioaktivnosti u cilju zaštite životne sredine i kontrole rada nuklearnih postrojenja, procenu radijacionih rizika po stanovništvo itd, te je po značaju interdisciplinarna oblast čiji dalji razvoj doseže do aktuelnih pitanja i istraživanja u geologiji, hidrogeologiji, hidrologiji i okeanografiji.

Literatura

- Al-Badrani M.W.M. (2008), The Influence of Chemical and Color Quenching on the Shape of Energy Spectrum for Beta Particles of $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ by Using Liquid Scintillation Cocktail, *Bulg. J. Phys.* 35: 142–150
- Aleissa K.A., Alghamdi A.S., Almasoud F.I., Islam Md S. (2013) Measurement of radon levels in groundwater supplies of Riyadh with liquid scintillation counter and the associated radiation dose, *Radiat. Prot. Dosim.* 154(1): 95–103
- Appleton J.D. (2005) Radon in air and water, In: *Essentials of Medical Geology: Impacts of the Natural Environment on Public Health*. Selinus, O. (ed). Elsevier Amsterdam, 227–262
- ASTM International D 4107–08, Standard Test Method for Tritium in Drinking Water, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States
- ASTM International D 7283–06, Standard Test Method for Alpha- And Beta- Activity in Water By Liquid Scintillation Counting, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States
- Bagán H., Tarancón A., Rauret G., García J.F. (2010) Alpha/beta pulse shape discrimination in plastic scintillation using commercial scintillation detectors, *Analytica Chimica Acta* 670: 11–17
- Barešić J., Horvatinčić N., Krajcar Bronić I., Obelić B. (2010) Comparison of two techniques for low-level tritium measurement – gas proportional and liquid scintillation counting, *Proceedings of 3rd European IRPA Congress, Helsinki, Finland; 01/2010*
- Bhade S. P. D., Reddy P. J., Narayanan A., Narayan K. K., Babu D. A. R., Sharma D. N. (2010) Standardization of calibration procedures for quantification of gross alpha and gross beta activities using liquid scintillation counter, *J Radioanal Nucl Chem* 284: 367–375
- Binesh A., Mowlavi A.A., Mohammadi S. (2012) Estimation of the effective dose from radon ingestion and inhalation in drinking water sources of Mashhad, Iran, *Iran. J. Radiat. Res.* 10(1): 37–41
- Bonotto D.M., Bueno T.O., Tessari B.W., Silva A. (2009) The natural radioactivity in water by gross alpha and beta measurements, *Radiation Measurements* 44: 92–101
- Buzinny M., Panasjuk N., Tsygankov N. (2006) LSC-based approach for water analyses around the Chernobyl NPP, in: *Chalupnik S., Schönhofer F., Noakes J (Eds.), LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp.297–303
- Davies J. (2006) 1220 QUANTULUS – The Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer, PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Finland

- Desideri D., Roselli C., Feduzi L., Meli M.A. (2007) Radiological characterization of drinking waters in Central Italy, *Microchemical Journal* 87: 13–19
- DeVol T.A., Theisen C.D., DiPrete D.P. (2007) Effect of quench on alpha/beta pulse shape discrimination of liquid scintillation cocktails, *Operational Radiation Safety, Health Phys.* 92: S105–S111
- DOE HANDBOOK (2008) Tritium handling and safe storage, U.S. Department of Energy, Washington, D.C. 20585, DOE–HDBK–1129–2008
- EPA Method 913.0 (1991) Determination of Radon in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting. Radioanalysis Branch, Nuclear Radiation Assessment Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency Las Vegas Nevada 89119
- Eriksen D., Martini V., Hartvig S.K. (2002) Assessment of tritium detection limits at Institute for Energy Technology (IEF) with Quantulus low-level liquid scintillation spectrometer, LSC 2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. S. Mobius, J. Noakes, F. Schonhofer, (Eds.) Arizona, 2002, pp. 203–211
- EURATOM (1989) Council Regulation No 2218/89 of 18 July 1989 amending Regulation (Euratom) No 3954/87 laying down maximum permitted levels of radioactive contamination of foodstuffs and of feeding stuffs following a nuclear accident or any other case of radiological emergency. *Official Journal L* 211, 1–3
- European Commission (1998) European drinking water directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal Legislation*. pp.330
- European Commission (2001) Commission recommendation of 20th December 2001 on the protection of the public against exposure to radon in drinking water, 2001/982/Euratom, L344/85
- Feng XG., He QG., Wang JC., Chen J. (2012) The long-term stability on basic performances of a diisopropylnaphthalene-based liquid scintillation cocktail, *Applied Radiation and Isotopes* 70: 1536–1540
- Feng XG., He QG., Wang JC., Chen J. (2013) Simultaneous determination of ^{152}Eu and ^{241}Am in liquid solution by liquid scintillation counting, *J Radioanal Nucl Chem* 295: 1495–1503
- Fons J., Zapata-García D., Tent J., Llauradó M. (2013) Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and ^{226}Ra in natural water by liquid scintillation counting, *J Environ Radioactiv* 125: 56–60
- Forte M., Rusconi R., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. (2007) The measurement of radioactivity in Italian drinking waters, *Microchemical Journal* 85: 98–102
- Galan Lopez M., Martin Sanchez A, Gomez Escobar V. (2004b). Estimates of the dose due to ^{222}Rn concentrations in water, *Rad. Prot. Dosimetry* 111(1): 3–7

- Galan Lopez M., Martin Sanchez A., Gomez Escobar V. (2004a) Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of ^{222}Rn in groundwater, *J. Radioanal Nucl Chem* 261(3): 631–636
- Garba N.N., Rabi'u N., Dewu B.B.M. (2012) Preliminary Studies on ^{222}Rn Concentration in Ground Water from Zaria, Nigeria, *Journal of Physical Science*, Vol. 23(1): 57–64
- Gerstmann U.Ch., Tschopp V. (2006) Determination of $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ in wheat grains, soil, and deposition samples by TBP extraction and Cherenkov counting, *Radiocarbon*, 48: 197–204
- Gomez Escobar V., Vera Tome F., Lozano J.C. (1999) Extractive scintillators for alpha liquid scintillation counting: Anomalies in quenching evaluation, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 240(3): 913–915
- Gomez Escobar V., Vera Tome F., Lozano J.C., Martin Sanchez A. (1996) Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in aqueous samples using a low-level liquid scintillation counter, *Appl Radiat Isot* 47(9–10): 861–867
- Grahek Ž., Karanović G., Nodilo M. (2012) Rapid determination of $^{89,90}\text{Sr}$ in wide range of activity concentration by combination of yttrium, strontium separation and Cherenkov counting, *J Radioanal Nucl Chem* 292: 555–569
- Grau Carles A., Maloda A. (1995) Radionuclide standarization by Cherenkov counting, *Applied Radiation and Isotopes* 46: 799–803
- Grgić S., Obelić B., Krajcar Bronić I. (1986) Određivanje srednjeg vremena zadržavanja vode u propusnim područjima, *Jugoslovensko savetovanje "Zaštita izvorišta voda za vodoskopiju"*, Split, 1986
- Groska J., Molnar Z., Bokori E., Vajda N. (2012) Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : comparison of methods and calculation techniques, *J Radioanal Nucl Chem* 291: 707–715
- Happela S., Letessiera P., Ensinger W., Eikenberg J.H., Thakkar A.H., Horwitz E.P. (2004) Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC, *Applied Radiation and Isotopes* 61: 339–344
- Heckel A., Vogl K. (2009) Rapid method for determination of the activity concentrations of ^{89}Sr and ^{90}Sr , *Applied Radiation and Isotopes* 67: 794–796
- Horrocks D.L. (1974) *Applications of liquid scintillation counting*, Academic Press, New York and London
- Horrocks D.L. and Peng Chin-Tzu (eds.), *Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting* (1971), *Proceedings of the International Conference on Organic Scintillators and Liquid Scintillation Counting*, University of California, San Francisco, 1970, Academic Press, New York and London 1971.

- Horvatinčić N., Krajcar Bronić I., Pezdič J., Srdoč D., Obelić B. (1986) The distribution of radioactive (^3H , ^{14}C) and stable (^2H , ^{18}O) isotopes in precipitation, surface and groundwaters of NW Yugoslavia, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B17: 550–553
- Instrument Manual, Wallac 1220 Quantulus – Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer (2005) PerkinElmer, 1220–931–06, Finland
- International Atomic Energy Agency (IAEA) (1996) International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and the Safety Radiation Sources. Safety Report Series no. 115, Vienna.
- ISO International Organization for Standardization (2010) Water quality Measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water – Liquid scintillation counting method ISO Suissa. ISO 11704:2010.
- Jacobs D.G. (1968) Sources of tritium and its behaviour upon release to the environment, Report No. TID–24635, U.S. Atomic Energy Commission, Washington
- Jakonić I., Nikolov J., Todorović N., Tenjović B., Vesković M. (2014b) Study on quench effects in liquid scintillation counting during tritium measurements, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 302: 253–259
- Jakonić I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Tenjović B., Vesković M. (2014a) Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples, Radiation Physics and Chemistry 98: 69–76
- Janković M., Todorović D., Todorović N., Nikolov J. (2012) Natural radionuclides in drinking waters in Serba, Applied Radiation and Isotopes 70:2703-2710
- Jobbágy V., Kávási N., Somlai J., Dombovári P., Gyöngyösi C., Kovács T. (2011) Gross alpha and beta activity concentrations in spring waters in Balaton Upland, Hungary, Radiation Measurements 46: 159–163
- Jobbagy V., Watjen U., Meresova J. (2010) Current status of gross alpha/beta activity analysis in water samples: a short overview of methods, J Radioanal Nucl Chem 286: 393–399
- José Madruga M., Manuela Sequeira M., Rita Gomes A. (2008) Determination of tritium in waters by liquid scintillation counting, LSC. In: Eikenberg J., Jäggi M., Beer H., Baehrle H. (Eds.), Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, pp. 353–359
- Jowzaee, S. (2013) Determination of selected natural radionuclide concentration in the southwestern Caspian groundwater using liquid scintillation counting, Radiat. Prot. Dosim. 157(2): 234–241
- Kaihola L. (1993) Glass vial background reduction in liquid scintillation counting, Sci. Total Environ. 130–131: 297–304

- Kaufman S., Libby W.F. (1954) The natural distribution of tritium, *Phys. Rev.* 93(6): 1337–1344
- Kil Yong Lee, Yoon Yeol Yoon, Soo Young Cho, Kyung Seok Ko, Byung–Woo Yum (2012) Determination of radon partitioning between groundwater and atmosphere by liquid scintillation counter. *J Radioanal Nucl Chem* 294: 27–30
- Kitto M.E., Parekha P.P., Torres M.A., Schneider D. (2005) Radionuclide and chemical concentrations in mineral waters at Saratoga Springs, New York, *Journal of Environmental Radioactivity* 80: 327–339
- Kitto, M.E. (1994) Characteristics of liquid scintillation analysis of radon in water, *J Radioanal Nucl Chem* 185(1): 91–99
- Knoll G.F. (2000) *Radiation detection and measurement*, John Wiley & Sons, 3rd edition
- Komosa A., Slepecka K. (2009) Study on quenching effects for ¹⁴C and ³H measurement parameters using a Quantulus spectrometer, LSC 2008, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* (eds. Eikenberg J., Jaggi M., Beer H., Baehrle H.) pp. 161–172
- Komosa A., Slepecka K. (2010) Effect of liquid scintillation cocktail volume on ³H and ¹⁴C measurement parameters using a Quantulus spectrometer, *Nukleonika* 55(2): 155–161
- Köteles G.J. (2007) Radon risk in spas? *CEJOEM* 13(1):3-16
- Krajcar Bronić I., Todorović N., Nikolov J., Barešić J. (2012) Intercomparison of low–level tritium and radiocarbon measurements in environmental samples, 1st International conference on radiation and dosimetry in various fields of research, RAD2012, Niš, Serbia, *Proceedings* (eds. Ristic G.), 279–282
- L'Annunziata M. F. (2012) *Handbook of Radioactivity Analysis*, Academic Press, 3rd edition
- Lehto J., Hou X. (2011) *Chemistry and Analysis of Radionuclides, Laboratory Techniques and Methodology*, WILEY–VCH Verlag & Co. KgaA, Germany
- Lin CF., Wang JJ., Huang JC., Yeh CH., Yuan MC., Chang BJ. (2012) Evaluating practicability of an LSC method for routine monitoring gross alpha and beta activities in water samples in Taiwan, *Applied Radiation and Isotopes* 70: 1981–1984
- Manjon G., Absi A., Gomez E., Vaca F., Garcia–Leon M. (2002b) Efficiency and background in Cerenkov counting affected by color quenching: an optical study, in: S. Möbius, J. Noakes, F. Shönhofer (Eds.), LSC 2001 *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp. 93–97
- Manjón G., Absi A., Villa M., Moreno H.P., García–Tenorio R. (2002a) Efficiency, background and interference in colored samples using a LSC Quantulus 1220, in: S. Möbius, J. Noakes, F. Shönhofer (Eds.), LSC 2001 *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp. 83–91

- Manzoor F., Alaamer A.S., Tahir S.N.A. (2008) Exposures to ^{222}Rn from consumption of underground municipal water supplies in Pakistan. *Rad Prot Dosim*, 130 (3): 392–396
- Michel R.L. (2005) *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*, Aggarwal P.K., Gat J.R., Froehlich K.F.O. (eds); IEA, 53–66
- Mietelski J.W., Gaca P., Bielec J. (2006) Optimization of counting conditions for Cerenkov radiation by LSC, in: Chalupnik S., Schönhofer F., Noakes J (Eds.), *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp.13–17
- Miklavčić I., Radolić V., Vuković B., Poje, M., Varga, M., Stanić, D., Planinić, J. (2008) Radon anomaly in soil gas as an earthquake precursor, *Applied radiation and isotopes*. 66(10): 1459-1466
- Minne E, Heynen F, Hallez S. (2008) Possible overestimation of the external standard quench parameter on Wallac 1220 Quantulus™ with high energetic beta-emitters, *J Radioanal Nucl Chem* 278 (1): 39–45
- Mitev K., Dimitrova I., Zhivkova V., Georgiev S., Gerganov G., Pressyanov D., Boshkova T., (2012) Measurement of Rn-222 in water by absorption in polycarbonates and liquid scintillation counting, *Nucl Instrum Meth A* 677: 31–40
- Moldovan M, Cosma C, Encian I, Dicu T (2009) Radium-226 concentration in Romanian bottled mineral waters, *J Radioanal Nucl Chem* 279(2): 487–491
- Montana M., Camacho A., Valles I., Serrano I. (2012) Experimental analysis of the mass efficiency curve for gross alpha activity and morphological study of the residue obtained by the co-precipitation method, *Applied Radiation and Isotopes* 70: 1541–1548
- Montaña M., Fons J., Corbacho J.A., Camacho A., Zapata-García D., Guillén J., Serrano I., Tent J., Baeza A., Llauradó M., Vallés I. (2013) A comparative experimental study of gross alpha methods in natural waters, *J Environ Radioactiv* 118: 1–8
- Mook W.G. (ed); Gat J.R., Mook W.G., Meijer H.A.J. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, volume 2 – Atmospheric water*, Technical Documents in Hydrology No. 39, Vol. 2, UNESCO, Paris, 2001
- Mook W.G. (ed); Rozanski K., Froehlich K., Mook W.G. (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, volume 3 – Surface water*, Technical Documents in Hydrology No. 39, Vol. 3, UNESCO, Paris, 2001
- Mook W.G. and Yurtsever Y. (eds) (2001) *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle, Principles and Applications, volume 6 – Modeling*, Technical Documents in Hydrology No. 39, Vol. 6, UNESCO, Paris, 2001
- Mosqueda F., Villa M., Vaca F., Bolivar J.P. (2007) Colour quenching corrections on the measurement of ^{90}Sr through Cerenkov counting, *Analytica Chimica Acta* 604: 184–190
- National Council on Radiation Protection and measurements, Report No.62 (1979) *Tritium in the environment*, Washington

- National Research Council (1999) Risk Assessment of Radon in Drinking Water, National Academy Press, Washington D.C.
- Nikolov J., Todorović N., Bikit I., Petrović Pantić T., Forkapić S., Mrđa D., Bikit K. (2014) Radon in thermal waters in south–east part of Serbia, Radiation Protection Dosimetry 160(1–3): 239–43
- Nikolov J., Todorović N., Janković M., Voštinar M., Bikit I., Vesković M. (2013) Different methods for tritium determination in surface water by LSC, Appl Radiat Isot 71: 51–56
- Nikolov, J., Todorović, N., Petrović Pantić, T., Forkapić, S., Mrđa, D, Bikit, I., Krmar, M., Vesković, M. (2012) Exposure to radon in the radon spa Niška Banja, Serbia, Radiation Measurements 47:443–450
- Palomo M., Penalver A., Aguilar C., Borrull F. (2007) Tritium activity levels in environmental water samples from different origins, Appl. Radiat. Isot. 65 (9): 1048–1056
- Palomo M., Villa M., Casacuberta N., Penalver A., Borrull F., Aguilar C. (2011) Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples, Appl Radiat Isot 69: 1274–1281
- Pates J.M., Cook G.T., MacKenzie A.B., Passo Jr.C.J. (1998) Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration, Analyst 123: 2201–2207
- PerkinElmer Scintillation Cocktails & Consumables,
http://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-73238BRO_ScintillationCocktailsAndConsumables.pdf
- Petrović Pantić, T. (2014) Hydrogeothermal resource of Serbian crystalline core, PhD dissertation, Faculty of Mining and Geology, Belgrade, p. 198 (in Serbian)
- Pourhabib Z., Binesh A., Arabshahi H. (2011) Evaluation of the Radiation Dose from Radon Ingestion and Inhalation in Water Supplies of Sadatshahr and Javaherdeh in Iran, Environmental Research Journal 5(4): 170–172
- Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet, Službeni glasnik RS 86/2011
- Priya S., Murali MS., Mary G., Radhakrishnan K., Gopalakrishnan RK., Goswami A. (2013) Validation of chemical separation method for the determination of ^{63}Ni using TDCR technique in steel samples of APSARA reactor, J Radioanal Nucl Chem 298: 1551–1557
- Protić D. (1993) A review of hydrogeochemical investigation in Bukulja granitoids in respect to uranium potentiality, Proceedings of Geointitute, 28, 213–219
- Protić D., Antonović A. (1988) The Majur–Slatina radioactive spring and uranium exploration in the Cer–Iverak area in west Serbia, Proceedings of Geoinstitute 22: 133–141

- Pujol Ll., Sánchez–Cabeza J.A. (1997) Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails, *Analyst* 122: 383–385
- Pujol Ll., Sanchez–Cabeza J.A. (2000) Natural and artificial radioactivity in surface waters of the Ebro river basin (northeast Spain), *J. Environ. Radioact.* 51: 181–210
- Pujol, Ll., Sanchez–Cabeza, J.A., (1999) Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples, *J Radioanal Nucl Chem* 242 (2): 391–398.
- RAD7 RAD H2O, Radon in Water Accessory, DURRIDGE Co.
- Rank D., Alder L., Froehlich K., Rozanski K., Stichler W. (1998) Hydrological parameters and climatic signals derived from long–term tritium and stable isotope time series of the River Danube. *Isotopic Techniques in the Study of Environmental Change*. IAEA, Vienna, 191–205
- Rank, D. (1993) Environmental tritium in hydrology: present state (1992), *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, (eds. Noakes J.E., Schonhofer F., Polach H.A.) *Radiocarbon*, pp.327–334
- Rao D.D., Mehendarge S.T., Chandramouli S., Hegde A.G., Mishra U.C. (2000) Application of Cherenkov radiation counting for determination of ^{90}Sr in environmental samples, *Journal of Environmental Radioactivity* 48: 49–57
- Ravikumar P., Somashekar RK. (2011) Natural ^3H radioactivity analysis in groundwater and estimation of committed effective dose due to groundwater ingestion in Varahi and Markandeya river basins, Karnataka State, India, *J Radioanal Nucl Chem* 288: 271–278
- Renne D.S., Sandusky W.F., Dana M.T. (1975) An Analysis of Tritium Releases to the Atmosphere by a CTR, Report No. BNWL–SA–5481 (3rd ERDA Environmental Protection Conference in Chicago, Illinois, 1975, Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington)
- Ross H., Noakes J.E., Spaulding J.D. (1991) *Liquid Scintillation Counting and Organic Scintillators*, Lewis Publishers
- Rusconi R., Forte M., Caresana M., Bellinzona S., Cazzaniga M.T., Sgorbati G. (2006) The evaluation of uncertainty in low–level LSC measurements of water samples, *Applied Radiation and Isotopes* 64: 1124–1129
- Salonen L. (2004) Experiences on using liquid scintillation counting and alpha/beta discrimination in surveying radon and other uranium series radionuclides in Finnish drinking water, Paper Presented at LiquiScint 2004. LSC in Radiochemistry and Environmental Sciences, Prague (Czechia), May 17–19, 2004, pp. 1–8; <http://crrc.cvut.cz/LiquiScint>
- Salonen L. (2006a) Alpha/Beta Liquid Scintillation Spectrometry in Surveying Finnish Groundwater Samples, *Radiochemistry*, 48(6): 606–612

- Salonen L., Hukkanen H. (1997) Advantages of low-background liquid scintillation alpha-spectrometry and pulse shape analysis in measuring ^{222}Rn , uranium and ^{226}Ra in groundwater samples, *J Radioanal Nucl Chem* 226(1–2): 67–74
- Salonen, L. (1993a) A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water, *Sci. Total Environ.* 130/131, 23–35
- Salonen, L. (1993b) Measurement of low levels of ^{222}Rn in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse-shape analysis. In: Noakes, J.E., Schonhofer, F., Polach, H.A. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry*, 1992. Radiocarbon Publishers, University of Arizona, Tucson, pp. 361–372
- Salonen, L. (2006b) Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry, in: Chalupnik S., Schönhofer F., Noakes J (Eds.), *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp.135–148
- Salonen, L. (2010) Comparison of two direct LS methods for measuring ^{222}Rn in drinking water using α/β liquid scintillation spectrometry, *Applied Radiation and Isotopes* 68: 1970–1979
- Sánchez-Cabeza J.A., Pujol L., Merino J., León L., Molero J., Vidal-Quadras V., Schell W.R., Mitchell P.I. (1993) Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples, in: J.E. Noakes, F. Schonhofer, H.A. Polach (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, 43–50, Radiocarbon
- Sarap N., Janković M., Todorović D., Pantelić G., Nikolić J., Stanić V. (2011) Uticaj trasera na ispitivanje sadržaja ^{90}Sr u uzorcima rečnih voda i zemljišta, XXVI simpozijum društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore, pp. 105–108; Tara, Srbija, 12.–14.10.2011., ISBN: 978–86–7306–105–4, Institut za nuklearne nauke “Vinča” i Društvo za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore
- Schonhofer F. (1994) Low-level measurements of radioactivity in the environment techniques and applications. In: Garcia-Leon M, Garcia-Tenorio R (eds), *World Scientific*, Singapore, p. 155
- Senior, A. (1998) Radon-222 in the Ground Water of Chester County, Pennsylvania, *Water-Resources Investigations Report 98-4169*, U.S. Department of the Interior U.S. Geological Survey, p.79.
- Siddig Abdalla Talha Abdalla (2009) Measurements and Applications of Radon in South African Aquifer and River Waters, Ph.D. Thesis, University of the Western Cape, Department of Physics, Bellville, South Africa
- Slivka J., Bikit I., Vesković M., Čonkić Lj. (2000) Gama spektrometrija - specijalne metode i primene, Univerzitet u Novom Sadu
- Somlai K., Tokonami S., Ishikawa T., Vancsura P., Gaspar M., Jobbagy V., Somlai J., Kovacs T. (2007) ^{222}Rn concentrations of water in the Balaton Highland and in the

- southern part of Hungary and the assessment of the resulting dose. *Radiat. Meas.*42: 491–495.
- Sosa M., Manjón G., Mantero J., García–Tenorio R. (2014) Fitting of alpha–efficiency versus quenching parameter by exponential functions in liquid scintillation counting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 745: 12–15
- Stamoulis K.C., Ioannides K.G., Karamanis D.T., Patiris D.C. (2007), Rapid screening of ^{90}Sr activity in water and milk samples using Cherenkov radiation, *Journal of Environmental Radioactivity* 93: 144–156
- Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Todorović N. (2015a) Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC, *Journal of Environmental Radioactivity* 144: 41–46
- Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Vesković M., Mrđa D., Todorović N. (2015b) Improvement of measuring methods and instrumentation concerning ^{222}Rn determination in drinking waters – RAD7 and LSC technique comparison, *Appl Radiat Isot* 98: 117–124
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Borković D., Barešić J., Sironić A. (2015c) Optimization of ^{90}Sr screening method in waters via Cherenkov radiation, *HDZZ Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja* (eds. Petrinc B., Bituh T., Milić M., Kopjar N.), ISSN 1849–5060, Zagreb 2015
- Surbeck, H. (2005) Dissolved gases as natural tracers in karst hydrogeology; radon and beyond, UNESCO Chair “Erdélyi Mihály” School of Advanced Hydrogeology, Budapest, Hungary
- Takiue M., Hayashi M., Nataka T., Ishikawa H., (1984) Elimination of chemiluminescence in liquid scintillation measurement, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 219: 192–195
- Thomson, J., Burns, D.A. (1996) Packard LSC Counting Solutions, “Environmental Sample Preparation for LSC,” CS–004. PerkinElmer Life and Analytical Sciences, Boston
- Todorović N., Jakonić I., Nikolov J., Hansman J., Vesković M. (2014) Establishment of a method for ^{222}Rn determination in water by low–level liquid scintillation counter. *Radiat Prot Dosim* 162(1–2): 110–114
- Todorović N., Nikolov J., Forkapić S., Bikit I., Mrđa D., Krmar M., Vesković M. (2012b) Public exposure to radon in drinking water in SERBIA, *Appl Radiat Isot* 70: 543–549
- Todorović N., Nikolov J., Petrović Pantić T., Kovačević J., Stojković I., Krmar M. (2015) Radon in Water – Hydrogeology and Health Implication (Eds: Audrey M. Stacks), Nova Science Publishers, New York, ISBN: 978–1–63463–742–8
- Todorović N., Nikolov, J., Tenjović, B., Bikit, I., Vesković, M. (2012a) Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from Vojvodina region, *Radiat Meas* 47: 1053–1059
- Tsoufanidis N. (1995) Measurement and detection of radiation, Taylor&Francis, 2nd edition

- Tsroya S., Pelled O., German U., Katorza E., Abraham A., Alfassi Z.B. (2012) A comparative study of color quenching correction methods for Cerenkov counting, *Appl. Radiat. Isot.* 70: 397–403
- Tsroya S., Pelled O., German U., Marco R., Katorza E., Alfassi Z.B. (2009) Color quench correction for low level Cerenkov counting, *Appl. Radiat. Isot.* 67: 805–808
- Tykva R., Berg D. (2004) *Man–Made and Natural Radioactivity in Environmental Pollution and Radiochronology*, Kluwer Academic publishers
- U.S. Food and Drug Administration (2004) Supporting document for guidance levels for radionuclides in domestic and imported foods, <http://www.cfsan.fda.gov/wacrobat/nuclelevel.pdf>
- UNSCEAR 1993 REPORT, Sources and Effects of Ionizing Radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Annex A: Exposures from Natural Sources of Radiation
- UNSCEAR 2008 REPORT, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Ionizing Radiation: Sources and Effects, Volume II, United Nations, New York
- US Environmental Protection Agency (1999) Radon in drinking water health risk reduction and cost analysis. EPA Federal Register 64 (USEPA, Office of Radiation Programs, Washington, DC)
- Vaca F., Manjon G., Cuellar S., Garcia–Leon M. (2001) Factor of merit and minimum detectable activity for ^{90}Sr determinations by gas–flow proportional counting or Cerenkov counting, *Applied Radiation and Isotopes* 55: 849–851
- Vaca F., Manjon G., Garcia–Leon M. (1998) Efficiency calibration of a liquid scintillation counter for ^{90}Y Cerenkov counting, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 406: 267–275
- Vajda N., Chang–Kyu Kim (2010) Determination of radiostrontium isotopes: A review of analytical methodology, *Applied Radiation and Isotopes* 68: 2306–2326
- Varlam C., Faurescu I., Vagner I., Faurescu D., Dului OG. (2015) Nitromethane and other quenching agents used to determine the tritium activity concentration by liquid scintillation spectroscopy, *J Radioanal Nucl Chem* 303: 789–795
- Varlam C., Ionita G., Stefanescu I., Steflea D. (2001) Comparative study between external standard method and internal standard method for low–level tritium measurements, *International Conference Nuclear Energy in Central Europe 2001*, Slovenia
- Varlam C., Stefanescu I., Dului O.G., Faurescu I., Popescu I. (2009) Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement, *Applied Radiation and Isotopes* 67: 812–816.

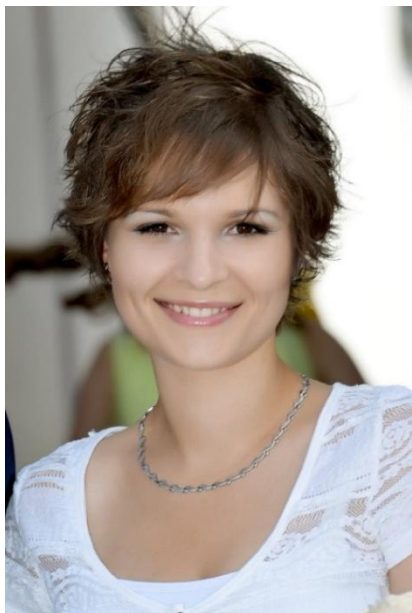
- Varlam C., Stefanescu I., Faurescu I., Vagner I., Faurescu D., Bogdan D. (2011) Establishing routine procedure for environmental tritium concentration at ICIT, Rom. J. Phys., 56 (1–2): 233–239
- Verrezen, F., Loots, H., Hurtgen, C. (2008) A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails. Appl. Radiat. Isot. 66: 1038–1042
- Villa M., Manjon G. (2004) Low-level measurements of tritium in water, Appl. Radiat. Isot. 61: 319–323
- Villa M., Manjon G., Garcia-Leon M. (2003) Study of colour quenching effects in the calibration of liquid scintillation counters: the case of ^{210}Pb , Nucl Instrum Meth A 496: 413–424
- Vreča P., Krajcar Bronić I., Horvatinčić N., Barešć J. (2006) Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, Journal of Hydrology 330: 457–469
- Wallstrom, M. (2001) Commission Recommendation of 20 December 2001 on the protection of the public against exposure to radon in drinking water supplies. 2001/928/EURATOM (DOCE L 344/85 of 28/12/01, Brussels)
- Wanke C., Kossert K., Nahle O.J. (2012) Investigations on TDCR measurements with the HIDEX 300 SL using a free parameter model, Appl Radiat Isot 70: 2176–2183
- World Health Organization (WHO) (2008) Guideline for Drinking-water Quality, Third edition, Vol. 1, Geneva
- Yang D. (1996) Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis. In: Cook, G.T., Harkness, D.D., MacKenzie, A.B., Miller, B.F., Scott, E.M. (Eds.), Liquid Scintillation Spectrometry 1994; Radiocarbon pp. 339–344
- Yankovich T.L., Kim S.B., Baumgartner F., Galeriu D., Melintescu A., Miyamoto K., Saito M., Siclet F., Davis P. (2011) Measured and modeled tritium concentrations in freshwater Barnes mussels (*Elliptio complanata*) exposed to an abrupt increase in ambient tritium levels, J. Environ. Radioact. 102: 26–34
- Yu K.N., Guan Z.J., Stokes M.J., Young E.C.M. (1994) A Preliminary Study on the Radon Concentrations in Water in Hong Kong and the Associated Health Effects, Appl. Radiat. Isot. 45(7): 809–810
- Zakon o zaštiti od jonizujućih zračenja i o nuklearnoj sigurnosti Srbije, Službeni glasnik RS 36/2009 i 93/2012
- Zapata-García D., Llauradó M., Rauret G. (2012) The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation, Appl Radiat Isotopes 70: 705–711
- Žunić Z.S., Kobal I., Vaupotič J., Kozak K., Mazur J., Birovljev A., Janik M., Čeliković I., Ujić P., Demajo A., Krstić G., Jakupi B., Quarto M., Bochicchio F. (2006) High natural

radiation exposure in radon spa areas: a detailed field investigation in Niska Banja (Balkan region), *Journal of Environmental Radioactivity* 89: 249–260

Žunić Z.S., Kozak K., Ciotoli G., Ramola R.C., Kochowska E., Ujić P., Čeliković I., Mazur J., Janik M., Demajo A., Birovljev A., Bochicchio F., Yarmoshenko I.V., Kryeziu D., Olko P. (2007) A campaign of discrete radon concentration measurements in soil in Niska Banja town, Serbia. *Radiation Measurements* 42: 1696–1702

Žunić Z.S., Yarmoshenko I.V., Veselinović N., Zhukovsky M.V., Ujić P., Čeliković I., Mc Laughlin J.P., Simopoulos S.E., Birovljev A., Fujimoto K. et al. (2009) Identification and assessment of elevated exposure to natural radiation in Balkan region (Serbia), *Radioprotection*, 44(5): 919–925

Kratka biografija



Ivana Stojković (rod. Jakonić) rođena je 28.01.1988. u Kikindi, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Osnovne akademske studije upisuje 2006. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za fiziku, na studijskom programu fizičar-istraživač, koje završava 2009. godine sa prosečnom ocenom 9,79. Iste godine na istom fakultetu upisuje master akademske studije, modul Nuklearna fizika. Zvanje diplomirani fizičar – master stiče 2011. godine, sa prosečnom ocenom 9,81, odbranivši master rad pod nazivom “Neutronske fluks u okolini germanijumskog detektora”.

Od decembra 2011. do septembra 2012. godine bila je zaposlena u Laboratoriji za fiziku visokih energija Instituta za fiziku u Beogradu kao istraživač-pripravnik na projektu “ATLAS eksperiment i fizika čestica na LHC energijama” (OI 171004), i u tom periodu je provela dva meseca u CERN-u u okviru Summer Student programa.

Doktorske studije, obrazovni profil Doktor prirodnih nauka – fizičke nauke, upisuje 2012. godine na Katedri za nuklearnu fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu. Iste godine je izabrana za saradnika u nastavi, a 2013. godine za asistenta na Katedri za fiziku Departmana za opšte discipline u tehnici Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu, na kojem od tada drži eksperimentalne i računске vežbe na nekoliko kurseva opšte fizike za studente osnovnih akademskih studija. Od 2012. godine je angažovana na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije “Biosensing tehnologije i globalni sistem za kontinuirano istraživanje i integrisano upravljanje ekosistemima” (III 43002). Koautor je nekoliko radova u međunarodnim časopisima i saopštenja sa međunarodnih skupova.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska dokumentacija

Tip zapisa:

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Doktorska disertacija

Autor:

AU

Ivana Stojković

Mentor/Ko-mentor:

MN

dr Nataša Todorović, vanredni profesor

Naslov rada:

NR

Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra
za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama

Jezik publikacije:

JP

Srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JI

Srpski/Engleski

Zemlja publikovanja:

ZP

Republika Srbija

Uže geografsko područje:

UGP

AP Vojvodina

Godina:

GO

2015.

Izdavač:

IZ

Autorski reprint

Mesto i adresa:

MA

Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad,
Trg Dositeja Obradovića 4

Fizički opis rada:

FO

6 poglavlja/205 strana /105 slika, grafikona /57 tabela/
160 citata

Naučna oblast:

NO

Fizika

Naučna disciplina:

ND

Nuklearna fizika

Predmetna odrednica, ključne reči:
PO

Tečni scintilacioni brojač, optimizacija, ^3H , ^{222}Rn , ^{90}Sr , alfa/beta spektroskopija

UDK

Čuva se:
ČU

Biblioteka Departmana za fiziku, PMF, Novi Sad

Važna napomena:
VN

Nema

Izvod:
IZ

U disertaciji je izvršena optimizacija detektorskog sistema Quantulus 1220TM radi razvoja metoda za određivanje pojedinačnih radionuklida ^3H , ^{222}Rn i ^{90}Sr , kao i ukupne alfa/beta aktivnosti u vodama. Predstavljeni su eksperimenti u svrhu kalibracije sistema, istraživanja uticaja relevantnih parametara na rezultate određivanja aktivnosti alfa i beta emitera, i podešavanja optimalnih vrednosti ovih parametara. Posebna pažnja je posvećena variranju PSA diskriminatora, odnosno podešavanju analizatora oblika impulsa na optimalnu vrednost u svrhu optimalnog razdvajanja alfa od beta događaja, kao i ispitivanju efekata prigušenja u uzorcima i metodama njihove korekcije. Predstavljene razvijene metode su brze, efikasne i jednostavne, što je naročito važno u slučaju radijacionog akcidenta, kada je potrebno brzo odrediti sadržaj radionuklida u uzorcima vode, a njihova validnost je pokazana u okviru međunarodnih i međulaboratorijskih interkomparacija.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća:
DP

16.07.2015.

Datum odbrane:
DO

Članovi komisije:
KO

Predsednik:

dr Miodrag Krmar, redovni profesor nuklearne fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerzitet u Novom Sadu

Član:

dr Uranija Kozmidis-Luburić, redovni profesor fizike na Fakultetu tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu

Član:

dr Ines Krajcar Bronić, naučni savetnik na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu

Član/Mentor:

dr Nataša Todorović, vanredni profesor nuklearne fizike na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerzitet u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

Type of record:

TR

Textual printed material

Concents code:

CC

PhD dissertation

Author:

AU

Ivana Stojković

Menthor/comentor:

MN

Dr. Nataša Todorović, associate professor

Title:

TI

Liquid scintillation spectrometer optimization during alpha and beta emitters determination in waters

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

Serbian/English

Contry of publication:

CP

Serbia

Locality od publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2015

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:

PP

Faculty of Science, Trg Dositeja Obradovića 4
Novi Sad

Physical description:

PD

6 chapters/ 205 pages/ 57 tables/105 images, graphs/
160 references

Scientific field:

SF

Physics

Scientific discipline:

SD

Nuclear physics

Subject, Key words:
SKW

Liquid scintillation counter, optimization, ^3H , ^{222}Rn , ^{90}Sr , alpha/beta spectroscopy

UDC

Holding data:
HD

Library of Department of Physics, Faculty of Science, Novi Sad

Note:
N

none

Abstract:
AB

Dissertation involves optimization of detector system Quantulus 1220TM for development of methods for determination of individual radionuclides ^3H , ^{222}Rn and ^{90}Sr , as well as gross alpha/beta activity in waters. Presented experiments had purpose of calibration of the system, investigation of relevant parameters influence on activity measurements of alpha and beta emitters, as well as setting the optimum values of these parameters. Special attention was devoted to PSA discriminator value setting, i.e. adjusting the pulse shape analyzer level at optimum value for an optimal separation of alpha from beta events, as well as testing the effects of quenching in the samples and methods for quench correction. Presented developed methods are fast, efficient and simple, which is especially important in the case of a radiation accident, when there is a need to quickly determine the content of radionuclides in water samples, and their validity has been demonstrated within the framework of international and inter-laboratory intercomparison measurements.

Accepted by the Scientific Board:
ASB

16th July, 2015

Defended on:
DE

Thesis Defend Board:
DB

President:

Dr. Miodrag Krmar, full professor of nuclear physics, Faculty of Science, University of Novi Sad

Member:

Dr. Uranija Kozmidis-Luburić, full professor of physics, Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad

Member:

Dr. Ines Krajcar Bronić, senior scientist, Institute Ruđer Bošković, Zagreb

Member/Mentor:

Dr. Nataša Todorović, associate professor of nuclear physics, Faculty of Science, University of Novi Sad