

Vedelikstsintillatsioonmeetod (LSC) protokoll

Taavi Tammaru

January 2025

Küsimused

Kirjelda vedelikstsintillatsioonmeetodi tööpõhimõtet

Vedelikstsintillatsiooniga saame määrata vedeliku radioaktiivsuse ning ka kiirguse tüübi. Lisame mõõdetava vedeliku sisse fluorestseeruvat ainet. Alfa- või beetakiirgus ergastab fluorestseeruvat ainet ning kui molekul taaskord relakseerub, siis kiirgab ta footoni, mille energiat saame mõõta. Vedelikuproovi kõrval on aparaat, mis muudab vedelikuproovi poolt kiiratava valguse elektrilisteks impulssideks, mida me saame mõõta. Ning lõpuks saame selle info põhjal määrata kui tugev kiirgus oli ja millise kiirguse tüübiga oli tegemist.

Kirjelda Ra-226 määramise metoodika põhimõtet (milliste nukliidide järgi mõõtmised teostatakse, miks on vajalikud ooteajad jne).

Ra-226 määramise metoodika põhineb selle tütar nukliidide Rn-222, Po-218 ja Po-214 alfalagunemisel. Kuna Ra-226 on pika poolestusajaga, võrreldes oma tütar nukliididega, saab mõõtmist teostada nende lühiealiste nukliidide kaudu, kes saavutavad sekulaarse tasakaalu Ra-226-ga. Ooteaeg selles kontekstis viitab sellele, et peame laskma proovil seista mõnda aega, et saavutada sekulaarset tasakaalu.

Mis on sekulaarne tasakaal ja millistel tingimustel see tekkida saab?

Sekulaarne tasakaal tekib, kui pika poolestusajaga ema-nukliid (nt Ra-226) ja selle lühiealised tütar nukliidid (nt Rn-222, Po-218, Po-214) saavutavad võrdse aktiivsuse ema-nukliidiga. See olukord saab tekkida, kui ema-nukliidi poolestusaeg on oluliselt pikem kui tütar nukliidide oma.

Proovi ettevalmistus

Võtsin enda kodust, Tartust, samal hommikul 0,5 liitrit kraanivett kaasa, et kasutada seda mõõtmistel ja lõppkokkuvõttes määrata, siis selle radoonisisaldus.

Enne katsega alustamist kaalusime ära kõik järgnevad katseks vajaminevad objektid:

- kaalu mõõtmistäpsus on 1g

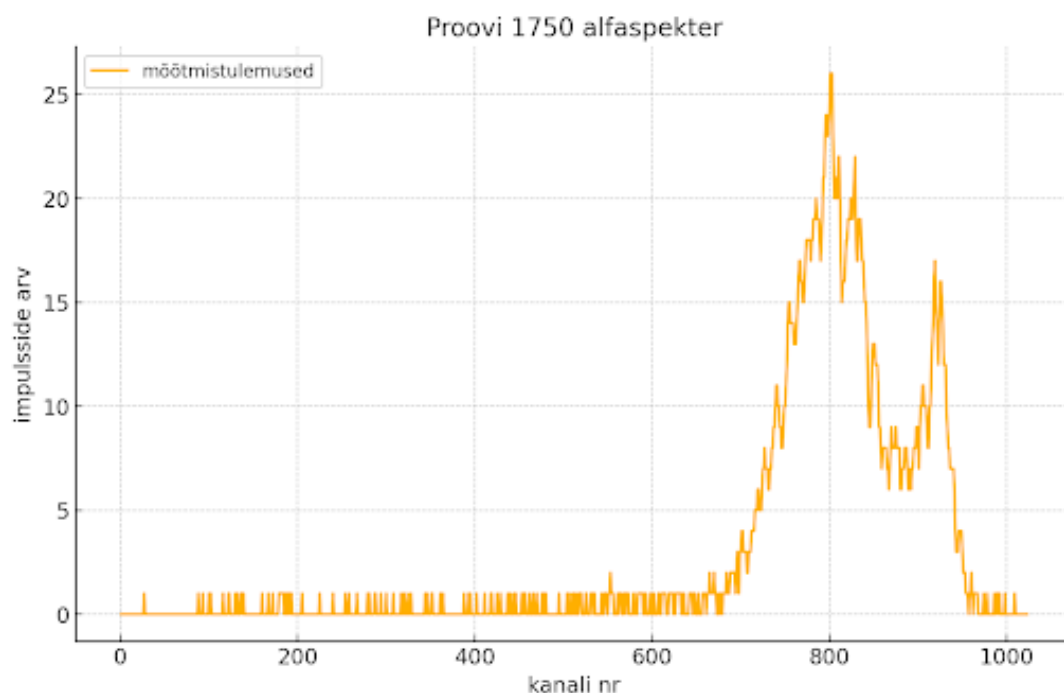
- vee ja klaasi mass = $234,6 \text{ g} \pm 1\text{g}$ (vett on umbes 5 grammi)
- purk koos korgiga = $15,3 \text{ grammi} \pm 1\text{g}$ (kork ise on umbes 3,2 g)
- proov ja purk = 16,6 grammi

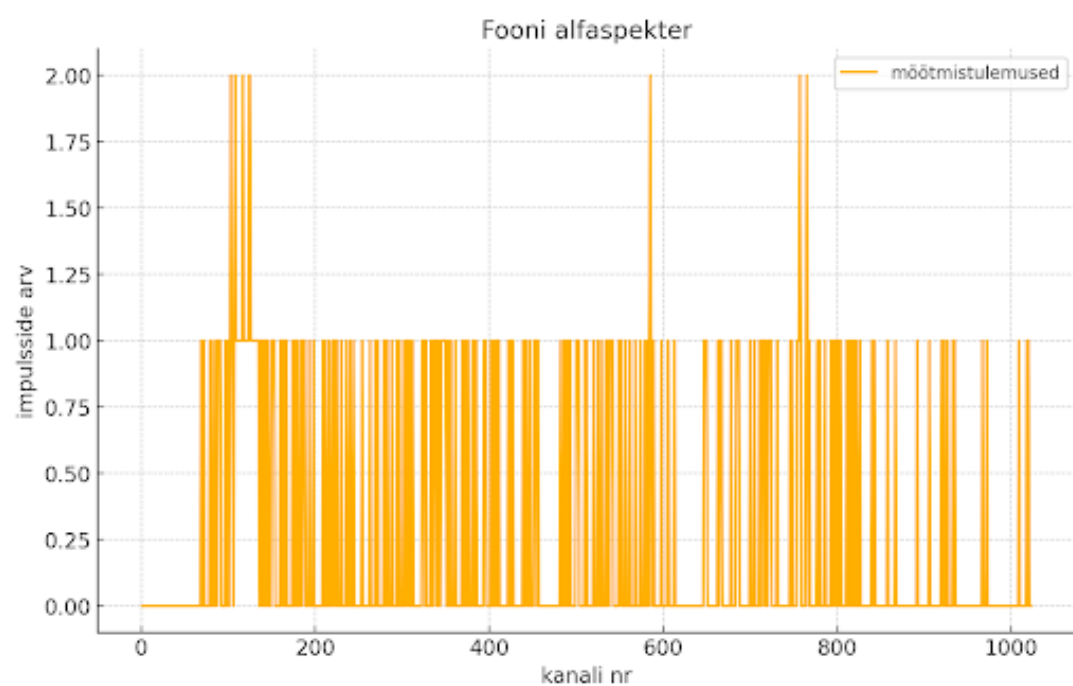
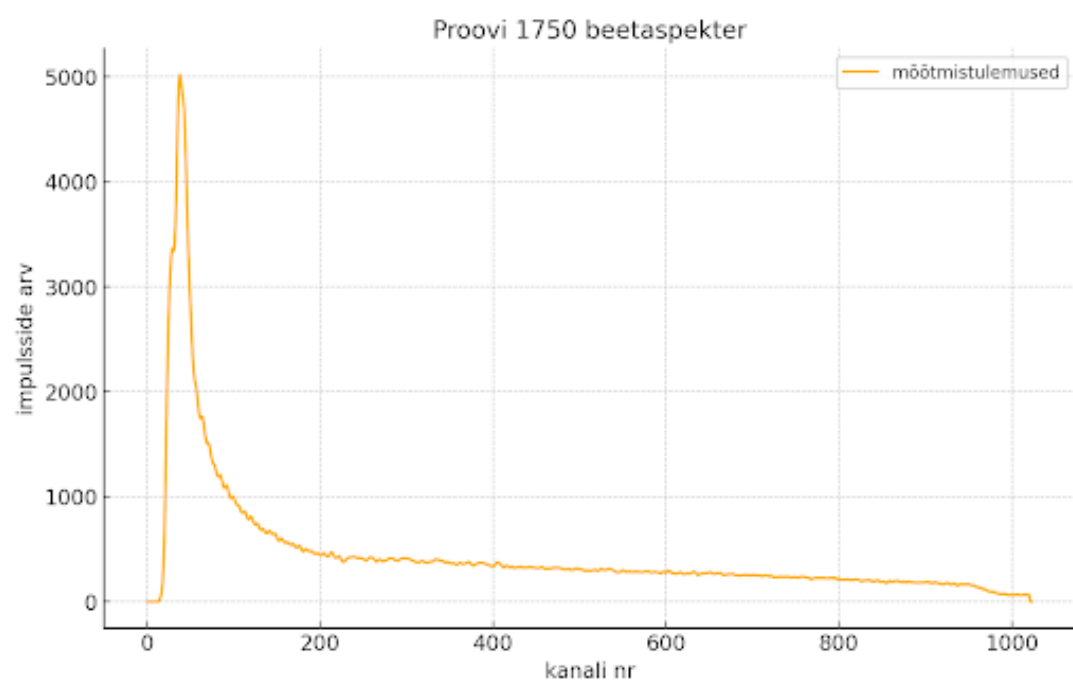
Lisame 5 ml vett juurde:

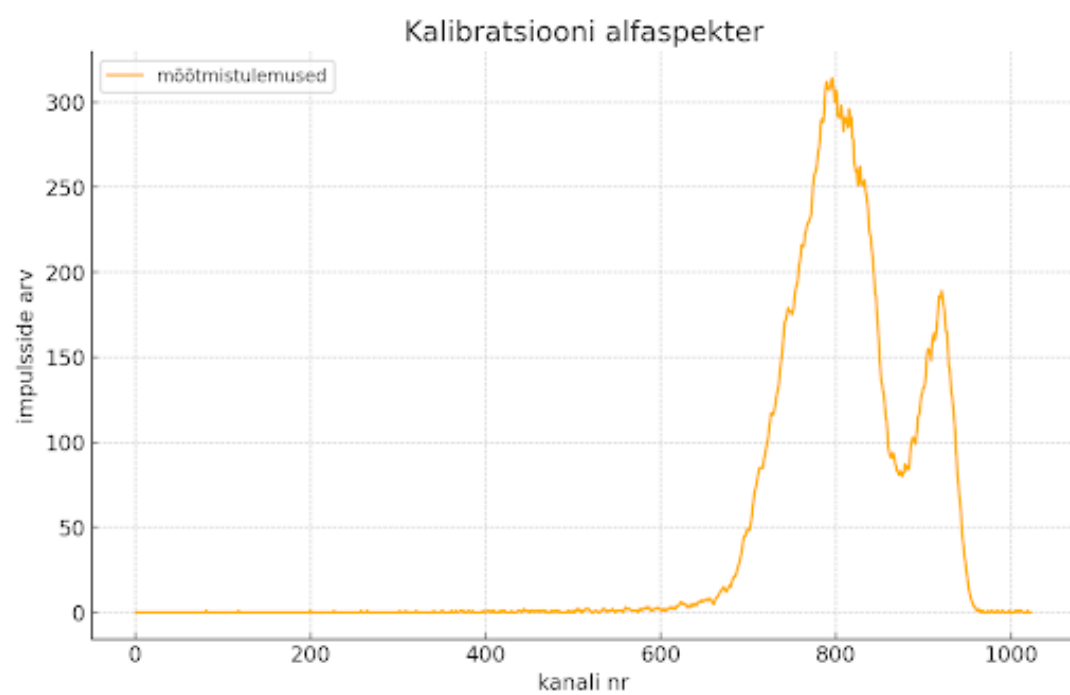
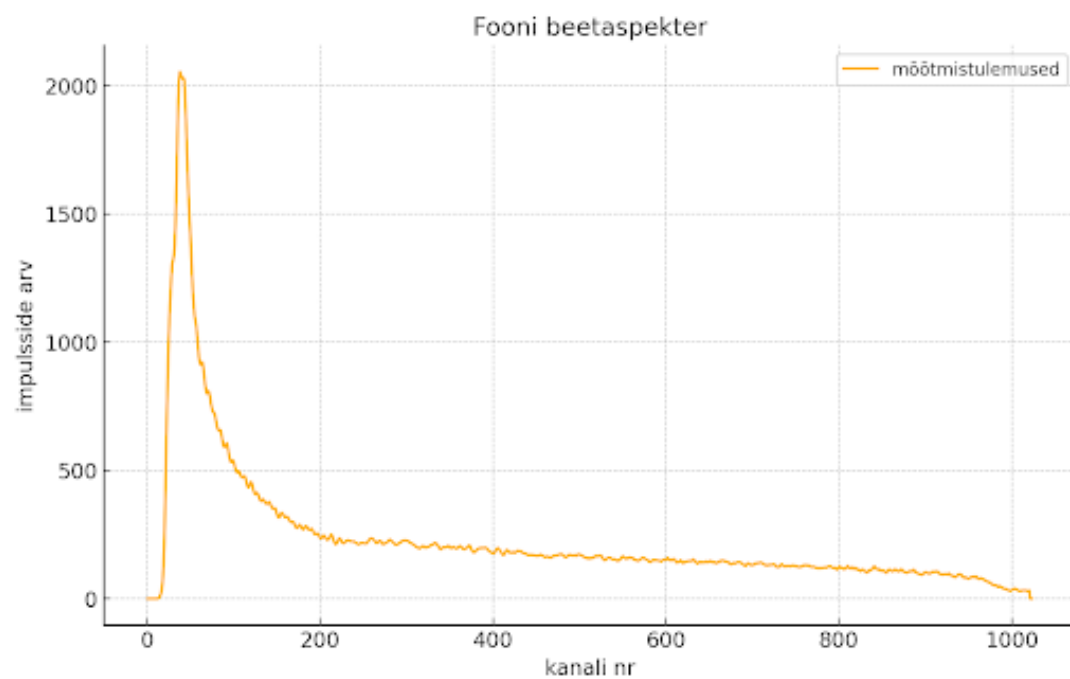
- proov ja purk ja 5 ml vett = 22,4 g
- proov ja purk ja 5 ml vett ja kork = 25,6 grammi

Kaalusime keeduklaasi 200g seda sama veeproovi. Seejärel jätsime antud veeproovi tunniks ajaks keema kuumaalusele. Pipeteerisime 10 ml kontsentreeritud veeproovi klaasviaali. Lisasime 10 ml ekstraheerivat stsintillatsioonikokteili Betaplate Scint. Sulgesime viaali ja loksutasime seda korralikult. Lisaks kirjame peale täpse sulgemise aja, sest sellest hetkest hakkame radooni sissekasvu arvutama. Kui kõik vajalik oli tehtud, siis jätsime proovi lihtsalt kaheks nädalaks seisma, et tekiks sekulaarne tasakaal Ra-226 ja tema tütar nukliidide vahel.

Enne mõõtmise alustamist peame valime õige impulsi pikkuse indeksi (PLI) väärtuse, alfa- ja beetakiirguse eristamiseks. Selleks väärtuseks valisime: **600**.









Ra-226 aktiivsuskontsentratsiooni arvutamine

Ra-226 aktiivsuskontsentratsioon (C_A) leitakse järgmise valemi abil:

$$C_A = \frac{r_{\text{proov}} - r_{\text{foon}}}{\varepsilon \cdot m}$$

Tähendused valemis:

- C_A – Ra-226 aktiivsuskontsentratsioon (Bq/kg) proovi mõõtmise kuupäeval.
- r_{proov} – Loenduskiirus uuritava proovi alfaspektris vastava piikide piirkonnas (s^{-1}).
- r_{foon} – Loenduskiirus fooniproovi samas piirkonnas (s^{-1}).
- ε – Efektiivsus, mis näitab, kui tõhusalt alfaosakesed registreeritakse.
- m – Proovi mass pärast kontsentreerimist (kg).

Arvutused sammu haaval

1. Loenduskiiruste määramine

Loenduskiirus on mõõdetud spektrist saadud impulsside arv jagatud mõõteajaga:

$$r = \frac{N}{t}$$

- N_{proov} – Proovi impulsside arv spektri kanalis, kus registreeritakse Rn-222, Po-218 ja Po-214 alfalagunemised.
- N_{foon} – Fooniproovi impulsside arv samas spektriosas.

- $t_{\text{proov}}, t_{\text{foon}}$ – Proovi ja fooni mõõteajad.

Meie katse puhul saame proovi alfaspektri loenduskiiruseks vastava väärtuse, kui registreeriti 2948 impulssi 160 380 sekundi jooksul:

$$r_{\text{proov}} = \frac{2948}{160380s} = 0.01839 \text{ s}^{-1}.$$

Meie katse puhul saame fooni alfaspektri loenduskiiruseks vastava väärtuse, kui registreeriti 55 impulssi 86400 sekundi jooksul:

$$r_{\text{foon}} = \frac{55}{86400} = 0.0006366 \text{ s}^{-1}.$$

Fooni loenduskiirus on väga väike võrreldes proovi loenduskiirusega.

2. Fooni eemaldamine

Proovi spektris võib esineda taustamüra, mis tuleb eemaldada, et saada puhas signaal Ra-226 lagunemisest. See tehakse, lahutades fooni loenduskiiruse:

$$r_{\text{net}} = r_{\text{proov}} - r_{\text{foon}}$$

Kui proovi loenduskiirus on 0.01839 s^{-1} ja fooni oma on 0.0006366 s^{-1} , siis

$$r_{\text{net}} = 0.01839 - 0.0006366 = 0.0177534 \text{ s}^{-1}.$$

3. Efektiivsuse arvutamine

Efektiivsus ε näitab, kui suur osa alfaosakestest registreeriti mõõtmisel. Seda arvutatakse eraldi kalibratsiooniproovi põhjal.

Efektiivsus (ε) arvutatakse järgmise valemi abil:

$$\varepsilon = \frac{r_{\text{kal}} - r_{\text{foon}}}{A_{\text{kal}}}$$

Tähtsused valemis:

- ε – Alfaosakeste registreerimise efektiivsus.
- r_{kal} – Kalibratsiooniproovi loenduskiirus alfaspektris Rn-222, Po-218 ja Po-214 piirkonnas
- r_{foon} – Fooniproovi loenduskiirus samas alfaspektri piirkonnas (s^{-1})
- A_{kal} – Kalibratsiooniproovi Ra-226 aktiivsus (Bq), mille väärtuse annab juhendaja või mis arvutatakse kalibratsiooniproovi andmetest.

Meie puhul on A_{kal} väärtuseks: $9,325 \pm 0,158 \text{ Bq}$ ning r_{kal} väärtuseks on:

$$r_{\text{kal}} = \frac{42506}{1800} = 23.614 \text{ s}^{-1}.$$

Fooni loenduskiirus on võrreldes kalibratsiooniproovi omaga tühiselt väike, nii et saame seda lugeda selles valemis nulliks. Seega saame efektiivsuseks: Kuna $r_{\text{foon}} = 0$, lihtsustub valem kujule:

$$\varepsilon = \frac{r_{\text{kal}}}{A_{\text{kal}}}$$

Efektiivsuse leiame järgmiselt:

$$\varepsilon = \frac{23.641}{9.325} \approx 2.534 \text{ s}^{-1}/\text{Bq}.$$

Efektiivsuse määramatus leiame valemiga:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon \cdot \frac{\Delta A_{\text{kal}}}{A_{\text{kal}}}$$

kus ΔA_{kal} on A_{kal} määramatus. Asendades:

$$\Delta\varepsilon = 2.534 \cdot \frac{0.158}{9.325} \approx 0.043 \text{ s}^{-1}/\text{Bq}.$$

Efektiivsuse lõplik väärtus koos määramatusega on:

$$\varepsilon = 2.534 \pm 0.043 \text{ s}^{-1}/\text{Bq}.$$

m on proovi mass, mis on meie puhul $200 \text{ ml} = 200 \text{ g} = 0.2 \text{ kg}$. Saame lõpptulemuseks, et Ra-226 aktiivsuskontsentratsioon on:

$$C_A = \frac{0.0177534 \text{ s}^{-1}}{2.534 \pm 0.043 \text{ s}^{-1}/\text{Bq} \cdot 0.2 \text{ kg}} = 0.0350 \pm 0.0006 \text{ Bq/kg}.$$

Sel viisil leitakse, kui palju aktiivset Ra-226 isotoopi esineb uuritavas veeproovis, korrigeerituna efektiivsuse ja massi järgi.

Sekulaarse tasakaalu korektsioon

Tütarnukliidi aktiivsuse arvutamise valem on:

$$A_B = A_A(1 - e^{-\lambda_B t})$$

Kus:

- A_B – tütarnukliidi aktiivsus ajahetkel t (Bq),
- A_A – emanukliidi aktiivsus (Ra-226 aktiivsus, Bq),
- λ_B – tütarnukliidi lagunemiskonstant, arvutatav valemiga $\lambda_B = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ (päev⁻¹),
- t – aeg, mis on möödunud proovi ettevalmistamisest (päevad).

Kuna otsime parandustegurit, siis anname valemi kujul:

$$\frac{A_B}{A_A} = 1 - e^{-\lambda_B t}$$

Kuna Rn-222 poolestusaeg on palju pikem võrreldes tühiste Po-218 ja Po-214 poolestusajadega, võtame tütarnukliidi poolestusajaks Rn-222 poolestusaja 3.8232 päeva.

Arvutame tütar nukliidi ja em nukliidi aktiivsuse suhte $\frac{A_B}{A_A}$, kui tütar nukliidi poolestusaeg on 3.8232 päeva ja möödunud aeg on $t = 14$ päeva:

$$\frac{A_B}{A_A} = 1 - e^{-\lambda_B t}$$

Kus:

$$\lambda_B = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{3.8232} \approx 0.1812 \text{ päev}^{-1}.$$

Asendame väärtused valemisse:

$$\frac{A_B}{A_A} = 1 - e^{-0.1812 \cdot 14}.$$

Arvutame eksponentsiaalse teguri:

$$e^{-0.1812 \cdot 14} \approx e^{-2.5368} \approx 0.0790.$$

Seega:

$$\frac{A_B}{A_A} = 1 - 0.0790 = 0.921.$$

Järelikult 14 päeva möödudes on tütar nukliidi aktiivsus ligikaudu 92.1% em nukliidi aktiivsusest:

$$\frac{A_B}{A_A} \approx 0.921.$$

Seega saame uueks aktiivsuse kontsentratsiooniks siis:

$$C_A = \frac{0.0350 \pm 0.0006}{0.921} = 0.0380 \pm 0.0007 \text{ Bq/kg}.$$

Korrigeerimine proovivõtukuupäevale

Kui proovi mõõtmine ei toimunud proovivõtu kuupäeval, tuleb aktiivsust korrigeerida, et leida aktiivsus proovivõtu kuupäeval. Selleks kasutatakse eksponentsiaalse lagunemise seadust:

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda \cdot \Delta t},$$

kus:

- A – aktiivsus mõõtmise kuupäeval (Bq),
- A_0 – aktiivsus proovivõtukuupäeval (Bq),
- λ – lagunemiskonstant, arvutatav valemiga $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ (päev⁻¹),
- Δt – ajavahemik proovivõtukuupäevast mõõtmiseni (päevad).

Aktiivsuse leidmiseks proovivõtukuupäeval teisendame valemi:

$$A_0 = A \cdot e^{\lambda \cdot \Delta t}.$$

Arvutame Ra-226 aktiivsuse proovivõtu kuupäeval, kui:

- Ra-226 poolestusaeg $t_{1/2} = 1600$ aastat,
- aktiivsus mõõtmise ajal $A = 0.0380 \pm 0.0007$ Bq/kg,
- ajavahemik $\Delta t = 14$ päeva.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{1600 \cdot 365} \approx 1.19 \cdot 10^{-6} \text{ päev}^{-1}.$$

$$A_0 = 0.0380 \cdot e^{\lambda \cdot 14}.$$

$$e^{\lambda \cdot 14} \approx e^{1.19 \cdot 10^{-6} \cdot 14} \approx e^{0.0000167} \approx 1.0000167.$$

$$A_0 \approx 0.0380 \cdot 1.0000167 \approx 0.0380006 \text{ Bq/kg}.$$

Määramatuse korrigeerimine:

$$\Delta A_0 = \Delta A \cdot e^{\lambda \cdot 14} \approx 0.0007 \cdot 1.0000167 \approx 0.0007000 \text{ Bq/kg}.$$

Lõplik korigeeritud aktiivsus:

$$A_0 = 0.0380 \pm 0.0007 \text{ Bq/kg}.$$

Järeldus

Ra-226 väga pika poolestusaja tõttu on proovivõtukuupäevale korrigeerimise efekt väga väike, kui ajavahemik on lühike. Tulemused jäävad praktiliselt muutumatuks.

Loenduskiiruste määramatused

Loenduskiiruste määramatused arvutame valemiga:

$$u(r_{\text{proov}}) = \frac{\sqrt{N_{\text{proov}}}}{t_{\text{proov}}}, \quad u(r_{\text{foon}}) = \frac{\sqrt{N_{\text{foon}}}}{t_{\text{foon}}}.$$

Seega:

$$u(r_{\text{proov}}) = \frac{\sqrt{2948}}{160\,380} \approx \frac{54.29}{160\,380} \approx 0.000339 \text{ s}^{-1},$$

$$u(r_{\text{foon}}) = \frac{\sqrt{55}}{86\,400} \approx \frac{7.42}{86\,400} \approx 0.000086 \text{ s}^{-1}.$$

Metoodika määramispiiri arvutamine

Määramispiir (LOD) väljendab väikseimat aktiivsuskontsentratsiooni, mida mõõtmismetoodika abil usaldusväärselt määrata saab. Seda arvutatakse järgneva valemiga:

$$LOD = \frac{2k \cdot \sqrt{r_{\text{foon}} \cdot (t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}})}}{\varepsilon \cdot t_{\text{proov}} \cdot t_{\text{foon}} \cdot m},$$

Arvutused

Murru ülemine osa

Arvutame ruutjuure fooni loenduskiiruse korrutisest ja mõõtmise ajast:

$$r_{\text{foon}} \cdot (t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}}) = 0.0006366 \cdot (160,380 + 86,400),$$

$$t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}} = 246,780,$$

$$r_{\text{foon}} \cdot (t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}}) = 0.0006366 \cdot 246,780 \approx 157.08.$$

Seega:

$$\sqrt{r_{\text{foon}} \cdot (t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}})} = \sqrt{157.08} \approx 12.53.$$

$$2k \cdot \sqrt{r_{\text{foon}} \cdot (t_{\text{proov}} + t_{\text{foon}})} = 2 \cdot 2 \cdot 12.53 = 50.12.$$

2. Alumine osa

Arvutame $\varepsilon \cdot t_{\text{proov}} \cdot t_{\text{foon}} \cdot m$:

$$t_{\text{proov}} \cdot t_{\text{foon}} = 160,380 \cdot 86,400 \approx 13,851,552,000,$$

$$\varepsilon \cdot t_{\text{proov}} \cdot t_{\text{foon}} \cdot m = 2.534 \cdot 13,851,552,000 \cdot 0.2 \approx 7,016,339,257.6.$$

3. Lõplik määramispiir

$$LOD = \frac{50.12}{7,016,339,257.6} \approx 7.14 \cdot 10^{-9} \text{ Bq/kg}.$$

See tähendab, et meetodika suudab usaldusväärselt määrata aktiivsuskontsentratsioone, mis on suuremad kui $7.14 \cdot 10^{-9} \text{ Bq/kg}$.