



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”  
DIN CLUJ-NAPOCA  
Facultatea de Știința și Ingineria Mediului



**Surse alfa spectrometrice și aplicații ale spectrometriei alfa și beta în  
probleme de mediu**

- TEZĂ DE DOCTORAT -

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Constantin Cosma

Doctorand:

Oana Alexandra Rusu (căs.Dumitru)

CLUJ-NAPOCA – 2012



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI ȘI  
PROTECȚIEI SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI"  
DIN IAȘI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”.

Proiectul „Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)”, POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general „Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.”.

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU



## Mulțumiri

*Adresez respectuase mulțumiri domnului Prof. Dr. Constantin Cosma, conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul, competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului.*

*Mulțumiri sunt adresate d-lui Dr. Pierino de Felice, director al Institutului Național de Metrologie a Radiațiilor Ionizante INMRI - ENEA, CR Casaccia, pentru oportunitatea oferită de a efectua un stagiul de mobilitate în colectivul lor de cercetare și pentru fructuoasa colaborare pe care am avut-o. Mulțumiri speciale sunt datorate lui Dr. Marco Capogni pentru ajutorul acordat pe parcursul stagiului efectuat în cadrul acestui institut, făcând posibilă efectuarea de măsurători ale radionuclizilor beta prin metode bazate pe scintilator lichid.*

*Cu deosebită stimă aduc mulțumirile mele doamnei Dr. Simina Dreve pentru discuțiile utile și încurajările acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat. Aș dori să mulțumesc în mod special domnului Lect. Dr. Liviu Bobos pentru ideile constructive și sprijinul necondiționat acordat mai ales în timpul experimentelor de laborator. Îmi exprim recunoștința față de domnul Prof. Dr. Bogdan Onac pentru sfaturile de specialitate, ce mi-au fost de un real folos în elaborarea acestei teze și pentru deosebitul sprijin științific. Doresc să le mulțumesc colegilor mei și co-autorilor pentru sprijinul oferit și sfaturile utile oferite de-a lungul elaborării lucrării.*

*Mulțumesc și sunt profund recunoscătoare familiei mele, în special părinților mei, pentru înțelegerea și răbdarea manifestate constant. Mulțumesc îndeosebi soțului meu pentru sprijinul acordat.*

## CUPRINS

### PARTEA TEORETICĂ

- 1. Introducere**
  - 1.1. Generalități**
  - 1.2. Scopul studiului**
- 2. Măsurători ale activității radionuclizilor alfa**
  - 2.1. Spectrometria alfa- principiul metodei**
  - 2.2. Stadiul actual al preparării surselor**
    - 2.2.1. Mineralizarea probei**
    - 2.2.2. Adăugarea traserului**
    - 2.2.3. Preconcentrarea**
    - 2.2.4. Separarea chimică**
    - 2.2.5. Prepararea sursei**
  - 2.3. Descrierea radionuclizilor investigați - proprietati nucleare si procedee specifice de radiochimie**
    - 2.3.1. Radiu**
    - 2.3.2. Uraniu**
    - 2.3.3. Poloniu**
- 3. Măsurători ale activității radionuclizilor beta**
  - 3.1. Spectrometria beta –principiul metodei**
  - 3.2. Metoda scintilatorului lichid**
    - 3.2.1. Procesul de scintilație**
    - 3.2.2. Fenomene de stingere în LSC**
    - 3.2.3. Metode de masurare prin scintilator lichid**
      - 3.2.3.1. CIEMAT/NIST**
      - 3.2.3.2. TDCR**
  - 3.3. Radionuclizi investigați, caracteristici si aplicatii**
    - 3.3.1. Stronțu:  $^{89}\text{Sr}$  and  $^{90}\text{Sr}$**
    - 3.3.2. Nichel –  $^{63}\text{Ni}$**

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

4. Prepararea surselor alfa și măsurarea activității
  - 4.1. Aparatura utilizată
  - 4.2. Prevenirea contaminării detectorului alfa
    - 4.2.1. Producerea filmelor formvar
    - 4.2.2. Producerea surselor de diferite energii
    - 4.2.3. Măsurători utilizând filmele formvar
    - 4.2.4. Concluzii
  - 4.3. Prepararea surselor alfa spectrometrice de uraniu
    - 4.3.1. Construirea și optimizarea unei celule de electrodepunere
    - 4.3.2. Determinarea uraniului din probe de mediu
    - 4.3.3. Măsurători preliminare ale uraniului prin spectrofluorimetrie
    - 4.3.4. Concluzii
  - 4.4. Prepararea surselor alfa spectrometrice de radium
    - 4.4.1. Determinarea  $^{226}\text{Ra}$  prin metoda discurilor acoperite cu  $\text{MnO}_2$ 
      - 4.4.1.1. Investigarea unui material nou pentru adsorbția radiului
      - 4.4.1.2. Prepararea discurilor acoperite cu  $\text{MnO}_2$
      - 4.4.1.3. Descrierea procedurii analitice
      - 4.4.1.4. Rezultate și discuții
      - 4.4.1.5. Concluzii
    - 4.4.2. Determinarea  $^{226}\text{Ra}$  prin micro-coprecipitare
      - 4.4.2.1. Descrierea procedurii analitice
      - 4.4.2.2. Rezultate și discuții
      - 4.4.2.3. Concluzii
    - 4.4.3. Determinarea  $^{226}\text{Ra}$  prin tehnica emanației de radon
      - 4.4.3.1. Prepararea probei
      - 4.4.3.2. Descrierea metodei
      - 4.4.3.3. Rezultate și discuții
      - 4.4.3.4. Concluzii
  - 4.5. Prepararea surselor alfa spectrometrice de poloniu
    - 4.5.1. Descrierea procedurii analitice

#### **4.5.2. Rezultate și discuții**

#### **4.5.3. Concluzii**

### **5. Standardizarea activității radionuclizilor beta**

#### **5.1. Aparatura utilizată**

##### **5.1.1. Hidex 300SL pentru metoda TDCR**

##### **5.1.2. Tricarb 3100TR pentru metoda CIEMAT/NIST**

#### **5.2. Probele investigate: $^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{63}\text{Ni}$**

#### **5.3. Calculul activității și interpretarea rezultatelor**

##### **5.3.1. Schema generală pentru analiza datelor**

##### **5.3.2. $^{89}\text{Sr}$ prin metoda TDCR – rezultate și discuții**

###### **5.3.2.1. Influența timpului de coincidență**

###### **5.3.2.2. Influența kB**

##### **5.3.3. $^{89}\text{Sr}$ prin metoda CIEMAT/NIST – rezultate și discuții**

##### **5.3.4. $^{90}\text{Sr}$ prin metoda TDCR - rezultate și discuții**

###### **5.3.4.1. Influența timpului de coincidență**

###### **5.3.4.2. Influența kB**

##### **5.3.5. $^{63}\text{Ni}$ prin metoda TDCR - rezultate și discuții**

###### **5.3.5.1. Influența timpului de coincidență**

###### **5.3.5.2. Influența kB**

#### **5.4. Concluzii**

### **6. Concluzii generale**

#### **Referințe bibliografice**

**Cuvinte cheie:** spectrometrie alfa, spectrometrie beta, metode bazate pe scintilator lichid, surse alfa de uraniu, celulă de electrodepunere, surse alfa de radium, surse alfa de poloniu, stronțiu, nichel, timpul de coincidență, kB

Primul deziderat al tezei se axează pe dezvoltarea și implementarea unor tehnici recente pentru determinarea cu acuratețe a unor radionuclizi emițători alfa, relevanți din punct de vedere al radioprotecției și al aplicațiilor lor, respectiv uraniu, radium și poloniu, utilizând ca și tehnică de măsurare a activității spectrometria alfa. Pentru a preveni contaminarea detectorului alfa, au fost realizate filme protectoare, iar efectul lor asupra caracteristicilor spectrelor alfa a fost studiat într-un domeniu larg al energiei. Metode de preparare ale surselor alfa au fost dezvoltate în laboratorul nostru, iar procedurile, au fost investigate în funcție de aplicabilitatea lor în diferite matrici. Marea parte a eforturilor au fost direcționate pentru obținerea unui grad de recuperare mare, precum și pentru obținerea unei rezoluții bune a spectrelor. În vederea determinării uraniului, a fost concepută o nouă celulă de electrodepunere. După stabilirea condițiilor optime de electrodepunere, metoda a fost aplicată cu succes pe probe de mediu, respectiv pe probe de travertin și coral. În ceea ce privește determinarea activității radiului, două tehnici de realizare a surselor au fost aplicate: adsorbție selectivă, pentru care a fost investigat un nou material, și micro-coprecipitare, care este una din metodele cele mai frecvent utilizate. De asemenea, metoda emanației de radon a fost aplicată pentru determinarea radiului dintr-un număr de ape potabile din două situri geologice importante din România. Activitatea poloniului a fost determinată prin depunere spontană, iar spectrele obținute prezintă o rezoluție foarte bună.

Al doilea aspect tratat în această teză este aplicarea tehnicii bazate pe scintilator lichid în determinarea activității radionuclizilor beta puri. Această tehnică în combinație cu metoda TDCR (raportul dintre coincidențe triple și duble) este o tehnică care poate fi aplicată cu succes în determinarea unui număr vast de radionuclizi. Măsurătorile efectuate în acest studiu includ investigarea aplicabilității singurului sistem TDCR disponibil în comerț - Hidex 300SL (Finlanda) în determinarea activității radionuclizilor beta. Au fost investigați radionuclizi beta puri, atât cu energie înaltă ( $^{89}\text{Sr}$  și  $^{90}\text{Sr}$ ), cât și cu energie joasă ( $^{63}\text{Ni}$ ). Măsurătorile de  $^{89}\text{Sr}$  au fost folosite pentru compararea rezultatelor între două laboratoare ale Uniunii Europene pentru a putea demonstra reproductibilitatea și posibilitatea acestui sistem de a determina corect activitatea radionuclizilor beta puri. Mai mult, rezultatele obținute au fost comparate cu metoda CIEMAT/NIST. În cadrul acestui studiu, accentul este pus pe studiul influenței timpului de coincidență în determinarea activității. Investigațiile efectuate reprezintă teste de mare importanță, furnizând date importante pentru alți potențiali utilizatori ai acestui sistem.

## **Structura tezei**

Teza este structurată în șase capitole. În prima parte a tezei a fost efectuat un studiu de literatură și sunt prezentate rezultatele cu privire la principiul de bază a celor două tehnici, spectrometrie alfa și beta, metodele de preparare ale surselor, precum și proprietățile principale ale radionuclizilor de interes. Această parte teroretică cuprinde primele trei capitole. În **Introducere**, este prezentat contextul actual, precum și motivația realizării acestui studiu, și sunt discutate obiectivele tezei.

**Capitolul 2** și **Capitolul 3** sunt concepute pentru a oferi o introducere a subiectelor tratate în această teză. În **Capitolul 2**, sunt prezentate principiul spectrometriei alfa, stadiul actual al etapelor parcurse în vederea preparării surselor alfa, precum și, o descriere generală a radionuclizilor relevanți pentru această teză. **Capitolul 3** oferă o imagine de ansamblu a spectrometriei beta, respectiv a metodei scintilatorului lichid. Acest capitol prezintă principiul spectrometriei beta, descrie tehnicile recent dezvoltate bazate pe scintilator lichid, metodele TDCR și CIEMAT/NIST, pentru standardizarea activității emițătorilor beta puri, împreună cu o descriere generală a radionuclizilor beta, analizați în partea experimentală.

În partea doua a lucrării sunt prezentate contribuțiile originale, selectarea probelor, tehnicile de realizare a surselor, metodele de analiză, precum și rezultatele obținute cu privire la diferitele scopuri ale tezei.

În **Capitolul 4**, sunt prezentate rezultatele referitoare la măsurătorile de spectrometrie alfa. Aceasta cuprinde investigațiile efectuate folosind filmele obținute de noi, formvar, pentru a proteja detectorul alfa. A fost investigată influența utilizării acestor filme asupra caracteristicile spectrului alfa într-o gamă largă de energie. Incluse în acest capitol sunt, de asemenea, tehnicile de preparare ale sursele de uraniu, radium și poloniu. În ceea ce privește sursele de uraniu, o celulă de electrodepunere a fost concepută și investigată. Ulterior, surse de uraniu au fost preparate din probe de mediu, respectiv din probe de travertin și corali, în scopul datării acestora. Ca și metodă complementară, a fost testată spectrofluorimetria pentru a compara limita de detecție a acesteia cu cea a spectrometriei alfa. Radium a fost determinat prin spectrometrie alfa aplicând 2 metode de preparare ale surselor: adsorbție selectivă, pentru care un nou material a fost identificat și microcoprecipitare, care este o metoda menționată în literatura de specialitate. Au fost analizate un număr de ape potabile din două situri geologice importante din România, prin tehnica de emanație a



radonului. Poloniul a fost determinată din probele de apă prin depunere spontană, iar rezultatele obținute arată o rezoluție bună a spectrului alfa.

**Capitolul 5** cuprinde rezultate privind standardizarea activității radionuclizilor beta puri prin metoda scintilatorului lichid. Măsurătorile efectuate în această teză includ o investigare a aplicabilității primului contor TDCR apărut în comerț, Hidex 300SL (Finlanda) pentru măsurători de activitate ale emițătorilor beta puri. Au fost luați în considerare două tipuri de radionuclizi: emițători beta cu energie înaltă ( $^{89}\text{Sr}$  și  $^{90}\text{Sr}$ ) și emițători beta cu energie joasă ( $^{63}\text{Ni}$ ). Mai mult de atât, rezultatele sunt comparate cu metoda CIEMAT/NIST. Atenția a fost axată pe influența timpului de coincidență asupra măsurătorilor de activitate.

În cele din urmă, rezultatele tezei sunt rezumate și interpretate în **Capitolul 6** și sunt prezentate concluziile rezultatelor obținute.

Referințele utilizate în cadrul acestei teze sunt enumerate în capitolul **Referințe bibliografice**.

## CONTRIBUȚII ORIGINALE

### 4. Prepararea surselor alfa și măsurarea activității

#### 4.1. Aparatura utilizată

Spectrometrul alfa folosit în această cercetare este un spectrometru alfa ORTEC SOLOIST cu detectoare PIPS. Rezoluția teoretică a detectorilor este de 19 keV (manualul de operare ORTEC), iar achiziționarea datelor a fost făcută cu ASPEC-927 Dual Multichannel. Modulul conține doi detectori independenși (900 mm<sup>2</sup> și 1200mm<sup>2</sup>), fiecare incluzând o camera de vid.

#### 4.2. Prevenirea contaminării detectorului alfa

Sunt descrise producerea filmelor protectoare formvar și rezultatele obținute cu ajutorul acestor filme puse între sursă și detector. Unul dintre scopurile prezentei lucrări a fost acela de a investiga influența acestor filme de protecție asupra deplasării energetice, eficienței și rezoluției picului, cu ajutorul celor doi detectori PIPS, de dimensiuni diferite.

##### 4.2.1. Producerea filmelor formvar

Pentru a preveni acest tip de contaminare, filme subțiri de formvar (polivinil formaldehidă, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> achiziționate de la Sigma - Aldrich Co, Germania) au fost puse între sursă și detector pentru a opri nucleele recul. Procesul de realizare al filmelor formvar a fost următorul: o soluție de formvar de concentrație 30 g/L se prepară într-un amestec de solvenți de cloroform: dicloretan = 2: 3, sub agitare la 30° C și se depozitează într-un vas de sticlă închis etanș, pentru a preveni evaporarea. În loc pâlniei de separare utilizat de alți autori (Van der Wijk, 1987, Van der Wijk et al. 1987), în procesul de realizare a filmelor am folosit un sistem Dip-coater pentru depunerea straturilor. Cu acest sistem se poate obține un strat uniform și, de asemenea, viteza de depunere poate fi controlată. O bucată de sticlă optică subțire, curățată, în prealabil, cu acetonă și etanol, este fixată în dip-coater. Depunerea straturilor se realizează prin cufundarea succesivă a sticlei în soluția de formvar, menținându-le 5 secunde în soluție și 60 de secunde la uscare, între fiecare pas de depunere (Rusu et al, 2011a).

Un film formvar subțire, omogen, rămâne pe suprafața sticlei. Pentru recuperarea filmului, sticla este imersată în apă, sub un unghi de aproximativ  $45^\circ$ . Filmele au fost fixate pe un cadru special conceput și realizat, iar la colțuri, filmele au fost fixate cu banda scotch (Rusu et al, 2011a).

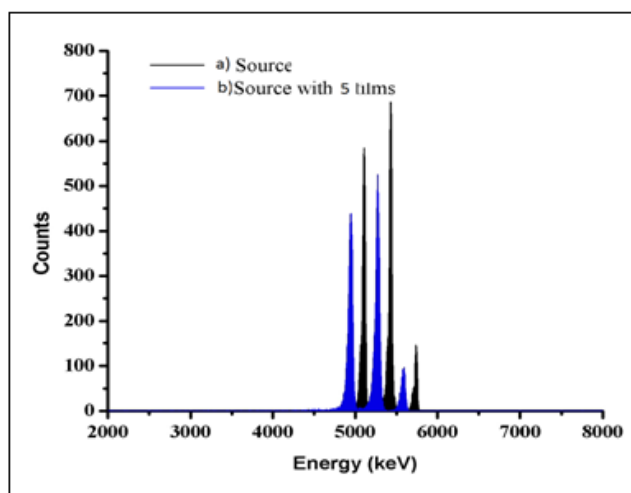
#### 4.2.2. Producerea surselor cu diferite energii

Pentru investigarea parametrilor de spectrometrie alfa am folosit trei surse cu energii alfa diferite. Măsurătorile au fost efectuate utilizând o sursă alfa standard ce conține  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  și  $^{239}\text{Pu}$  (Centrul Arnhem, Olanda). În plus, pentru a investiga pierderea de energie a particulelor alfa și scăderea rezoluției detectorului, au fost făcute investigații utilizând o sursă de  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U}$  obținută prin electrodepunere în laboratorul nostru și o sursă de  $^{212}\text{Bi} - ^{212}\text{Po}$ , obținută prin implantare.

#### 4.2.3. Măsurători utilizând filmele protectoare

##### a) Utilizarea sursei de Pu – Am – Cm și a detectorului PIPS de $900\text{mm}^2$

Sursa de Pu-Am-Cm a fost măsurată prin inserarea separată a fiecărui film între sursă și detector. Un exemplu de schimbare a poziției picului și a rezoluției datorită utilizării filmului protector este prezentată în Figura 4.9. În această figură este prezentată o comparație între spectrul sursei fără nici un film protector (a) și spectrul sursei cu cinci filme puse între sursă și detector (b). Prin suprapunerea spectrelor menționate în cazul sursei de Pu-Am-Cm, se observă o deplasare energetică a picurilor, de aproximativ 150 keV pentru  $^{239}\text{Pu}$ , 138 keV pentru  $^{241}\text{Am}$  și 130 keV pentru  $^{244}\text{Cm}$ .



**Figura 4.9.** Deplasarea spectrului sursei standard Pu – Am – Cm cauzată de utilizarea a 5 folii protectoare. a) sursa; b) sursa cu 5 filme.

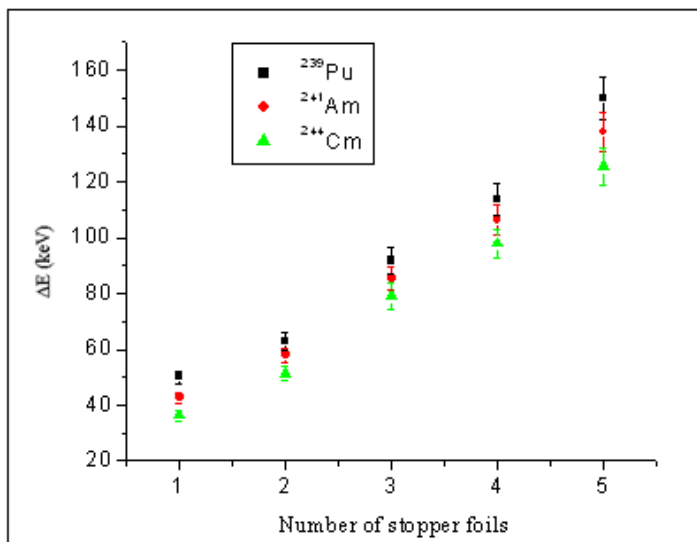
Scăderea înălțimii picului (~ 20%) prin utilizarea a 5 filme este compensată de o creștere a lățimii picului, astfel intensitatea picului rămâne aceeași. Variația intensității (1.37%) este mult mai mică decât abaterile statistice (5,4%) datorate fenomenului de dezintegrare. Utilizarea filmelor diminuează energia particulei alfa, însă numărul de particule alfa care ajung la detector nu este schimbat în mod semnificativ (Rusu et al, 2011a).

În scopul estimării grosimea filmelor formvar, a fost folosită baza de date ASTAR web pentru ionii de heliu, care calculează puterea de oprire aferentă a 74 de materiale între 1 keV și GeV (Berger et al, 2005). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.3, în care  $\Delta E$  reprezintă valorile medii calculate pentru deplasările de energie și LET (transferul linear de energie) este calculat folosind baza de date ASTAR web.

**Tabel 4.3.** Puterea de oprire și grosimea filmelor formvar.

| Radionuclid       | Energie<br>(MeV) | LET<br>(MeV/g/cm <sup>2</sup> ) | $\Delta E$<br>(keV) | Grosime<br>(g/cm <sup>2</sup> ) |
|-------------------|------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------|
| <sup>239</sup> Pu | 5.157            | 724.70                          | 30.27               | 5.43E-05                        |
| <sup>241</sup> Am | 5.486            | 694.10                          | 29.85               | 5.58E-05                        |
| <sup>244</sup> Cm | 5.805            | 667.20                          | 25.91               | 5.04E-05                        |

Având în vedere faptul că efectul fiecărui film este similar, următoarele măsurători au fost realizate utilizând un număr crescător de filme între sursă și detector. În Figura 4.10 este prezentată deplasarea energetică  $\Delta E$  (keV) a picurilor, în funcție de numărul de filme folosite.



**Figura 4.10.** Deplasarea energetică a picurilor în funcție de numărul filmelor protectoare pentru sursa standard Pu – Am – Cm.

Rezultatele obținute au arătat că pe măsură ce grosimea filmelor crește, energia particulelor alfa scade, și, rezoluția spectrelor crește.

*b) Utilizarea sursei de  $^{238}\text{U}$  -  $^{234}\text{U}$  și a detectorului PIPS de  $1200\text{ mm}^2$*

Pentru ambele energii ale uraniului,  $4.196\text{ MeV}$  ( $^{238}\text{U}$ ) și  $4.777\text{ MeV}$  ( $^{234}\text{U}$ ), deplasarea energiei picului crește liniar cu numărul de folii, de la  $42,8\text{ keV}$ , în cazul  $^{238}\text{U}$  pentru un singur film, la  $186.1\text{ keV}$  în cazul a 5 filme, în timp ce pentru  $^{234}\text{U}$  această creștere este de  $41.3\text{ keV}$  la  $165\text{ keV}$ . Deteriorarea rezoluției (FWHM) este, de asemenea, liniară, de la  $4.81\text{ keV}$  utilizând un singur film la  $22.91\text{ keV}$  utilizând 5 filme în cazul  $^{238}\text{U}$ , și similar pentru  $^{234}\text{U}$  de la  $6.46\text{ keV}$  la  $33.46\text{ keV}$  (Cosma et al, 2012).

*c) Utilizarea sursei de  $^{212}\text{Bi}$ - $^{212}\text{Po}$  și a detectorului PIPS de  $1200\text{ mm}^2$*

Condițiile experimentale au fost aceleași ca și pentru măsurătorile anterioare, dar am folosit un alt set de filme formvar, de grosime mai mare decât în primele două experimente, din cauza evaporării soluției formvar inițială. Deplasarea spectrelor crește de la 72 keV, pentru un singur film folosit, la 206.1 keV pentru 5 filme, iar rezoluția se deteriorează de la 7.54 keV până la 35.42 keV în cazul energiei corespunzătoare  $^{212}\text{Bi}$ . Pentru energia de 8.85 MeV corespunzătoare  $^{212}\text{Po}$ , deplasarea spectrului crește de la 41.83 keV până la 154.5 keV și rezoluția de la 13.71 keV pentru un singur film folosit la 48,5 keV pentru 5 filme utilizate.

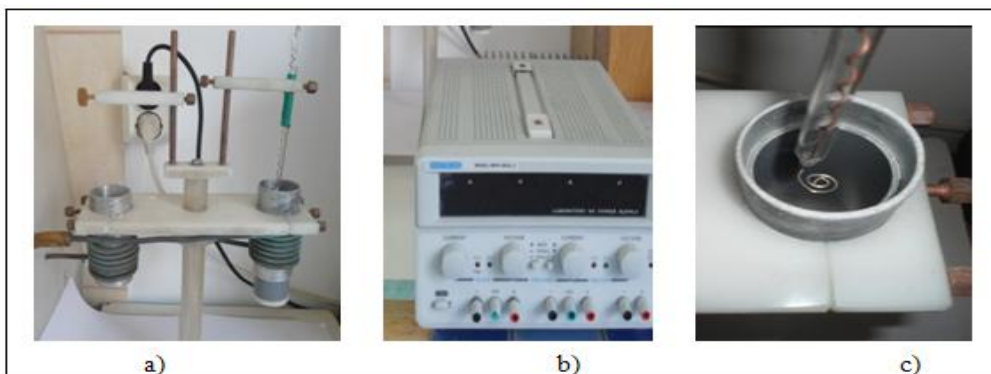
### **4.3. Prepararea surselor alfa spectrometrice de uraniu**

#### **4.3.1. Construirea și optimizarea unei celule de electrodepunere**

În lucrarea de față este prezentată construirea și optimizarea unei celule de electrodepunere pentru depunerea uniformă a uraniului. Prezentul studiu a fost efectuat pentru a verifica și, de asemenea, de a optimiza, condițiile de lucru pentru procesul de electrodepunere. Scopul a fost acela de a găsi parametrii optimi pentru obținerea surselor alfa de uraniu, cu proprietăți spectrale bune și randament maxim în procesul de electrodepunere. O serie de experimente preliminare au fost efectuate pentru a stabili principalii parametri care au o influență semnificativă asupra eficienței depunerii.

#### *Construirea celulei de electrodepunere*

Un dispozitiv nou a fost construit, cu două celule de lucru care pot fi folosite simultan, pentru a evita orice posibilă contaminare între cei doi radionuclizi, uraniu și thoriu, ce urmează a fi investigați. Celula a fost făcută dintr-un tub de plastic de 30 ml și este înconjurată de o țevă de cupru în formă de spirală, prin care se circulă apă la o temperatură constantă, cu scopul de a menține temperatura dorită pe tot parcursul procesului de electrodepunere. Mai mult, filetul capacului a fost acoperit cu bandă de teflon, pentru a asigura închiderea ermetică și pentru a evita scurgerea electrolitului. De fiecare dată, posibila scurgere a fost verificată prin umplerea celulei cu apă înaintea feicării electrodepuneri. Noul sistem de electrodepunere este prezentat în figura 4.17.



**Figura 4.17.** a) Dispozitivul de electrodepunere cu sistem de răcire și două celule; b) sursa de tensiune; c) anodul de platina spiralat la bază.

#### *Prepararea probei și electrodepunerea*

Celula a fost mai întâi testată și evaluată utilizând probe cu activitate cunoscută. Experimentele au fost efectuate folosind aceeași soluție stoc preparată prin dizolvarea nitrului de uraniu hexahidrat ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) în apă distilată. Soluțiile au fost preparate prin transferarea unei mase cunoscute de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , urmată de diluție până la o concentrație de lucru de aproximativ 1 Bq/ml. Am ales această activitate scăzută pentru a fi comparabilă cu nivelul uraniului din probele de mediu analizate ulterior.

Timpul de depunere are un rol important în calitatea spectrelor, din acest motiv au fost efectuate măsurători variind timpul de electrodepunere pentru a studia efectul său asupra randamentului de depunere al uraniului. Șase surse de uraniu au fost pregătite cu timpi diferiți de electrodepunere de 10, 20, 30, 40, 50 și 60 min. Am constatat că, pentru timpul de electrodepunere de 1 oră a fost obținut cel mai bun randament, așadar am ales o oră, timpul optim de electrodepunere al dispozitivului nostru. Parametrii optimi care corespund celui mai bun randament obținut sunt prezentați în Tabelul 4.7.

**Tabel 4.7.** Parametrii optimi de electrodepunere.

| <i>Parametrii optimi de electrodepunere</i> |                                  |
|---------------------------------------------|----------------------------------|
| Anod                                        | Fir de platină spiralat          |
| Catod                                       | Disc din oțel inoxidabil șlefuit |
| Curent electric                             | 1.5 A                            |
| Timp                                        | 1h                               |
| pH electrolitului                           | 2.3                              |
| Volumul                                     | 25 ml                            |

Determinările noastre demonstrează că parametrii descriși în Tabelul 4.7 duc la obținerea celor mai bune rezultate în ceea ce privește calitatea spectrelor și randamentul de depunere. Rezoluția spectrelor trebuie să fie luată în considerare, în special atunci când urmează să fie stabilit raportul dintre diferiți izotopi ai uraniului.

#### **4.3.1. Determinarea uraniului din probe de mediu**

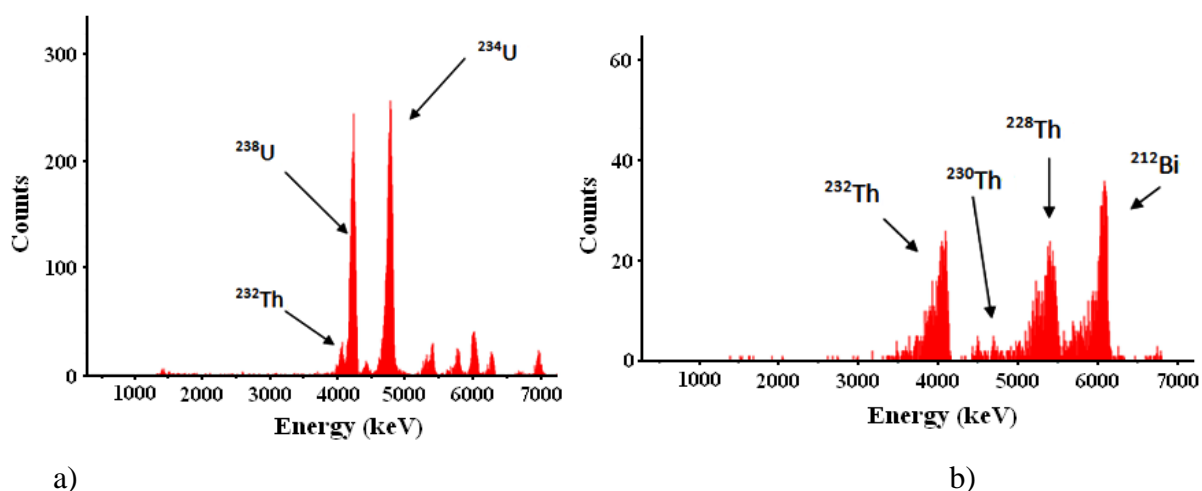
Scopul a fost de a dezvolta, în laboratorul nostru, procedurile de preparare ale surselor pentru măsurători de spectrometrie alfa, în scopul utilizării acestora în date.

Probele au fost mineralizate în acid azotic, cu trasori ( $^{229}\text{Th}/^{233}\text{U}$ ) și  $\text{H}_2\text{O}_2$  și fierte timp de câteva ore. Uraniu și thoriu au fost pre-concentrați prin precipitare cu hidroxid de fier. Fierul a fost apoi eliminat prin extracție cu eter în acid clorhidric 9M. U și Th au fost separați utilizând rășini schimbătoare de ioni, Dowex 1x8. Soluțiile pure de U și Th au fost apoi electrodepuse pe discuri de inox (Ivanovich, 1992; Constantin and Lauritzen, 1999; Lauritzen and Onac, 1999; Watanabe and Nakai, 2006; Choukri et al, 2007; Nassef et al, 2008; Labidi et al, 2010).

Procedura descrisă aici a fost aplicată pentru a analiza conținutul izotopilor de U și Th din probe de travertin și de corali. În primul set de măsurători, pe lângă un grad de recuperare foarte scăzut, calitatea spectrelor obținute nu a fost foarte bună; din cauza rezoluției obținute, picurile s-au suprapus, iar identificarea izotopilor nu a fost posibilă. Rezultatele preliminare au demonstrat faptul că sursele trebuie să fie mai subțiri, pentru a evita fenomenul de auto-absorbție. Acest lucru ar duce la obținerea unei rezoluții mai bune a spectrului. După îmbunătățirea fiecărei etape a procedurii, a fost obținută o rezoluție mult mai bună a spectrelor, și de asemenea, o recuperare mai bună.



Picurile fiind bine separate, izotopii pot fi identificați cu ușurință. Unul dintre spectrele obținute este prezentat în Figura 4.30.

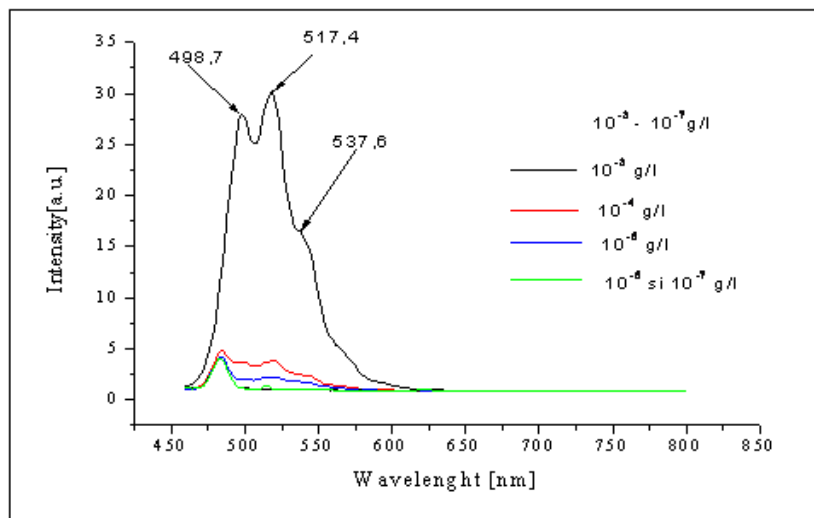


**Figura 4.30.** Spectre alfa: a) uraniu din probe de travertin; b) thoriu din probe de travertin.

#### 4.3.2. Măsurători preliminare ale uraniului prin spectrofluorimetrie

Studiul de față își propune să dezvolte o metodă pentru determinarea concentrațiilor de uraniu, pentru a compara ulterior rezultatele cu cele obținute prin spectrometria alfa. Concentrația de uraniu în probele de apă a fost determinată prin metoda fluorimetrică folosind probe preparate din soluția stoc de azotat de uranil (nitrat de uranil hexahidratat) diluat la concentrații în intervalul  $10^{-3}$ - $10^{-13}$  g/litru. Toate spectrele de fluorescență au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrofluorimetru ABLE & Jasco V 6500, cu lampă cu xenon, aplicând o lungime de undă de excitare de 415 nm și monitorizând lungimea de undă în intervalul 460-800 nm.

Figura 4.34 prezintă reprezentarea grafică a intensității fluorescenței a  $UO_2^{2+}$  în funcție de concentrație, în intervalul de concentrație cuprins între  $10^{-3}$  g/l -  $10^{-7}$  g/l. După cum a fost menționat mai sus, măsurătorile au fost efectuate în intervalul de concentrație  $10^{-3}$  g/l -  $10^{-13}$  g/l. Spectrele arată însă, că metoda este sensibilă pentru probe de concentrație de până la  $10^{-6}$  g/l.



**Figura 4.34.** Spectrele de fluorescență a soluțiilor de uraniu în intervalul  $10^{-3} - 10^{-7}$  g/l.

#### 4.4. Prepararea surselor alfa spectrometrice de radium

##### 4.4.1. Determinarea $^{226}\text{Ra}$ prin metoda discurilor acoperite cu $\text{MnO}_2$

În cele ce urmează este descrisă determinarea radiului prin adsorbție pe discuri acoperite cu dioxid de mangan, urmată de spectrometrie alfa, precum și investigarea unui material nou utilizat ca și substrat.

###### 4.4.1.1. Investigarea unuia material nou pentru adsorbția radiului

În studiul nostru am utilizat diferite materiale ca și substrat, cum ar fi poliamida, sticla, dar cele mai bune rezultate au fost obținute pe un material nou, pe bază de polimeri de vinil. Analiza și identificarea compoziției acestui material polimer a fost determinată prin măsurarea spectrelor în infraroșu, cu ajutorul unui spectrometru infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), și apoi comparându-le rezultatele cu o bază de date spectrale (Rusu et al, 2011c).

###### 4.4.1.2. Prepararea discurilor acoperite cu $\text{MnO}_2$

În investigațiile noastre, determinarea  $^{226}\text{Ra}$  a fost efectuată prin absorbția radiului pe

discuri acoperite cu  $\text{MnO}_2$  pregătite, după cum urmează: discuri din polimer vinilic având un diametru de 35mm, au fost spălate succesiv cu etanol, acid clorhidric și alcool izopropilic. După acest proces de curățare discurile au fost imersate, sub agitare, într-o soluție de  $\text{KMnO}_4$  la o temperatură de  $70^\circ \text{C}$ . Astfel, pe suprafața discului se formează un strat subțire de  $\text{MnO}_2$ . Discurile au fost apoi spălate cu apă distilată, uscate și utilizate apoi în experimentele de adsorbție a radiului. Toate discurile au fost pregătite în conformitate cu această procedură.

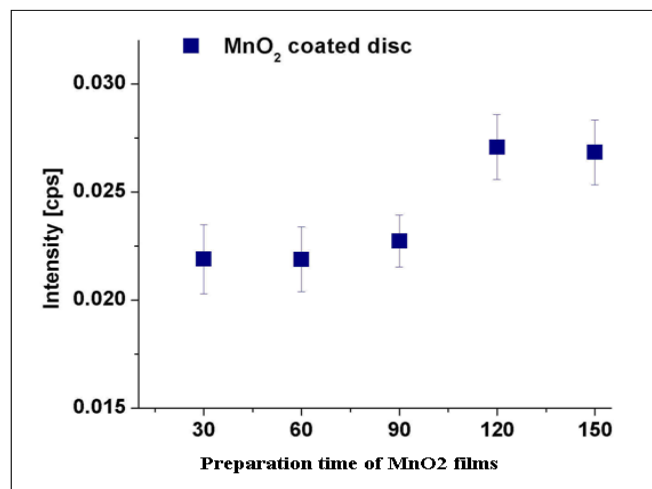
#### 4.4.1.3. Descrierea procedurii analitice

Pentru ca procesul de adsorbție al radiului să aibă loc, discurile acoperite cu  $\text{MnO}_2$  sunt imersate într-un pahar ce conține proba de analizat. Toate experimentele au fost efectuate în 50 ml de probă. Caracterul amfoter al dioxidului de mangan permite controlarea procesului de adsorbție prin reglarea pH-ului. Luând în considerare acest caracter, o valoare pH-ului de 7,5 a fost selectată pentru a asigura o adsorbție bună a radiului. Adsorbția se efectuează la temperatura camerei, aproximativ 24 ore. Un timp de expunere de aproximativ 24 de ore este suficient pentru adsorbția aproape completă a Ra pe  $\text{MnO}_2$ . După adsorbție, discurile au fost spălate cu apă distilată și uscate la temperatura camerei. Rădiumul a fost determinat prin măsurarea discului complet uscat cu spectrometrul alfa.

#### 4.4.1.4. Rezultate și discuții

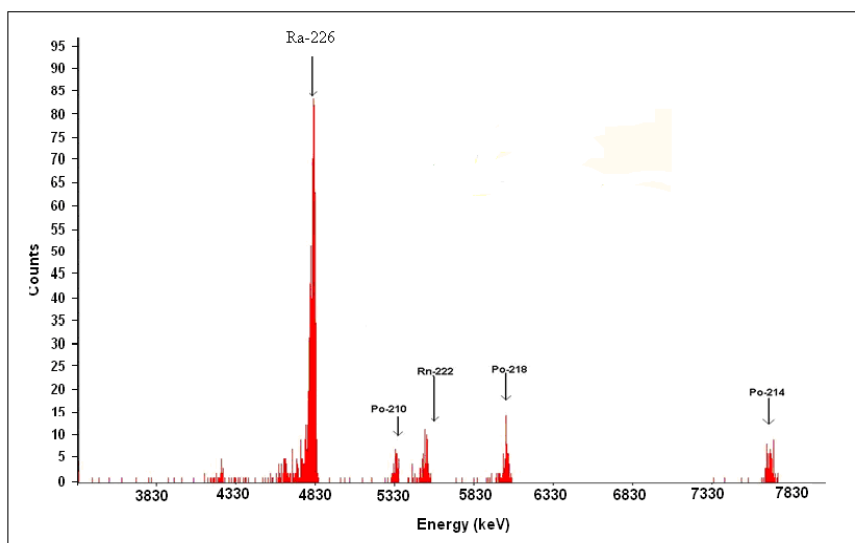
##### *Influența timpului de preparare a filmelor de $\text{MnO}_2$*

În acest studiu a fost investigată influența timpului de preparare a filmelor de  $\text{MnO}_2$  asupra randamentului de adsorbție a radiului. Prin urmare, pentru a determina timpul optim de preparare a filmelor de dioxid de mangan, au fost efectuate măsurători la timpi diferiți de preparare, menținând constantă concentrația soluției de  $\text{KMnO}_4$ . În acest scop, o serie de experimente au fost efectuate cu diferiți timpi de preparare: 30, 60, 90, 120 și 150 min. Graficul din Figura 4.42 indică faptul că, timpul optim, atât din punct de vedere al rezoluției spectrale, cât și al intensității energiei, de preparare al filmelor  $\text{MnO}_2$  este de două ore. Așadar, în toate măsurătorile am folosit acest timp de preparare. Influența timpului de preparare a  $\text{MnO}_2$  asupra adsorbției radiului este prezentată în Figura 4.42 (Rusu et al, 2011c).



**Figura 4.42.** Influența timpului de preparare al filmelor de MnO<sub>2</sub> asupra adsorpției radiului.

Spectrul obținut pentru două ore timp de preparare este prezentat în Figura 4.43. Spectrul corespunzător <sup>226</sup>Ra apare la 4.602 MeV (5.55%) și 4.785 MeV (94.45%). În spectru, apar de asemenea, și descendenții <sup>226</sup>Ra <sup>222</sup>Rn, <sup>218</sup>Po și <sup>214</sup>Po (Rusu et al, 2011b).



**Figura 4.43.** Spectru alfa obținut pentru 2 ore timp de preparare al filmelor de MnO<sub>2</sub>.

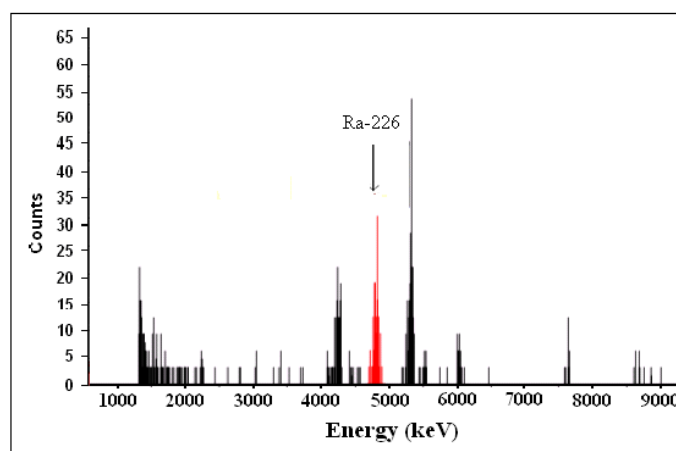
#### 4.4.1. Determinarea $^{226}\text{Ra}$ prin micro-coprecipitare

##### 4.4.2.1. Descrierea procedurii analitice

Metoda de analiză în acest caz, constă în co-precipitarea radiului cu sulfat de plumb, folosind  $\text{BaCl}_2$  ca purtător, pentru a-l separa de celelalte elemente din probă, cu care ar putea interfera. Folosind o pipetă de unică folosință se adaugă  $^{133}\text{Ba}$  ca și traser. Utilizând  $^{133}\text{Ba}$  ca și traser, care nu este emițător de particule alfa, nu există posibilitatea interferării acestora în spectrul alfa. pH-ul soluției a fost schimbat la 9 prin adăugarea de soluție de amoniac, iar apoi, prin adăugarea acidului sulfuric concentrat (98%) pH-ul a fost ajustat la 1. Astfel, radiul și plumbul au fost precipitați ca și  $\text{Ra/PbSO}_4$  (Hosseini și Fathivand, 2004). Soluția de bariu este apoi adăugată ca și purtător, și soluția rămâne sub agitare timp de două ore. Precipitarea  $\text{Pb}(\text{Ba})(\text{Ra})\text{SO}_4$  are loc prin adăugarea de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Soluția se agită timp de 2 ore, apoi precipitatul este lăsat peste noapte în vasul acoperit cu o sticlă de ceas. Supernatantul este aruncat și precipitatul se centrifughează timp de cinci minute la 3500rpm (Repinc și Benedik, 2001; Medley et al, 2005).

##### 4.4.2.2. Rezultate și discuții

Unul din spectrele obținute prin micro-coprecipitare este prezentat în Figura 4.52.



**Figura 4.52.** Spectrul alfa al radiului obținut prin metoda micro-coprecipitării.

Rezultatele spectrometriei alfa arată că micro-coprecipitarea este o metodă potrivită pentru determinarea radiului din probe de apă.

#### 4.4.2. Determinarea $^{226}\text{Ra}$ prin metoda emanației de radon

O altă metodă utilizată pentru determinarea radiului din probe de apă este tehnica emanației de radon, care este cea mai veche și cea mai cunoscută metodă de determinare a activității  $^{226}\text{Ra}$ . Prin măsurătorile noastre am urmărit controlul radioactivității apei potabile, în conformitate cu standardele existente în România. Scopul acestui studiu a fost de a măsura activitatea  $^{226}\text{Ra}$  în probe de apă din două situri geologice importante din România. Apele subterane sunt mult mai radioactive decât apele de suprafață, ele trecând prin diverse roci, dizolvând mulți compuși, minerale și substanțe radioactive (Begy et al, 2012).

Măsurători ale radioactivității au fost efectuate în unele probe de apă de izvor din România colectate din 2 județe din România: Harghita și Bihor. Județul Bihor este renumit pentru activitatea sa geotermală, iar județul Harghita, pentru activitatea vulcanică.

**Tabel 4.9. Activitatea  $^{226}\text{Ra}$  [mBq/l] în probele de apă măsurate.**

| <i>Județul Harghita</i> |                 |            |
|-------------------------|-----------------|------------|
| 1                       | Lóvész          | 1600 ± 190 |
| 2                       | Csikszentmiklós | 650 ± 78   |
| 3                       | Csikrákos       | 1300 ± 150 |
| 4                       | Csiksomlyó      | 810 ± 97   |
| 5                       | Csilszépviz     | 150 ± 18   |
| 6                       | Csikzsögöd      | 86 ± 10    |
| 7                       | Csikszentkirály | 404 ± 48   |
| 8                       | Homoród         | 54 ± 6     |
| <i>Județul Bihor</i>    |                 |            |
| 1                       | Marghita        | 609 ± 73   |
| 2                       | Chișlaz         | 127 ± 15   |

|    |                     |            |
|----|---------------------|------------|
| 3  | Săcuieni            | 172 ± 21   |
| 4  | Ciocaia             | 428 ± 51   |
| 5  | Sânnicolau de Munte | 154 ± 18   |
| 6  | Chiraleu            | 226 ± 27   |
| 8  | Felix 1             | 367 ± 44   |
| 9  | Felix 2             | 2550 ± 306 |
| 10 | Salonta             | 87 ± 10    |
| 11 | Tășnad              | 166 ± 20   |

Rezultatele din tabel arată valori ale  $^{226}\text{Ra}$  cuprinse între 54 și 1600mBq/l în județul Harghita și 87 - 2550 MBq / l în județul Bihor.

#### 4.5. Prepararea surselor alfa de poloniu

Unul din spectrele obținute utilizând  $^{209}\text{Po}$  ca și trasor este prezentat în Figura 4.59. Spectrul este format din două picuri. Odată ce ratele de numărare în  $^{209}\text{Po}$  și  $^{210}\text{Po}$  au fost obținute, corecția de fond trebuie să aplicată. Ratele nete luate în considerare în cele sunt utilizate pentru a calcula concentrația de activitate a  $^{210}\text{Po}$  în probă.

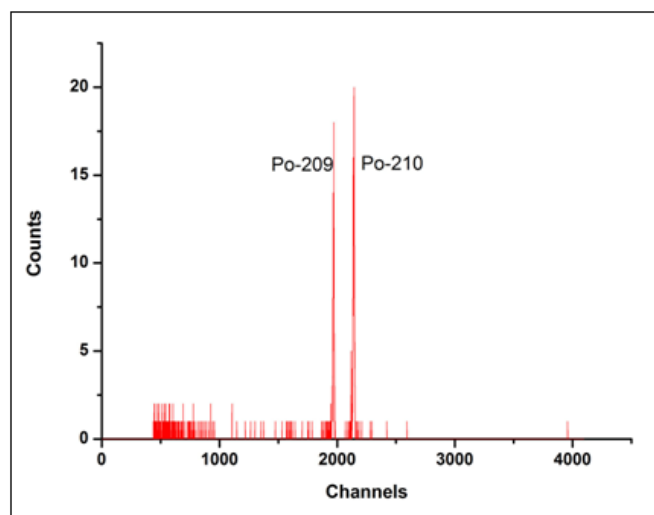


Figura 4.59. Spectru alfa al  $^{210}\text{Po}$  obținut prin depunere spontană.

#### 5. Standardizarea activității radionuclizilor beta

## **5.1. Aparatura utilizată**

În studiul de față au fost efectuate măsurători cu ambele metode menționate mai sus, TDCR și CIEMAT/NIST. Așa cum a fost descris anterior, pentru metoda TDCR am utilizat un sistem cu trei fotomultiplicatori, în acest scop, au fost efectuate măsurători cu sistemul Hidex 300SL, iar pentru metoda CIEMAT/NIST a fost folosit un sistem cu doi fotomultiplicatori, și anume Tricarb 3100TR. În continuare, este prezentată o scurtă descriere a celor două sisteme utilizate.

### **5.1.1. Sistemul Hidex 300SL pentru metoda TDCR**

Până în prezent, toate contoarele TDCR utilizate de către institutele de metrologie pentru determinarea activității, au fost construite personal. O singură companie a început comercializarea unui astfel de contor TDCR. Sistemul Hidex 300SL este primul contor TDCR comercial și este echipat cu un schimbător de probe automat care facilitează măsurarea unui număr mare de probe. Hidex 300SL este un contor cu scintilator lichid care utilizează un detector de trei fotomultiplicatori aliniați la 120 de grade unul față de celălalt, permițând numărarea coincidențelor triple și duble. Sistemul este controlat prin calculator și se utilizează cu software-ul încorporat "Commfiller.csv", furnizat de Hidex. Acest software controlează toate funcțiile instrumentului, precum și procesarea și analiza datelor. Toate măsurătorile au fost efectuate într-un model special de numărare, numit model "METRO", care oferă toate informațiile necesare pentru aplicarea acestei metode în scop metrologic. Acest model este special conceput pentru a satisface toate cerințele necesare în aplicațiile de metrologie.

### **5.1.2. Sistemul TriCarb 3100TR pentru metoda CIEMAT/NIST**

Pentru metoda CIEMAT/NIST măsurătorile au fost efectuate utilizând un sistem TriCarb Packard 3100TR, ce conține doi fotomultiplicatori operând în coincidență, cu amplificare liniară. Ca și Hidex 300SL, acest sistem are un dispozitiv care schimbă probele automat, care permite măsurarea automată a unui set de surse, pe o perioadă mai lungă de timp. Acest instrument este ușor de utilizat, dezavantajul principal pe care îl prezintă în aplicarea lui în măsurători metrologice constând în faptul că utilizatorul nu poate controla parametrii importanți, cum ar fi pragul de



deteție (Broda et Al, 2007).

## 5.2. Probele investigate: $^{89}\text{Sr}$ , $^{90}\text{Sr}$ , $^{63}\text{Ni}$

Radionuclizii au fost selectați pentru a acoperi o gamă largă de energie, prin urmare, s-au efectuat măsurători cu radionuclizi cu energie înaltă și joasă. Probe de  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  au fost măsurate cu metodele TDCR și CIEMAT / NIST și, în cazurile în care a fost posibil, rezultatele au fost comparate cu valori standardizate anterior. Amestecul scintilator a fost ales pentru a fi potrivit compoziției chimice a soluției active și pentru a oferi cel mai bun compromis în termeni de dețecție și stabilitate.

**Tabel 5.4. Radionuclizii analizați, diferite grade de stingere și energia maximă beta.**

| Radionuclid      | Factori de stingere ( $\mu\text{l}$ ) | $E_{\text{max}}$ (keV) |
|------------------|---------------------------------------|------------------------|
| $^{89}\text{Sr}$ | 0, 10, 20, 40, 70                     | 1495                   |
| $^{90}\text{Sr}$ | 0, 20, 40, 60, 80, 100                | 2280                   |
| $^{63}\text{Ni}$ | 0, 20, 40, 60, 80, 100                | 67                     |

## 5.3. Calculul activității și interpretarea rezultatelor

### 5.3.1. Schema generală de analiză a datelor

În analiza datelor, toate corecțiile necesare au fost luate în calcul.

### 5.3.2. $^{89}\text{Sr}$ prin metoda TDCR – rezultate și discuții

Este de menționat faptul că măsurătorile de  $^{89}\text{Sr}$  au fost efectuate în cadrul unei comparari bilaterale cu Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Braunschweig, Germania. Probele au fost preparate la PTB și conțin 15 ml de scintilator Ultima Gold și 1 ml de apă bidistilată. Au fost adăugate diferite cantități (0, 10, 20, 40 și 70 microlitri) de  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  ca agenți de stingere într-un set de 5 flacoane pentru a acoperi o gamă largă a eficienței. Sursele martor au fost pregătite cu aceeași compoziție, însă înlocuind soluția radioactivă cu apă distilată.

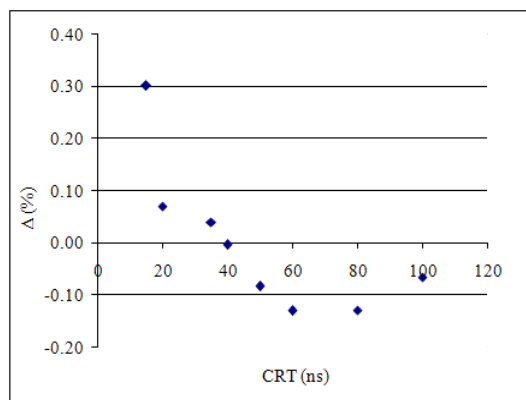
În lucrarea de față este prezentată aplicarea ambelor metode TDCR și CIEMAT/NIST în

vederea determinării activității  $^{89}\text{Sr}$ , emițător beta pur, cu energie înaltă, măsurători ce au fost efectuate în cadrul unei comparari bilaterale cu PTB, Germania. Având în vedere că aceleași surse au fost măsurate în ambele laboratoare se poate exclude diferența din cauza diferitelor tehnici de preparare a sursei. Mai mult decât atât, performanța de măsurători cu contor HIDEX 300SL în condițiile definite asigură că diferențele nu sunt posibile din cauza setărilor diferite.

Calculul eficienței a fost efectuat folosind un program care a mai fost utilizat anterior în alte lucrări, TDCR07c.for, furnizat de către LNHB-CEA, Franța.

### 5.3.2.1. Influența timpului de coincidență

Spre deosebire de sistemele TDCR home-made care folosesc un timp de coincidență fix, acest parametru poate fi selectat, în cazul sistemului Hidex. Pentru a găsi valoarea optimă a CRT, am efectuat măsurători cu diferiți timpi de coincidență de 15, 20, 35, 40, 50, 60, 80, și 100 ns. Rezultatele individuale ale activității sunt utilizate pentru a calcula o valoare medie, iar apoi abaterea standard a fiecărei activități,  $\Delta$  (%), este calculată și este prezentată comparativ pentru diferite CRT în Figura 5.9. Din măsurătorile efectuate, cea mai mare diferență de aproximativ 0.3% a fost obținută între activitățile calculate la 15 ns și valoarea medie a activităților pentru toate timpurile de coincidență investigate. O concluzie generală se poate trage, că cu cât este mai scurt timpul de coincidență, cu atât este mai mare diferența față de valoarea medie a activităților pentru toate timpurile coincidență. Un timp de 40 ns pare a fi valoarea optimă pentru măsurătorile de  $^{89}\text{Sr}$ . După setarea CRT la 40 ns, măsurătorile au fost efectuate pentru reproductibilitate, cu o durată individuală de numărare de 900s.

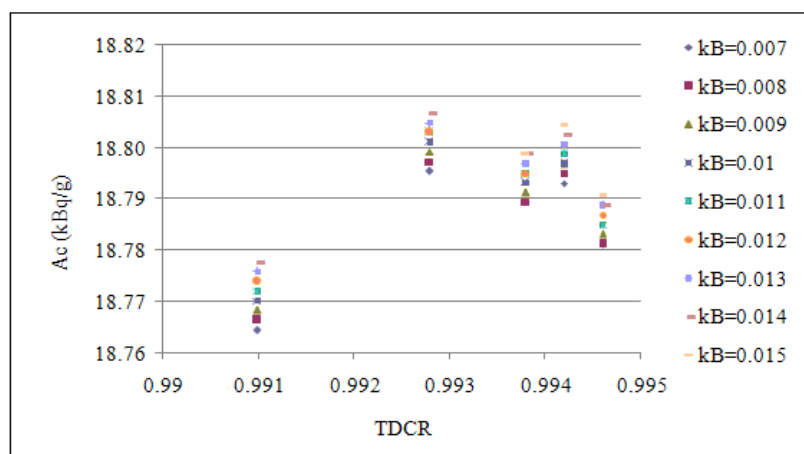


**Figura 5.9.** Abaterea standard de la valoarea medie a activității măsurate la diferiți timpi de

coinciență.

### 5.3.2.2. Influența kB

Determinarea activității unei surse prin metoda TDCR implică cea mai bună estimare a valorii parametrului de stingere prin ionizare, kB. O evaluare precisă a valorii kB este dificilă, dar cea mai bună estimare poate fi obținută printr-un calcul pentru diferite valori ale eficienței detecție. Programul TDCR07c.for oferă datele necesare pentru o valoare a kB cuprinsă în domeniul 0.007-0.015 mc/MeV. Din reprezentarea grafică a activității în funcție de valoarea TDCR experimental din Figura 5.10, se constată că pentru un emițător beta cu energie înaltă, kB nu are o influență semnificativă.



**Figura 5.10.** Activitatea în funcție de TDCR experimental pentru diferite valori ale kB în domeniul 0.007-0.015 cm/MeV.

Dacă se folosește un timp de coincidență de 40 ns și o valoare a kB de 0.0075 kB cm/MeV pentru a calcula activitatea soluției de  $^{89}\text{Sr}$  la data de referință (2011-11-01, 0 h CET) a fost găsită o activitate de  $18.78 \pm 0,07\text{kBq g}^{-1}$  (valoarea medie din toate cele 5 probe).

### 5.3.3. $^{89}\text{Sr}$ prin metoda CIEMAT/NIST – rezultate și discuții

O determinare de confirmare a acestei activități găsite prin metoda TDCR a fost realizată prin metoda CIEMAT/NIST. Cele cinci surse LSC au fost măsurate, în mod repetat, realizând un număr de 40 de măsurători pentru fiecare dintre ele. Pentru a calcula eficiența de numărare a  $^{89}\text{Sr}$  a

fost folosit programul Visual Basic CN2004. Parametrii de intrare pentru calcule utilizând programul CN2004 sunt parametrii radiațiilor beta, probabilitățile pentru toate tipurile de dezintegrare și o parte de date atomice.

Aplicând metoda CIEMAT/NIST a fost măsurat un set de surse standard de tritium care conțin diferite grade de stingere chimică. Programul calculează eficiența pentru diferite valori ale parametrului liber în gama de 1-2.35, la un interval de 0.05. A fost luată în calcul o valoare a constantei Birks de 0.0075 cm/MeV. Polinoame de ordinul al doilea au fost folosite pentru calculul eficienței cerute de metoda CIEMAT/NIST.

Concentrația soluției de  $^{89}\text{Sr}$ , obținută prin metoda CIEMAT/NIST, la data de referință (2011-11-01, 0 h CET) este  $18.70 \pm 0.07 \text{ kBq g}^{-1}$ .

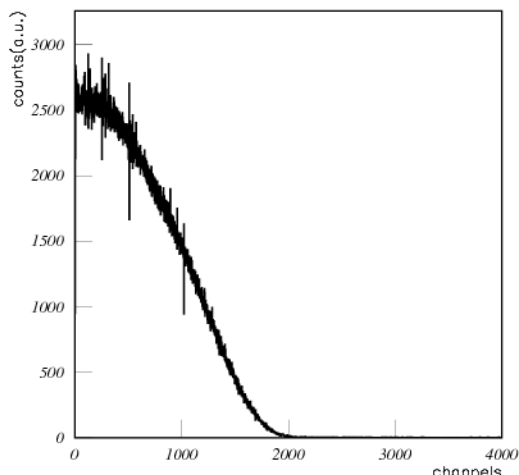
După calcularea eficienței și cunoscând masa probelor, activitatea surselor de  $^{89}\text{Sr}$  a fost calculată și exprimată în kBq/g. În Tabelul 5.7 sunt prezentate masa fiecărei probe, cantitatea de agent de stingere adăugat și activitatea fiecărei surse. Valoarea medie a celor cinci probe de  $^{89}\text{Sr}$  calculate prin metoda CIEMAT/NIST este  $18.70 \text{ kBq g}^{-1}$ .

**Tabel 5.7.** Activitatea fiecărei surse de  $^{89}\text{Sr}$  calculată prin metoda CIEMAT/NIST.

| <b>Proba<br/>Nr.</b> | <b>Masa<br/>(mg)</b> | <b>Activitate<br/>(kBq)</b> | <b>Activitate prin<br/>CIEMAT/NIST (kBq/g)</b> |
|----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------------------------|
| 2                    | 148.320              | 2.7751                      | 18.71                                          |
| 3                    | 150.103              | 2.8069                      | 18.70                                          |
| 4                    | 143.675              | 2.6867                      | 18.70                                          |
| 5                    | 144.626              | 2.7045                      | 18.70                                          |
| 6                    | 149.327              | 2.7909                      | 18.69                                          |

Un exemplu de spectru beta obținut cu contorul Tricarb 3100TR este prezentat în Figura

5.13, obținut pentru proba 2.



**Figura 5.13.** Spectru beta al probei 2.

Rezultatul final, este media aritmetică a datelor obținute prin cele două metode, CIEMAT/NIST și TDCR, și este  $18.74 \pm 0.05 \text{ kBq g}^{-1}$  la data de referință (2011-11-01, 0 h CET).

#### **5.3.4. $^{90}\text{Sr}$ prin metoda TDCR – rezultate și discuții**

Tehnica TDCR a fost extinsă la măsurarea directă a activității unui set de probe  $^{90}\text{Sr}$  cu cantități diferite de agent de stingere. Datorită timpilor de înjumătățire relativ scurți ( $T_{1/2} = 28.6$  ani pentru  $^{90}\text{Sr}$  și  $T_{1/2} = 64.1\text{h}$  pentru  $^{90}\text{Y}$ ), în calculul eficienței de detecție am considerat ambii radionuclizi. Achiziția de date și corectarea datelor a urmat aceeași procedură după cum s-a explicat mai sus. Datorită energiei sale înalte, acest radionuclid ar trebui, în principiu, să poată să fie măsurat cu o precizie mare și cu o eficiență bună de numărare. Radioactivitatea soluției  $^{90}\text{Sr}$  a fost anterior standardizată prin metoda CIEMAT / NIST la data de referință (2011-03-30, 07:00 CET) și valoarea obținută este  $8.48 \pm 0.04 \text{ g}^{-1} \text{ kBq}$ .

##### **5.3.4.1. Influența timpului de coincidență**

A fost efectuat un număr de măsurători ale fiecărei surse pentru a studia efectul timpului de coincidență. Acesta este un parametru extrem de important, deoarece setarea unei valori prea mici poate duce la o eficiență greșită. Rezultatele individuale ale activității sunt utilizate pentru a

calcula o valoare medie. După cum era de așteptat, s-au obținut rezultate similare cu cele obținute în cazul măsurătorilor  $^{89}\text{Sr}$ , în cazul în care energia radiațiilor este mare, o rată de detecție este mare, astfel CRT are o influență foarte mică asupra eficienței de detecție.

#### 5.3.4.2. Influența kB

Pentru cea mai bună estimare a parametrului kB, metoda TDCR necesită variația eficienței. După cum a fost menționat, în cazul măsurătorilor  $^{89}\text{Sr}$ , programul TDCR07c.for oferă datele necesare pentru o valoare a kB în intervalul de 0.007-0.015 cm/MeV. În Tabelul 5.9 sunt prezentate rezultatele măsurătorilor pentru una dintre surse, în funcție de valoarea kB.

**Tabel 5.9. Rezultatele TDCR în funcție de valorile kB.**

| <b>kB<br/>(cm/MeV)</b> | <b>TDCR</b> | $\epsilon_D$<br>$^{90}\text{Sr}$ | $\epsilon_T$<br>$^{90}\text{Sr}$ | <b>Ac<br/>(kBq/g)</b> |
|------------------------|-------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 0.007                  | 0.9907      | 0.9919                           | 0.9827                           | 8.44                  |
| 0.008                  | 0.9907      | 0.9917                           | 0.9825                           | 8.45                  |
| 0.009                  | 0.9907      | 0.9916                           | 0.9823                           | 8.45                  |
| 0.01                   | 0.9907      | 0.9914                           | 0.9822                           | 8.45                  |
| 0.011                  | 0.9907      | 0.9913                           | 0.9820                           | 8.45                  |
| 0.012                  | 0.9907      | 0.9911                           | 0.9819                           | 8.45                  |
| 0.013                  | 0.9907      | 0.9910                           | 0.9818                           | 8.45                  |
| 0.014                  | 0.9907      | 0.9909                           | 0.9817                           | 8.45                  |
| 0.015                  | 0.9907      | 0.9908                           | 0.9816                           | 8.45                  |

Așa cum era de așteptat, această activitate nu este influențată semnificativ de kB. Detecția scade cu un factor mai mic de 1% în cazul în care valoarea kB este schimbată în domeniul 0.007 - 0.015 cm / MeV. În cazul în care energia radiațiilor este mare, o rată de detecție este mare, astfel încât orice variație are o influență foarte mică asupra eficienței de detecție.

#### 5.3.5. $^{63}\text{Ni}$ prin metoda TDCR – rezultate și discuții

Măsurători suplimentare au fost efectuate cu radionuclizi, cu energie joasă și sunt prezentate în această lucrare, așadar au fost efectuate măsurători cu  $^{63}\text{Ni}$ . Emițătorii beta cu energie joasă sunt mai dificil de standardizat. Măsurătorile de  $^{63}\text{Ni}$  au fost efectuate pe probe care au fost standardizate anterior prin metoda CIEMAT/NIST și activitatea este  $12.56 \pm 0.07 \text{ g}^{-1} \text{ kBq}$  la data de referință (2011-03-30, 07:00 CET).

#### 5.3.5.1. Influența timpului de coincidență

Măsurătorile au fost extinse la studiul influenței timpului de coincidență. Atunci când numărul de fotoni generați de scintilație este scăzut, numărarea coincidențelor devine sensibilă la timpul de distribuire a fotonilor între PMTs. O variație semnificativă a fost observată, mult mai mare decât în cazul emițătorilor beta cu energie înaltă, care duce la o diferență de aproximativ 3%.

#### 5.3.5.2. Influența kB

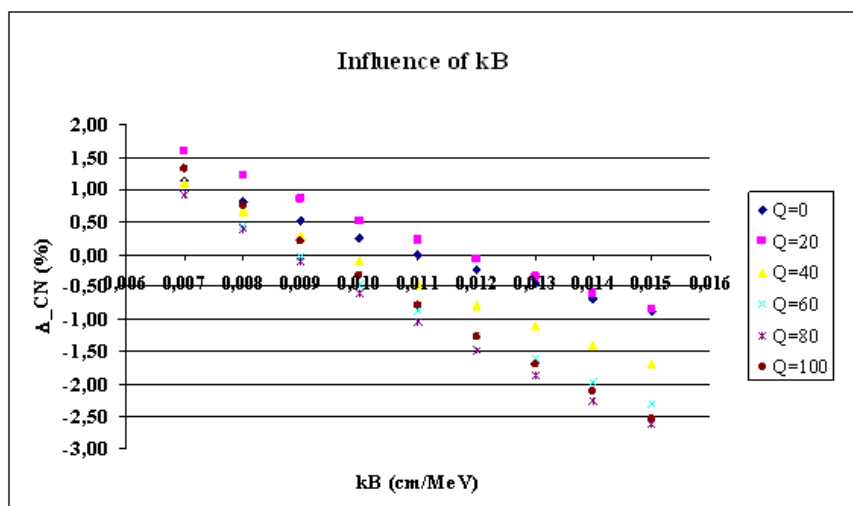
Mai multe lucrări au fost efectuate pentru a îmbunătăți corecția atenuării de ionizare, prin realizarea unui acord bun între datele experimentale și cele teoretice. În mod normal, ar fi de așteptat ca valoarea optimă a kB să fie aceea pentru care activitatea de calculat este independentă de valoarea TDCR. Diferite valori ale parametrului kB, au fost raportate de către diverși autori. Rezultatele măsurătorilor pentru o sursă de  $^{63}\text{Ni}$  sunt prezentate în Tabelul 5.11, în funcție de valoarea kB în intervalul 0.007-0.0015 cm/MeV.

**Tabel 5.11. Rezultatele activității pentru una din probele de  $^{63}\text{Ni}$  în funcție de kB.**

| Q<br>( $\mu\text{l}$ ) | Masa<br>(g) | kB<br>(cm/MeV) | $\epsilon_D$ | $\epsilon_T$ | Ac<br>(kBq/g) | $(a_{\text{TDCR}} - a_{\text{CN}})/a_{\text{TDCR}}$<br>(%) |
|------------------------|-------------|----------------|--------------|--------------|---------------|------------------------------------------------------------|
| 0                      | 0.0369      | 0.007          | 0.832        | 0.691        | 12.41         | 1.13                                                       |
| 0                      | 0.0369      | 0.008          | 0.829        | 0.689        | 12.45         | 0.82                                                       |
| 0                      | 0.0369      | 0.009          | 0.827        | 0.687        | 12.49         | 0.53                                                       |
| 0                      | 0.0369      | 0.01           | 0.824        | 0.685        | 12.52         | 0.25                                                       |
| 0                      | 0.0369      | 0.011          | 0.822        | 0.683        | 12.55         | 0.01                                                       |
| 0                      | 0.0369      | 0.012          | 0.820        | 0.682        | 12.58         | -0.23                                                      |

|   |        |       |       |       |       |       |
|---|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0 | 0.0369 | 0.013 | 0.819 | 0.680 | 12.61 | -0.45 |
| 0 | 0.0369 | 0.014 | 0.817 | 0.679 | 12.64 | -0.67 |
| 0 | 0.0369 | 0.015 | 0.815 | 0.677 | 12.66 | -0.87 |

În Figura 5.19, este prezentată discrepanța dintre rezultatele obținute de noi și valoarea standardizată anterior, în funcție de valorile kB. Rezultatele noastre arată că cea mai mică discrepanță a fost obținută pentru o valoare a kB de 0.011 cm/MeV.



**Figura 5.19.** Discrepanța dintre rezultatele obținute de noi și valoarea standardizată anterior, în funcție de valorile kB .

În Tabelul 5.12 activitatea este calculată pentru un timp de coincidență de 40 ns și pentru kB = 0,011 cm/MeV. În aceste condiții, este obținută diferența minimă între activitatea calculată prin metoda TDCR și valoarea standardizată.

**Table 5.12.** Rezultatele obținute prin metoda TDCR măsurând sursele de  $^{63}\text{Ni}$ .

| <u>CPS măsurate</u> |        |        | <u>Extrase din analiza datelor</u> |              |              |         |                                  |
|---------------------|--------|--------|------------------------------------|--------------|--------------|---------|----------------------------------|
| Mass(g)             | D(cps) | T(cps) | TDCR                               | Activitatea  |              |         |                                  |
|                     |        |        |                                    | $\epsilon_D$ | $\epsilon_T$ | (kBq/g) | $(a_{TDCR}-a_{CN})/a_{TDCR}$ (%) |
| 1                   | 0.0369 | 926.71 | 0.8309                             | 0.832        | 0.691        | 12.55   | 0.01                             |
| 2                   | 0.0399 | 944.39 | 0.7833                             | 0.788        | 0.617        | 12.53   | 0.24                             |



|   |        |        |        |        |       |       |       |       |
|---|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 3 | 0.0351 | 795.46 | 590.48 | 0.7419 | 0.751 | 0.557 | 12.61 | -0.46 |
| 4 | 0.0395 | 838.70 | 576.51 | 0.6871 | 0.701 | 0.482 | 12.66 | -0.86 |
| 5 | 0.0383 | 763.18 | 488.77 | 0.6402 | 0.659 | 0.422 | 12.69 | -1.03 |
| 6 | 0.0295 | 548.52 | 326.85 | 0.5957 | 0.618 | 0.368 | 12.66 | -0.79 |

## 6. Concluzii generale

După cum este descris în această teză, prepararea probelor pentru spectrometria alfa, separarea chimica a radionuclizilor și depunerea, implică pargurgere unor pași care pot duce la posibile greșeli pe parcursul procesului. Cea mai mare parte a eforturile noastre a fost îndreptată spre obținerea unor rezultate cu calități spectrale bune și grade de recuperare mari. Cel mai important factor în obținerea unor astfel de rezultate este prepararea adecvată a probei prin depunerea unui strat subțire și uniform. Metodele de separare dezvoltate în acest studiu au dus la obținerea unui grad chimic de recuperare bun al elementelor investigate și la obținerea unor fracții pure pentru determinarea radioactivității.

Pentru a preveni contaminarea detectorului alfa, care este o reală problemă în laboratoarele de specialitate, este descrisă producerea și caracterizarea unor filme protectoare formvar. Influența acestor filme asupra caracteristicilor spectrului alfa, respectiv asupra rezoluției și a deplasării energetice, a fost investigată într-un domeniu larg al energiei utilizând trei surse diferite: o sursă standard ce conține  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  și  $^{244}\text{Cm}$ , o sursă de  $^{238}\text{U} - ^{234}\text{U}$  și o sursă de  $^{212}\text{Bi} - ^{212}\text{Po}$ . Rezultatele obținute au arătat o influență nesemnificativă a utilizării acestor filme asupra caracteristicilor spectrului alfa. Un avantaj în plus constă în faptul că prin utilizarea lor este posibilă măsurarea probei mai aproape de detector, îmbunătățind în acest fel eficiența.

Au fost investigați prin spectrometrie alfa trei dintre cei mai semnificativi radionuclizi din punct de vedere al radioprotecției și al aplicațiilor în mediu, și anume uraniu, radium și poloniu. Pentru determinarea uraniului a fost concepută o celulă de electrodepunere a cărei parametri de funcționare au fost investigați. Metoda a fost aplicată cu succes în investigarea unor probe de travertin și corali. Au fost efectuate măsurători complementare prin spectrofluorimetrie pentru a compara apoi limita de detecție a celor două metode.

Radium a fost determinat aplicând două metode de realizare a surselor pentru spectrometria alfa: adsorbție selectivă și metoda micro-coprecipitării. Pentru metoda adsorbției selective a fost investigat un nou material utilizat ca și substrat, obținându-se o bună eficiență a metodei și o spectre cu calități spectrale foarte bune (~23 keV). Rezultatele obținute prin micro-coprecipitare au arătat că metoda este potrivită pentru determinarea radiului din probele de apă. De asemenea, au fost analizate ape de băut din două județe din România, respectiv Harghita și Bihor, prin metoda emanației de radon utilizând celulele Lucas.

Au fost efectuate măsurători de determinare a activității radionuclizilor emițători beta, cu două sisteme: sistemul de referință Packard Tricarb 3100 TR, folosit pentru etalonare cu metoda CIEMAT/NIST (CEN), și sistemul comercial HIDEX 300SL, METRO, conceput pentru aplicarea metodei LSC-TDCR. Au fost făcute investigații ale primului detector TDCR apărut în comerț, furnizat de Hidex, Finlanda. În acest scop, au fost măsurate seturi de surse preparate din radionuclizii:  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ , cu diferite grade de stingere. Măsurătorile surselor de  $^{89}\text{Sr}$  au fost efectuate în cadrul unei comparări bilaterale ENEA, Italia – PTB, Germania, implicată, de asemenea, în testarea unui sistem HIDEX 300SL, folosind ambele metode.

În cazul celor trei radionuclizi investigați s-a găsit că timpul optim de rezoluție a coincidențelor este de 40 ns, iar parametrul de stingere prin ionizare nu are influență semnificativă

în cazul emițătorilor cu energie înaltă. În schimb, în cazul emițătorilor cu energie joasă, acest parametru este deosebit de important. Rezultatele obținute reprezintă măsurători utile și importante pentru alți posibili utilizatori ai acestui nou sistem TDCR apărut în comerț.

## LISTA PUBLICAȚII

1. **O. A. Rusu**, S. Dreve, C. Cosma, R. Cs. Begy, D. C. Nita, L. D. Bobos (2011) “Characteristics of formvar films used to prevent alpha-detector contamination”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 290 (2), 241-245 (Impact factor: 1.520)
2. Cosma, C. **Rusu, O. A.** Cosma, V. Nita, D. Begy, R. Cs. Timar Gabor, A. Astilean, A. (2012) „Protection of alpha spectrometry detectors using thin formvar films and influence on detection characteristics” *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 59 (4), 1175 - 1179 (Impact factor: 1.447)
3. R. Cs. Begy, S. Dreve, A. Timar-Gabor, **O. A. Rusu**, C. Cosma (2012) „Measurements of

radium content in some spring waters from Romania”, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11 (2), 247-251 (Impact factor: 1, 004)

4. D. C. Nita, **O. A. Rusu**, L. D. Bobos, C. Cosma (2011) „Radiochemical determination of uranium from environmental samples by open tubular liquid chromatography and alpha spectrometry” *STUDIA UBB CHEMIA*, LVI, 4, p. 41 - 47 (Impact factor: 0,129)

5. **O. A. Rusu**, R. Cs. Begy, L. D. Bobos, S. Dreve, C. Cosma „Determination of long-lived radionuclides in water by alpha spectrometry” *Advances in Environmental Sciences*, 3 (2), 148-155 (BDI)

6. D. C. Niță, C. Cosma, M. Moldovan, **O. A. Rusu**, B. Papp (2010) “Masuratori de radon in sol in zona Clujului” *Environment. & Progress* 14, p. 159-163

7. **O. A. Rusu**, R. Cs. Begy, D.C. Nita, L.D.Bobos, C. Cosma (2011) „Alpha spectrometry using MnO<sub>2</sub> coated disc on the polyvinyl polymer substrate” *Földkérgi radioizotópok a Környezetünkben*, Veszprém, Hungary, ISBN 978 615 5044 05 2, pp. 65-71

8. **O. A. Rusu**, R. Cs. Begy, D. C. Niță, C. Cosma „Determination of radium from environmental samples using manganese dioxide coated discs followed by alpha spectrometry”, *Ecoterra, Journal of Environmental Research and Protection* 25, ISSN 1584-7071, p. 175-180

9. C. Cosma, **O. A. Rusu**, V. Cosma, D. Nita, R. Begy, A. Astilean ”Protection of alpha spectrometry detectors using thin formvar films and influence on detection characteristics” *Proceedings on Radiation Effects on Components and Systems, RADECS 2011*, pp. 729 – 733, ISSN: 0379-6566, Print ISBN: 978-1-4577-0585-4

10. M. Capogni, **O. A. Rusu**, “Tecniche a scintillazione liquida a confronto nella misura dell’attività dello <sup>90</sup>Sr”, submitted and accepted for oral presentation to the XXXV Congresso Nazionale di Radioprotezione of the Italian Association of RadioProtection (AIRP) that will be held in Venice on 17<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> October 2012

11. R. Cs. Begy, J. Somlai, T. Kovacs, **O. A. Dumitru (Rusu)**, C. Cosma “The activity concentration of <sup>210</sup>Po in romanian commercial cigarettes and the radiation exposure estimation derived from their regular consumption” Submitted Manuscript at *Radiation Protection Dosimetry*