

Proiect SISDET

Tema:

Elaborarea unui sistem de detectie RTL destinat monitorizării radiometrice în domenii civile și militare, pentru evaluarea efectelor gama și neutronice

Contract: CEEEX 18/20.05.2005

Autoritatea Contractantă: Program MATNANTECH - Universitatea *POLITEHNICA*, București

Contractor: INCDIE ICPE-CA, București

Director de proiect: Dr. Chim. Traian ZAHARESCU

E-mail: traian_zaharescu@yahoo.com

Tel: (+40-21)346.72.31, 314.35.08/2153

Fax: (+40-21)346.82.99

Programul: CEEEX - Cercetare de excelență

Categoria de proiect: Modul I - PROIECTE DE CERCETARE-DEZVOLTARE COMPLEXE

Tipul proiectului: P-CD

Acronimul proiectului: SISDET

Perioada de derulare a proiectului: 01.10.2005 – 15.05.2008

Parteneri implicați în proiect:

Coordonator: INCDIE ICPE-CA București

Partener 2: Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Fizica Materialelor, București

Partener 3: Centrul de Cercetare Științifică pentru Apărare și Ecologie, București

Partener 4: Facultatea de Chimie, Universitatea din București

Arii tematice:

- Știința materialelor
- Schimbări climaterice, poluare și risc
- Științe de bază, matematica, fizica, chimia, biologia și siguranța alimentelor

Platforma tehnologică:

- Materiale și tehnologii avansate

Obiectivul general:

Elaborarea unui sistem eficient pentru detectarea unor nivele inferioare de doză de iradiere accidentală sau profesională, avându-se în vedere controlul expunerilor și implicațiile acestora în starea de poluare radioactivă.

Obiectivele acestui proiect sunt legate de efectele induse de radiațiile ionizante în diferite clase de materiale:

- realizarea unui sistem de detecție pentru nivele scăzute de doză integrată,
- caracterizarea efectelor expunerilor scurte, în principiu, a parametrilor care influențează erorile de măsurare pentru domenii inferioare de doză de iradiere,
- stabilirea de condiții experimentale optime pentru evaluarea dozimetrică a iradierilor accidentale sau profesionale,
- încadrarea procedurii printre metodele fizico-chimice sensibile în scopul implementării lui în știința materialelor,
- evaluarea riscurilor de insecuritate datorită traficului ilegal de materiale radioactive sau a unor situații de conflict;
- extinderea procedurii de evaluare dozimetrică a poluării mediului,
- antrenarea tinerilor cercetători în rezolvarea problemelor științifice complexe și stabilirea unei platforme fiabile pentru colaborări ulterioare.

Noutățile proiectului constau în:

- realizarea unui instrument de concepție originală prin care se asigură realizarea de determinări cu un grad foarte scăzut de incertitudine (sensibilitate ridicată) a dozelor mici de iradiere,
- extinderea domeniului de utilizare a procedurii de radiotermoluminescență la caracterizarea modificărilor structurale induse de radiațiile ionizante,
- interoperabilitatea armatelor membrilor NATO la nivelul gestionării riscurilor nucleare.

Modul de finalizare a proiectului:

- elaborarea unui model de sistem dozimetric
- stabilirea de soluții tehnice pentru diminuarea riscurilor de contaminare și de trafic de materiale radioactive
- implementarea procedurii de măsurare RTL în studiul materialelor de interes

Schema de realizare a proiectului / Calendarul de timp:**2005 – Etapa I:** Evaluarea capabilității metodei RTL de monitorizare a incidentelor nucleare

- Evaluarea potențialului tehnico-științific al dozimetriei de RTL în domenii civile și militare
- Efectuarea de experimente preliminare

Perioada: 01.10.2005 – 15.12.2005.

2006 – Etapa II: Realizarea sistemului dozimetric RTL pentru doze mici

- Construcție aparatului de măsură și prepararea termofosforilor
- Experimentarea produsului în condiții diferite de măsurare: doza, fading, natura radiațiilor
- Investigarea influenței diferiților factori asupra sensibilității sistemului

Perioada: 16.12.2005 – 15.12.2006.

2007 – Etapa III: Optimizarea măsurătorilor la doze foarte mici

- Evaluarea răspunsurilor termofosforilor la iradiere gama sau neutronice

Perioada: 16.12.2006 – 15.12.2007.

2008 – Etapa IV: Promovarea rezultatelor experimentale și valorificarea soluției pe diferite piețe

Perioada: 16.12.2007 – 15.05.2008.

Potențiali utilizatori:

- producătorii de aparatură specifică,
- armata și instituții de învățământ superior,
- organele abilitate în menținerea ordinii publice și a siguranței populației.

Impactul științific, tehnic, economic și social:

- realizarea unui model de sistem de detecție a radiațiilor la doze mici,
- diseminarea pe scară largă a rezultatelor: lucrări științifice publicate și comunicate,
- elaborarea unor procedee noi de caracterizare a materialelor supuse iradierii cu radiații de mare energie,
- creșterea gradului de securitate a populației,
- formarea unei rețele de cercetare a modificărilor structurale induse de radiațiile ionizante,
- formarea de specialiști în domeniul studiului materialelor.

Raport final

Contract CEEEX nr. 18 (432)/2005:

**ELABORAREA UNUI SISTEM DE DETECTIE RTL
DESTINAT MONITORIZARII RADIOMETRICE IN
DOMENII CIVILE SI MILITARE PENTRU EVALUAREA
EFECTELOR IRADIERII GAMA SI NEUTRONICE**

RAPORT FINAL

DIRECTOR GENERAL

Prof. univ. dr. Wilhelm KAPPEL

DIRECTOR CONTRACT

Dr. chim. Traian ZAHARESCU

10.06.2008

I. INTRODUCERE

0

Direcțiile de utilizare a dozimetriei de RTL (științele naturale, arhitectură, arheologie, mineralogie) pentru intensități mici de emisie, datorită slabei acumulări de specii cu stări energetice superioare în materialului iradiat, necesită un sistem de măsurare de mare acuratețe (componenta electronică și senzorul de detecție). Prin acest proiect s-a creat posibilitatea de scădere a limitei de detecție sub 10^{-3} R, fie pentru măsurători gama, fie pentru expuneri neutronice. Pentru realizarea obiectivelor propuse de Programul CEEEX, proiectul a avut în vedere aplicații civile și militare, controlul alimentelor sterilizate sau contaminate, monitorizarea tratamentelor cancerului, detectarea contaminării sau a prezenței traficului ilegal de materiale radioactive, identificarea anumitor compuși, în special a poluanților cât și multe alte aplicații practice și științifice care sunt posibile datorită versatilității metodei de radiotermoluminescență.

Sistemele dozimetrice bazate pe determinări de emisie termostimulată (RTL) sunt foarte exacte (figura 1). Ele conferă posibilitatea evaluării dozelor foarte mici, sub 10^{-3} R. Erorile de măsură pentru acest procedeu sunt mai mici de $\pm (2-4)$ %.

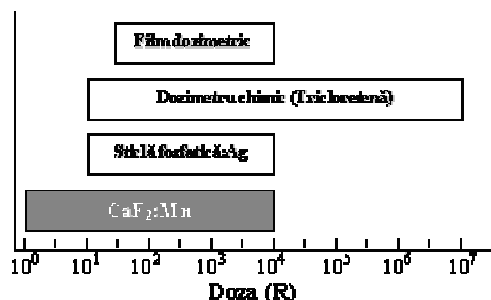


Figura 1. Domenii de doză pentru diferite materiale dozimetrice.

Prioritatea principală a acestui proiect, care trebuie avută în vedere, este obținerea unor caracteristici competitive pentru funcționarea sistemului dozimetric în cele mai diferite arii de utilizare (monitorizarea poluării radioactive și conservarea mediului, controlul tehnologiilor bazate pe folosirea tehnicilor de iradiere, prospecțiuni minerale, datarea monumentelor, instrucția academică,

prevenirea și controlul crizelor militare, lupta împotriva terorismului, etc.). Acest proiect are multiple obiective care sunt subordonate programului CEEX:

- susținerea și impulsionarea activităților de cercetare și de dezvoltare tehnologică, de realizare a unei rețele multidisciplinare cu o contribuție remarcabilă în asigurarea securității vieții sau în știința materialelor,
- adâncirea integrării activităților științifice pentru atingerea unui nivel competitiv pe plan mondial,
- întărirea parteneriatului de lungă durată între instituțiile implicate prin perpetuarea colaborării interlaboratoare,
- realizarea de aplicații viitoare în multe sfere de activitate, în beneficiul societății,
- creșterea nivelului de instrucție care conferă o șansă suplimentară de colaborare internă și internațională,
- extinderea cercetării de excelență pentru păstrarea moștenirii umanității.

Dozimetria de radiotermoluminescență este folosită ca instrument de studiu și practică atât în sectorul civil, cât și în sectorul militar, în unitățile specializate în tehnici de luptă și de apărare chimică.

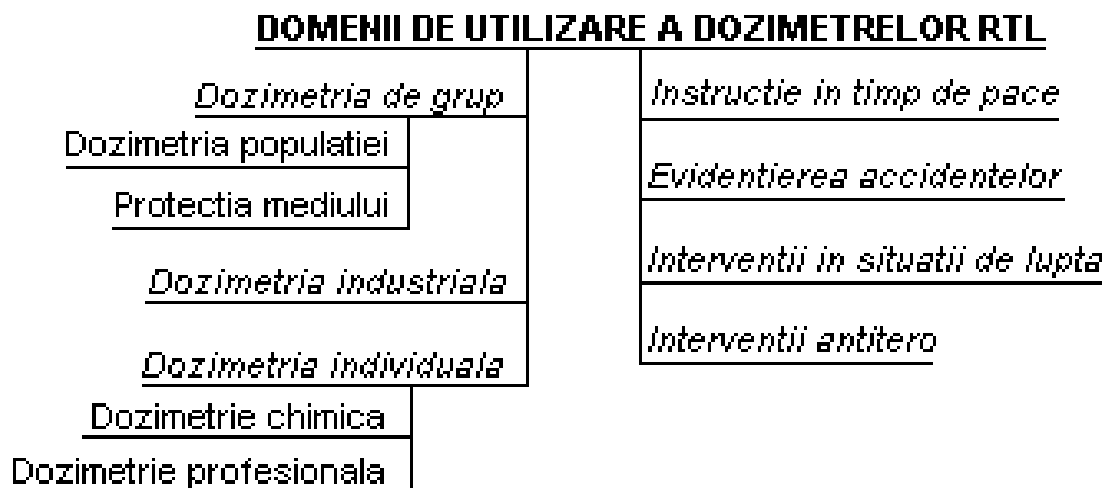


Figura 2. Principalele arii de aplicație a dozimetrelor de RTL.

Sistemul RTL are avantaje substanțiale, iar obiective realizării acestuia sunt conforme obiectivelor Programului CEEEX:

- Creșterea potențialului științific al componentelor CDI pentru lărgirea orizontului și a excelenței, prin aplicarea rezultatelor în economie,
- Transferul optim al competenței la producătorii de bunuri și servicii,
- Întărirea capacității științifice a rețelelor de cercetare la nivel european,
- Promovarea integrării europene în conformitate cu cerințele și reglementările existente, precum și promovarea cooperării cu centre academice puternice și universități din Europa

II. BAZA ȘTIINȚIFICĂ A PROIECTULUI

Procesul de radiotermoluminescență care stă la baza sistemului dozimetric propus pune în evidență modificările structurale induse prin expunerea termofosforului la acțiunea radiațiilor ionizante. Caracteristicile definitorii ale unui compus de a servi drept substanțe RTL sunt:

- *concentrația mare de capcane* care conferă posibilitatea capturării și recombinării unui număr cât mai mare de purtători de sarcină, deci de a prezenta o emisie de radiotermoluminescență cât mai intensă;
- *păstrarea îndelungată a purtătorilor de sarcină* capturați în regim de lucru la temperatura camerei, ceea ce înseamnă că informația dozimetrică nu se pierde în timp, iar capcanele să aibă adâncimi cât mai mari;
- *stabilitatea mare a capcanelor*, ceea ce semnifică inabilitatea radiațiilor ionizante de a produce umplerea capcanelor sau crearea altora noi;
- maximul spectrului de emisie de RTL să corespundă sensibilității spectrale maxime a receptorului de lumină (tubul fotomultiplicator) în vederea unui randament maxim de recepție a emisiei
- stabilitate la lumină, umiditate pentru ca semnalul de RTL să nu se altereze.
- absența unor semnale false, neinduse de radiații (de exemplu: semnale de chemiluminescență sau de triboluminescență)

Cunoașterea parametrilor de capturare prezintă o importanță practică deosebită în dozimetria RTL, întrucât aceasta definește proprietatea termofosforului de a păstra informația dozimetrică, factor esențial în obținerea de date credibile, reproductibile în timp și utilizabile pe perioade nelimitate.

Spre exemplu, termofosforii ale căror capcane prezintă o energie de capturare $E \leq 0,8 \text{ eV}$ și un factor de frecvență $\nu_0 \geq 10^9 \text{ sec}^{-1}$ suferă o depopulare puternică la temperatura camerei și, în consecință, utilizarea lor în dozimetria radiațiilor de mare energie este limitată. Pentru termofosforii care prezintă mai multe maxime (figura 3), de exemplu LiF , CaF_2 naturală, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, MgF_2 ,

maximele dozimetrice vor fi cele prezentate la temperaturi mari pentru care stabilitatea termică conferă un fading foarte scăzut.

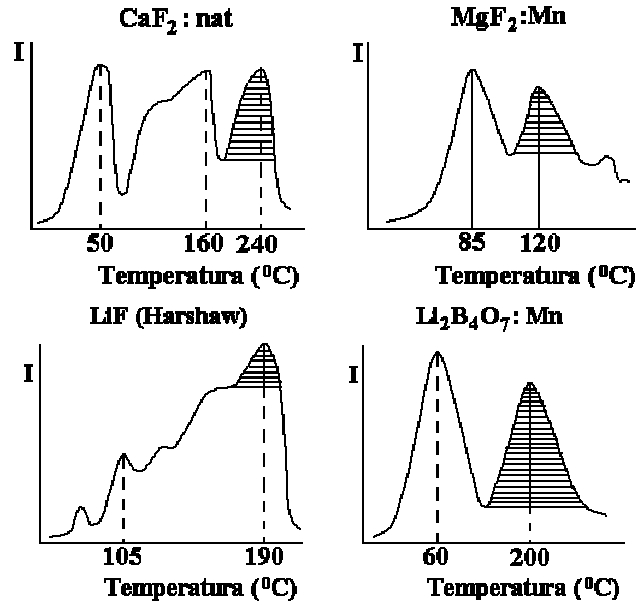


Figura 3. Spectrele RTL caracteristice unor termofosfori performanți.

Printre metodele de evaluare a energiei de capturare se poate enumera metoda Urbach, prin care valoarea energiei se poate estima din temperatura maximă a curbei de strălucire:

$$E = \frac{T_m}{500} \quad (\text{eV})$$

unde T_m este temperatura maximă exprimată în K.

Cinetica monomoleculară de recombinare a purtătorilor de sarcină capturați conduce la o relație liniară între energie și temperatură:

$$E = kT_m [F(\alpha_0, q) + 1] \ln \alpha_0 \quad (\text{eV})$$

unde: α_0 este factorul de frecvență (sec^{-1}); T_m este temperatura maximă (K); q este viteza de încălzire (K/sec); k este constanta lui Boltzman (eV/K)

Pentru mulți termofosfori, relația anterioară poate fi scrisă sub o formă redusă:

$$E = 25kT_m \quad (\text{eV})$$

O relație care asigură o precizie satisfăcătoare pentru determinarea energiei de capturare a fost propusă de Curie:

$$E = \frac{T_m - T_0(q/\alpha_0)}{k(q/\alpha_0)} \quad (\text{eV})$$

unde T_0 reprezintă temperatura de apariție a emisiei de termoluminescență.

Realizarea unui echipament performant de măsură a intensității emisiei RTL trebuie să țină seama de viteza de încălzire a termofosforului, factor care influențează valoarea maximă a temperaturii de pe curba de strălucire. Figura 4 ilustrează deplasarea spre valori mai mari pentru T_m odată cu creșterea vitezei de încălzire.

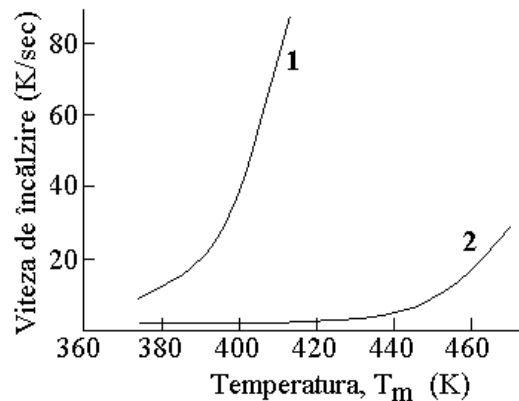


Figura 4. Modificarea valorii maxime a temperaturii de strălucire în funcție de viteza de încălzire.

Curba 1: $E/k = 9000K$;
curba 2: $E/k = 11800K$
(1eV echivalent cu 11600K)

Construcția unui dozimetru RTL implică respectarea unor condiții impuse substanțelor radiotermoluminescente. Acest tip de substanță trebuie să prezinte următoarele caracteristici:

- concentrație mare de nivele de capturare electronice și de goluri pentru a prezenta o acuratețe ridicată;
- randament mare de luminescență la recombinarea termostimulată a purtătorilor de sarcină (sensibilitate mare);
- păstrarea îndelungată a sarcinilor capturate la temperatura normală de lucru (adâncime mare a nivelelor de capturare) pentru a se elimina posibilitatea pierderii în timp a informațiilor acumulate în timpul expunerilor, mai ales în domeniul dozelor foarte mici;

- (d) distribuție simplă a nivelelor de capturare (curbă de termoluminescență cu maxime bine rezolvate);
- (e) stabilitate mare a capcanelor, activatorului și rețelei gazdă, la acțiunea radiațiilor ionizante pentru o mare fidelitate;
- (f) compatibilitatea între spectrul emisiei de radiotermoluminescență și sensibilitatea spectrală a fotocatodei tubului fotomultiplicator pentru a se obține o eficiență maximă de măsurare.

Se cunoaște un număr mare de substanțele se comportă ca termofosfori ale căror emisii se pot încadra în trei clase de intensitate: mică, medie și mare. Termofosforii aleși pentru acest proiect aparțin celei de a treia categorii.

Din numărul mare de compuși care prezintă fenomenul de radiotermoluminescență, următorii șase termofosfori îndeplinesc condițiile menționate anterior, având o arie largă de aplicabilitate în practica dozimetrică: CaF_2 naturală (fluorină); $\text{CaF}_2:\text{Mn}$; $\text{CaF}_2:\text{Dy}$; $\text{LiF}:\text{Mg, Ti}$; $\text{MgF}_2:\text{Mn}$; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$, $\text{CaSO}_4:\text{Mn, Sm, Dy}$.

Realizarea unui sistem dozimetric de înaltă performanță presupune ca termofosforul să prezinte o dependență lineară a intensității RTL în funcție de doza de expunere, dar, în același timp, semnalul RTL să fie independent de doza debit. Aceste calități sunt întrunite de fluorura de calciu dopată cu mangan, fluorura de calciu naturală. Termofosforul ales pentru acest proiect $\text{MgF}_2:\text{Mn}$ prezintă aceste caracteristici la doze mici (figura 5).

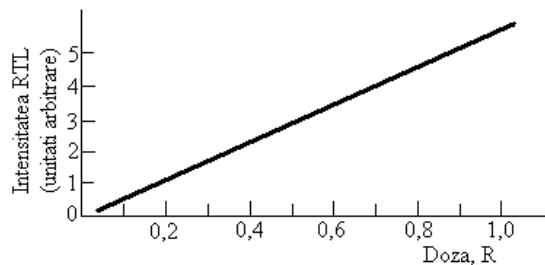


Figura 5. Dependența intensității semnalului RTL de doza de iradiere

În domeniul dozilor mici, independența semnalului de doză este descrisă de relația: $h=K \cdot h_0 \cdot D$, unde h este concentrația electronilor trapați, K este funcția de populație per unitatea de doză, D este doza debit. Termofosforii CaF_2

naturală și MgF₂:Mn prezintă un răspuns linear până la doze de 10⁴-10⁵ R și independente de doza debit până la 10⁹ Gy/s. Aceste caracteristici sunt absolut necesare pentru un dozimetru precis la doze foarte mici.

Stabilitatea termică a materialului detector este o condiție esențială pentru stocarea informației pe termen lung. Dacă termofosforii prezintă pierderi însemnate de semnal RTL, măsurătorile sunt eronate. Cele mai stabile materiale care păstrează informațiile pe timp îndelungat sunt CaF₂ naturală și MgF₂:Mn, care pierd numai 12% și respectiv 5% din informația inițială în timp de 7000 ore.

III. CONTRIBUȚIILE PROIECTULUI

2005. Evaluarea capacității metodei de RTL de monitorizare a incidentelor nucleare

Combaterea eficientă a crimei organizate și a terorismului nuclear necesită utilizarea unei infrastructuri prin care să se poată detecta prezența surselor ilicite radioactive. În acest sens, construcția unui dozimetru de măsurare a emisiilor de RTL este o prioritate, prin care se conferă un instrument experimental capabil de detectare a surselor de foarte mică activitate.

Baza științifică a determinării emisiilor de RTL este formarea de defecte în rețeaua cristalină a fosforului. Prin recombinarea acestora se creează posibilitatea emisiunii unei cuante de lumină, măsurabilă cu un fotomultiplicator. Mecanismul emisiunii de RTL este prezentat în figura următoare.

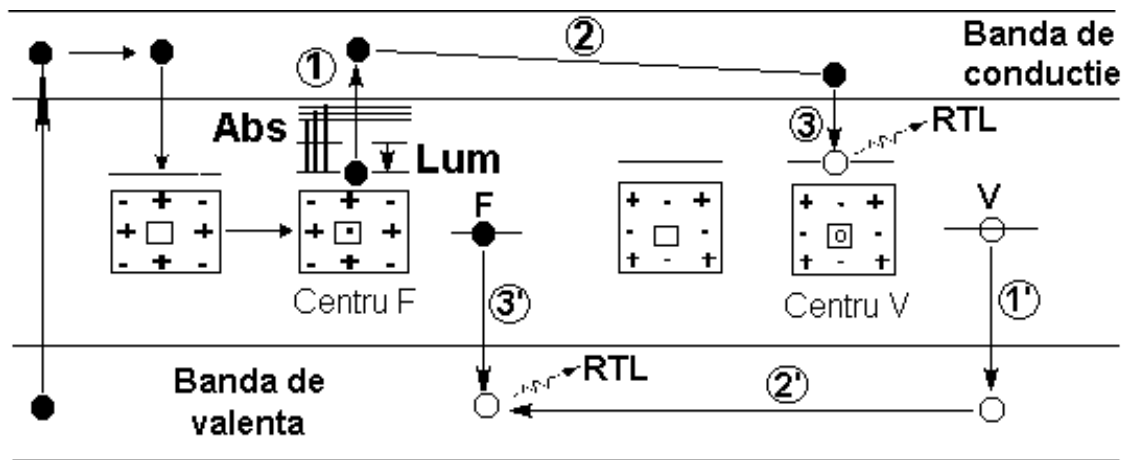


Figura 6. Mecanismul emisiilor de RTL

Curba care reprezintă variația intensității de RTL funcție de temperatură sau timp, poartă numele de *curbă de strălucire*. La creșterea temperaturii, purtătorii de sarcină sunt expulzați din capcane și emisiunea de RTL crește progresiv atingând un maxim la o anumită temperatură T^* , după care scade până când „provizia” de purtători de sarcină este epuizată. Dacă un cristal RTL conține mai

multe grupări de capcane situate la adâncimi diferite, atunci curba de strălucire va conține mai multe maxime.

Pentru a asigura o determinare corectă și rapidă, s-au propus mai multe variante de termofosfori, ale caror spectre diferă în funcție de regimul de temperatură.

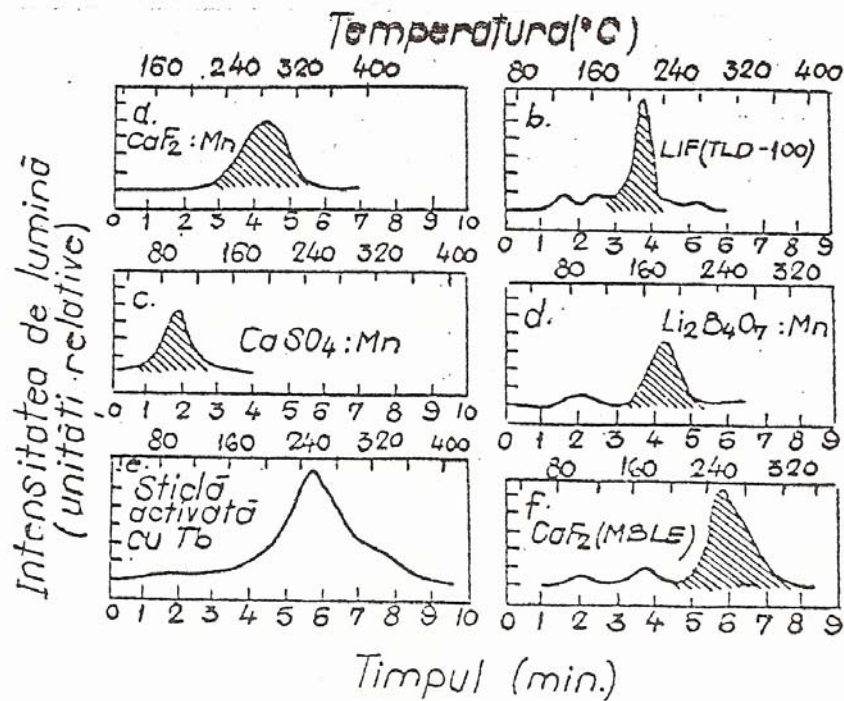


Figura 7. Curbele de RTL pentru principalii compuși folosiți în dozimetrie (este hașurat maximul dozimetric)

Caracteristicile dozimetrice ale compușilor care prezintă RTL sunt:

1. Relația semnal RTL – doză (linearitate)

Prin linearitate se înțelege proporționalitatea dintre mărimea semnalului de RTL și doza la care a fost supus detectorul, De regulă, cu dozimetre RTL pot fi măsurate doze de expunere cuprinse în domeniul de la câțiva mR și până la 10^4 - 10^5 R. Peste acest domeniu, răspunsul de RTL devine nelinear (sublinear) la fosfori ca $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, CaF_2 : nat, MgF_2 : Mn, CaSO_4 : Mn, CaSO_4 : Sm și altele.

La unii fosfori limita maximă a domeniului de liniaritate este de $\sim 10^2-10^3$ R, după care urmează un domeniu de supraliniaritate (de exemplu LiF, Li₂B₄O₇, CaF₂ : Dy)

2. Stabilitatea la temperatură

Prin stabilitatea unui fosfor se înțelege capacitatea de păstrare a informației dozimetrice la temperatura camerei pe o perioadă oarecare de timp. Dacă fosforul prezintă o pierdere nesemnificativă a semnalului de RTL la temperatura camerei, putem să considerăm că are o stabilitate bună. Păstrarea sau pierderea (fadingul) informației dozimetrice este determinată de adâncimea capcanelor. În general, capcanele cu $E \leq 0,8$ eV suferă o depopulare puternică într-o zi sau chiar mai puțin de o zi la temperatura camerei. Când fosforii prezintă curbe de strălucire cu mai multe maxime (LiF, CaF₂:nat, Li₂B₄O₇:Mn, MgF₂:Mn), se vor considera ca maxime dozimetrice acelea situate la temperaturi mai mari întrucât grupurile de capcane corespunzătoare acestora situate la adâncimi mai mari, ceea ce le conferă o stabilitate mai bună.

Fadingul principalilor fosfori utilizați în dozimetrie este: CaSO₄:Mn (60% la 10 ore), CaSO₄:Sm (16% la 72 ore), CaSO₄:Dy (2% la 270 ore), CaF₂:Mn (12% la 876 ore), CaF₂:Dy (24% la 720 ore), LiF (tip Harshaw, 5% la 8760 ore = 1 an), LiF:Mn (tip Vakutronik, 5% la 720 ore), MgF₂:Mn (13% la 480 ore).

3. Dependența răspunsului RTL de energia radiației

Se cunoaște că la energii mici ale fotonilor (sub 100 keV), fenomenul de interacțiune preponderent este efectul fotoelectric. Secțiunea eficace de interacțiune a unui proces variază direct proporțional cu puterea a patra a numărului atomic al materialului respectiv. În consecință, fosforii RTL cu \overline{Z}_{ef} mare vor prezenta un răspuns mult mărit la energii mici ale fotonilor. Răspunsul la energie al unui fosfor RTL poate fi definit ca raportul dintre semnalul de RTL la acea energie și semnalul la o energie de referință (1 – 3 MeV), unde procesul de interacțiune fonică este ineficace. Se consideră că fosforul are un răspuns bun

la o energie, atunci când cantitatea de RTL per roentgen (sensibilitatea) nu variază prea mult cu energia fotonului.

Tabelul de mai jos prezintă caracteristicile dozimetrice ale principalilor compuși folosiți în dozimetria RTL.

Tabelul 1

Proprietatea	LiF	Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	CaF ₂ :Mn	CaF ₂ nat	CaSO ₄ : Mn	MgF ₂ : Mn
Densitate (g/cm ³)	2,64	2,3	3,18	3,18	2,61	2,41
Număr atomic efectiv \overline{Z}_{ef}	5,2	7,4	16,3	16,3	15,3	10,1
Maximul emisiei de RTL (Å)	4000	6050	5000	3800	5000	5900
Temperatura de apariție a maximului (°C)	195	200	260	260	110	120
Domeniul de doză	mR – 10 ⁵ R	mR – 10 ⁶ R	mR – 3.10 ⁵ R	mR – 10 ⁴ R	□R – 10 ⁴ R	mR – 10 ⁶ R
Fading	mai mic de 5% în 3 luni	aprox. 10% în prima lună	aprox. 12% pe an	nedetect.	50-60% în primele 20 de ore	~ 18% per 30 de zile
Sensibilitate la lumină	nu	nu	nu	da	da	nu

Experimentele preliminare prezintă curbele de strălucire ale halogenurilor alcaline studiate. Așa cum se arată în aceste figuri, clorura de sodiu prezintă o curbă de strălucire cu două maxime situate la 78⁰C și 180⁰C, în timp ce bromura

de potasiu și clorura de potasiu prezintă curbe de strălucire cu un maxim larg la 78⁰C, respectiv 52⁰C. Proba de iodură de sodiu prezintă o curbă de strălucire cu trei maxime situate la 76⁰C, 118⁰C și 128⁰C, în timp ce în cazul iodurii de potasiu, curba de strălucire are un singur maxim la 71⁰C.

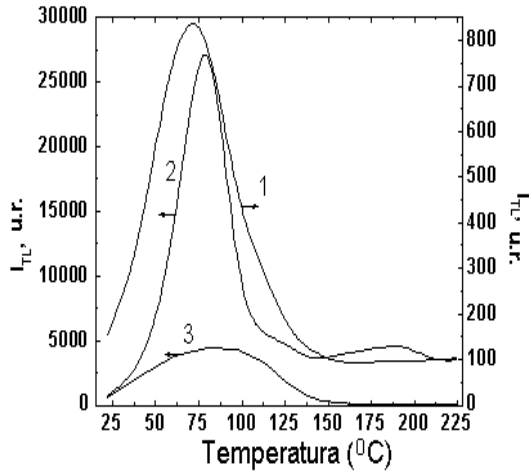


Figura 8. Curbele de RTL ale NaCl (1), KCl (2) și KBr (3).

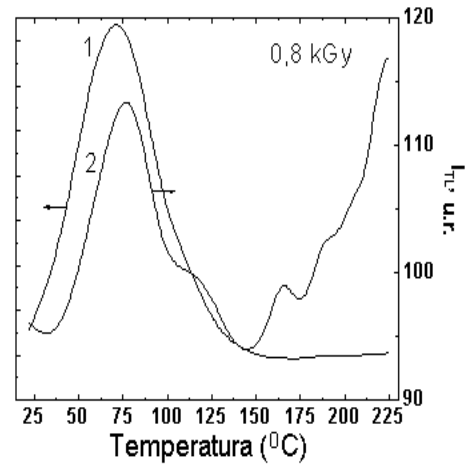


Figura 9. Curbele de RTL ale KI (1) și NaI (2).

Pentru determinarea energiei de activare E_R s-au folosit relațiile prezentate în tabelul 2.

Valorile obținute sunt listate în tabelul 3.

Tabelul 2

Metoda	E (eV)
Lushchik	$E = \frac{2kT_M^2}{T_2 - T_M}$
Kelly-Laubitx	$E = 1.762 \frac{kT_M T_1}{T_2 - T_M}$
Chen	$E = 3.54 \frac{kT_M^2 T_1}{T_2 - T_1} - 2kT_M$

Tabelul 3.

Metoda	E (eV)				
	NaCl	KCl	KBr	KI	Nal
Lushchik	1,18	0,47	0,63	0,75	0,87
Kellz-Laubitz	0,98	0,38	0,48	0,61	0,72
Chen	0,95	0,43	0,43	0,61	0,73
Media	1,03	0,43	0,52	0,65	0,77

Termofosforul $MgF_2:Mn$ (1,5 % moli Mn) prezintă un domeniu de linearitate al răspunsului de RTL cuprind între $3 \cdot 10^{-2}$ rad și $4 \cdot 10^4$ rad (figura 10). Peste valoarea de 10^5 rad., răspunsul de radiotermoluminescență este subliniar. Acest fenomen a fost observat, deasemenea, la termofosforii $CaSO_4:Mn$ și CaF_2 :naturală (fluorină). La unii termofosfori, cum sunt $CaSO_4:Sm$, LiF , $Li_2B_4O_7:Mn$ și BeO , după domeniul de linearitate răspunsul de RTL devine supraliniar.

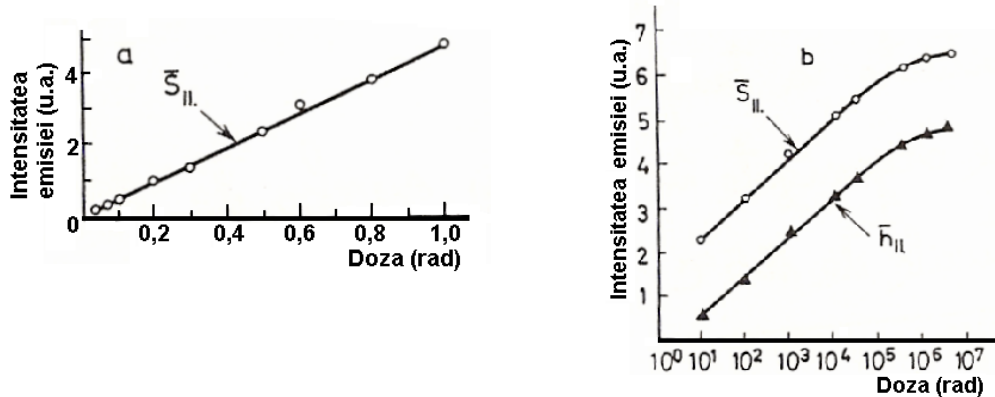


Figura 10. Variația semnalului de RTL în funcție de doza de iradiere pentru $MgF_2:Mn$ (1,5 % moli Mn)

(a) dozimetru sub formă de pulbere liberă; (b) dozimetru compact (înglobat în teflon).

S_{II} – suprafața maximului dozimetric; h_{II} – înălțimea maximului dozimetric.

Din punct de vedere militar, dozimetria de RT: trebuie sa indeplineasca, obligatoriu, anumite cerinte.

Detectorul termoluminiscent pentru radiații gama înregistrează doze absorbite de radiații gama în intervalul de doze cuprins între 0 ÷ 10 Sv.

Detectorul termoluminiscent pentru radiații gama și neutroni înregistrează doze absorbite însumate gama și neutroni în intervalul 0 ÷ 10 Sv echivalent gama.

Detectorul termoluminiscent pentru radiații gama înregistrează doze absorbite de radiații gama în domeniul de energii 80 KeV-8 MeV.

Detectorul termoluminiscent pentru radiații gama și neutroni înregistrează doze absorbite de neutroni în spectru de energii 0-14 MeV.

Înregistrarea dozelor absorbite de neutroni rapizi se face prin termalizarea acestora în organism – metoda “albedo”.

Detectorii pentru radiații gama și detectorii pentru radiații gama și neutroni sunt de formă circulară, cu diametrul de 12,8-0,10 mm și grosimea 0,70- 0,10 mm.

Masa unui detector termoluminiscent este de $0,23 \pm 10\%$ g.

Detectorii termoluminiscenti pentru radiații gama și detectorii termoluminiscenti pentru radiații gama și neutroni sunt de culoare albă, compacți și fără defecte mecanice (tăieturi, deformări, înțepături etc.).

Răspunsul detectorilor termoluminiscenti pentru radiații gama și a detectorilor termoluminiscenti pentru radiații gama și neutroni este liniar în limitele de doză absorbită de la 0 la 10 Sv.

Stabilitatea informației detectorilor termoluminiscenti:

- Variația relativă a indicației detectorilor termoluminiscenti pentru radiații gama și a detectorilor termoluminiscenti pentru radiații gama și neutroni măsurată într-un interval de până la șapte zile nu va depăși 10 % față de răspunsul detectorilor măsurați după o oră de la iradiere.

Eroarea de măsurare a sistemului detector termoluminiscent-aparat de măsurare în raport cu radiația gama a Co^{60} ($E=1,25$ MeV), eroarea este de $\pm 25\%$

în condiții standard de referință, iar pentru neutroni în domeniul de energii 0-14 MeV este de $\pm 35\%$ pentru un coeficient de încredere $P = 0,95$.

Aplicarea metodei de măsurarea a emisiilor de RTL își gasește aplicații atât în știința materialelor, prin caracterizarea transformărilor structurale, cât și în științele biologice. Astfel, se pot determina cu o acuratețe ridicată doze de iradiere pentru populație la expunere naturală, pentru expuneri profesionale sau pentru cazuri de accidente sau terorism nuclear. Pentru aceasta, în tabelul alăturat sunt date valorile maxime admise pentru dozele de iradiere.

Tabelul 4

Doza absorbită (cGy)	Echipament și îmbrăcăminte de protecție		Piele
	Emisie alfa foarte toxică	Emisie beta și alfa de mică toxicitate	Beta
1 A	0,5	5	10 (o singură dată)
1 B	5	50	10 (de 10 ori)
1 C	10	100	10 (de 50 ori)
1 D	25	250	10 (de 50 ori)
1 E	70	700	10 (de 50 ori)

Expunerea la debite mici ale dozelor absorbite în operații/acțiuni militare este ilustrată prin datele furnizate de tabelul următor, date care alimiază România la standardele impuse de apartenența la NATO.

Tabelul 5.

Nr. crt.	Doze total cumulate (cGy)	Clasa de expunere la radiații nucleare	Acțiuni (măsuri) recomandate
1.	0 ÷ 0,05	0	Nu se impun măsuri
2.	0,05 ÷ 0,5	1A	Înregistrează citirile dozei absorbite

			individual. Inițiază monitorizarea periodică
3.	0,5 ÷ 5	1B	Înregistrează citirile dozei absorbite individual. Continuă monitorizarea. Inițiază cercetarea radiometrică. Se execută doar misiunile prioritare. Se execută măsurile de control a dozei absorbite, ca parte a acțiunilor.
4.	5 ÷ 10	1C	Înregistrează citirile dozei absorbite individual. Continuă monitorizarea. Reactualizează datele cercetării. Continuă măsurile de control a dozei absorbite. Se execută doar misiunile cu grad ridicat de prioritate.
5.	10 ÷ 25	1D	Înregistrează citirile dozei absorbite individual. Continuă monitorizarea. Reactualizează datele cercetării. Continuă măsurile de control a dozei absorbite. Se execută doar misiunile critice.
6.	25 ÷ 70	1E	Înregistrează citirile dozei absorbite individual. Continuă monitorizarea. Reactualizează datele cercetării. Continuă măsurile de control a dozei absorbite. Se execută doar misiunile critice de urgență (salvare).

Extinderea cercetarilor în fazele urmatoare ale proiectului va permite investigarea utilizării tehnicii de RTL pentru diverse domenii de interes economic, social și, mai ales, științific.

În prevenirea accidentelor nucleare, dozimetria de RTL se aplica cu succes în depistarea scurgerilor radioactive de la centralele nucleare, fie datorită fisurării aleatoare a tecilor de elemente combustibile, fie în urma gestionării incorecte a deșeurilor radioactive. Monitorizarea dozelor din camerele de comandă sau de întreținere a reactoarelor nucleare sunt elemente esențiale în prevenirea răspândirii în mediu a emițătorilor de radiații de mare energie. În consecință, realizarea de determinări periodice de doză, conform legislației în vigoare, împiedică expuneri profesionale nejustificate și menținerea unui nivel de contaminare a mediului la valori naturale.

Situații concrete de folosire a procedurii de determinare a expunerilor nucleare se întâlnesc în cazul acceleratoarelor de electroni sau a surselor profesionale de iradiere. Pentru stabilirea condițiilor de procesare, cunoașterea dozei reprezintă factorul tehnologic principal. În aceste cazuri, dozimetrele de RTL reprezintă instrumente eficiente în asigurarea respectării prevederilor tehnologice și contribuie la respectarea normelor impuse de folosirea surselor de radiații de mare energie.

Defectele produse în roci în timpul cristalizării lor datorită compresiunii sau a întinderii în timpul miscării scoarței terestre apar în mod similar ca urmare a expunerii materialelor la degradarea cu radiații ionizante sau cu radiații cosmice. Metoda de ROL, asemănător spectroscopiei electronice de spin poate să evidențieze evoluția rocilor după valoarea concentrației de defecte detectate. Probe paralele, cele naturale și cele expuse radiațiilor ionizante devin similare, atunci când semnalele lor de emisie termostimulată este în același domeniu de valori. O etalonare a măsurătorilor permite determinarea exactă a vârstei rocilor, precum și tipul de roca după curbura de „albire”

Din punct de vedere științific, metoda de măsurare a modificărilor structurale produse de radiațiile ionizante contribuie atât la realizarea de materiale cu proprietăți noi (prin asistarea tehnologică sub formă de dozimetru de control), cât și la depistarea de expuneri accidentale provocate de manipularea necorespunzătoare a instalațiilor nucleare sau a deșeurilor radioactive.

Din punct de vedere social, aplicarea metodei de măsurare a radiotermoluminescenței reprezintă modalitatea cea mai sensibilă, cea mai economică și cea mai ușor de implementat în monitorizarea gradului de poluare radioactivă a mediului, în cunoașterea și în evaluarea gradului de risc pentru îmbolnăvirea populației datorită unor expuneri permanente la iradieri peste fondul natural.

Din punct de vedere economic, metoda investigării emisiei de RTL conduce la stabilirea condițiilor de sterilizare a materialelor biologice sau a articolelor de uz medical, la evaluarea tehnologică a procedeelelor de modificare a rezistenței la radiații de mare energie pentru a se obține diferite extrase biologice din materiale iradiate; prin tratarea anumitor sisteme biologice, acestea se degradează și în urma distrugerii masei celulozice se pot aplica metode de extracție a anumitor componente utile.

Din punct de vedere militar, adoptarea procedeeului dozimetric bazat pe detecția emisiilor de RTL este benefic pentru cunoașterea dozelor pe care le-ar primi corpurile expediționale în caz de folosire a unui armament nuclear sau în cazurile în care teroriștii utilizează astfel de mijloace de atac sau de șantaj. Pentru populație, ca și pentru factorii responsabili pentru întreținerea unei stări de siguranță, procedeul de RTL este mijlocul cel mai eficient, cel mai sensibil, cel mai economic și cel mai potrivit pentru stocarea informațiilor în timp real.

2006. Realizarea sistemului de detecție RTL. Diseminarea rezultatelor

1. Analiza schemei bloc

Dozimetrul D se introduce în analizorul de termoluminescență și, după închiderea ușii de acces, liftul L ridică elementul de încălzire C până la temperatură de 300 °C. Simultan este acționat obturatorul electromagnetic OE, astfel încât informația de termoluminescență a detectorului este transferată pe fotocatodul fotomultiplicatorului FM, prin intermediul ghidului de lumină SO.

Fotocurentul emis de fotomultiplicator este integrat de integratorul I si este convertit în tensiune, a cărei valoare este proporțională cu semnalul de termoluminescență emis de detector.

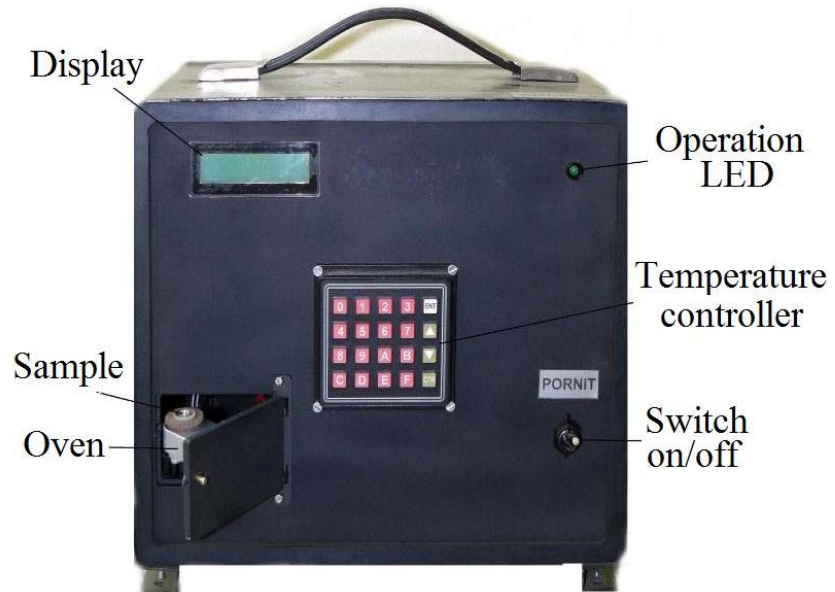


Figura. 11. Aspect general al aparatului de detecție al emisiilor de RTL

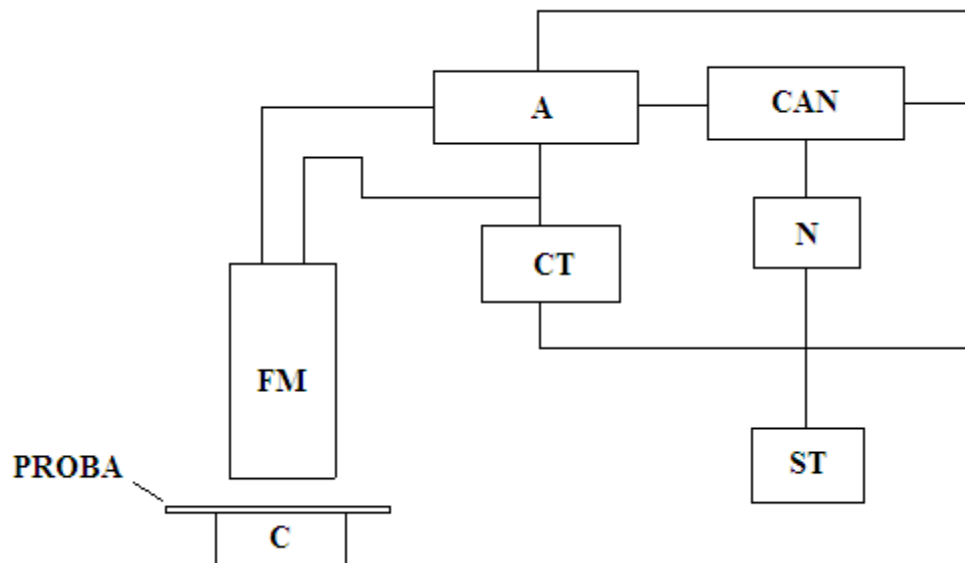


Figura. 12. Schema bloc a unității electronice

2. Descrierea funcțională a schemei electrice

Blocul fotodetector este constituit dintr-un fotomultiplicator ecranat împotriva câmpurilor electrostatice și electromagnetice, echipat cu un soclu pe care este montat un divizor de tensiune rezistiv și este prevăzut cu un inel de gardă în jurul fotocatodului, cuplat la potențialul acestuia ($-850 \pm 50V$ față de masă).

Acest inel de gardă anulează efectele câmpurilor electromagnetice exterioare în zona fotocatod-primul dinod, asigurând o focalizare corectă a electronilor emiși de fotocatod. De asemenea, pentru îmbunătățirea stabilității în funcționarea gradientului de potențial dintre fotocatod și primul dinod este menținut constant, efectul câmpurilor perturbatoare fiind în acest caz mult mai redus.

Gradientul potențialului de accelerare catod-primul dinod este ales în funcție de suprafața activă a fotocatodului (de diametrul acestuia), pornind de la necesitatea obținerii unui câștig maxim pe primul etaj de amplificare. De asemenea cu cât tensiunea pe fotomultiplicator este mai aproape de valoarea recomandată de fabricant, cu atât este mai mic timpul de împrăștiere al electronilor și cu atât funcționarea lor este mai slabă.

Pentru reglarea câștigului, respectiv pentru calibrarea aparatului, prin menținerea tensiunii generale aplicate pe fotomultiplicator fără modificare, este variat gradientul de potențial între doi dinozi din lanțul de amplificare, alegând în acest scop dinozii 5 și 6. curba de variații a câștigului în funcție de gradientul de potențial dintre dinozii 5 și 6 este prezentată în fig.3 (partea ascendentă, trasată cu linie plină).

Gradientul de potențial dintre ultimul dinod și anod este mai mic, pentru a preîntâmpina pierderea liniarității fotomultiplicatorului, la valori mari ale semnalului la ieșire.

Fotomultiplicatorul asigură conversia cuantelor luminoase în semnal electric, cu o probabilitate,

$$P \approx 25\%$$

variația semnalului de ieșire (curentul anodic) fiind efectuată și de fluctuațiile statistice de multiplicare și de variațiile termice, ale câmpurilor electromagnetice sau ale tensiunilor aplicate pe fotomultiplicator.

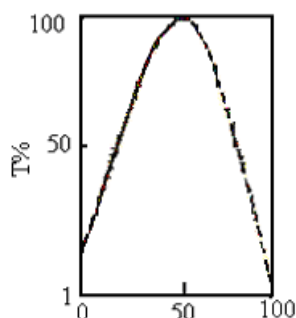


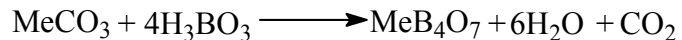
Figura 13. Curba de variație a câștigului fotomultiplicatorului.

Fotomultiplicatorul funcționează ca un generator de curent cu impedanță cu ieșire mare și furnizează la anod un curent de polaritate negativă față de masă, a cărui valoare variază liniar, cu intensitatea fascicului de cuante de lumină incidente pe fotocatod. Curentul anodic maxim este de ordinul $n \cdot 10^{-6} A$, unde n are valori cuprinse între 0,5 și 100.

Rolul componentelor externe este de a asigura între fotocatod, dinozi și anod un gradient de potențial ascendent și constant și de a permite varierea câștigului fotomultiplicatorului. Având în vedere valorile mici ale curenților prin fotomultiplicator rezultă că rezistența de izolație a soclului trebuie să fie de cel puțin 10^{12} ohmi (teflon, policarbonat, polipropilenă).

3. Prepararea termofosforilor. Concentrația și temperatura optimă de activare.

Tetraborații de magneziu, calciu, stronțiu și bariu, au fost obținuți conform reacției:



Amestecul de carbonat și acid boric a fost umectat cu apă bidistilată și apoi încălzit la temperatura de 150°C pentru amorsarea reacției. După încetarea degajării bioxidului de carbon, probele au fost lăsate în repaus timp de 24 de ore și apoi au fost încălzite la 105°C până la evaporarea completă a apei.

Tetraborații de Mg, Ca, Sr și Ba au fost activați cu Sm și Ce iar în cazul tetraboratului de Mg s-a efectuat activarea și cu Mn, Li, Zn, Pb, Ag, Na, K și Cs. Toți reactivii folosiți au avut grad de puritate analitic. Forma chimică a activatorilor de Sm și Ag a fost aceea de azotat, a celui de Ce de sulfat, iar a celorlalți de cloruri. Activarea a constat din amestecul soluției apoase a sării activatorului de concentrație prestabilită, cu substanța de bază. După omogenizarea suspensiei formate, probele au fost încălzite la 105°C până la uscarea completă. Apoi acestea au fost mojarate pentru realizarea unei distribuții cât mai uniforme a activatorilor în masa substanței de bază.

În vederea stabilirii concentrației optime de activare cu Mn, Sm și Ce a termofosforului MgB_4O_7 , s-au ales trei valori de concentrații: 0,05 moli %, 0,5 moli % și 5,0 moli %. Pentru restul activatorilor și în cazul celorlalți termofosfori activarea s-a făcut numai la concentrații de 0,5 moli %.

Probele au fost sinterizate în nacele din cuarț, într-un cuptor cu mufă, în atmosferă de aer, timp de 60 de minute la temperatura de 900°C. Viteza de încălzire a fost de ~ 10°C/minut. Răcirea s-a efectuat rapid, prin scoaterea probelor la temperatura camerei.

Tabelul 6 prezintă variația semnalului de RTL al tetraboratului de magneziu în funcție de concentrația de Mn, Sm și Ce. Măsurătorile au fost efectuate cu două tipuri de aparate VA-M-30 și TLR-5, rezultatele obținute reprezentând valoarea integrată a curbei de strălucire.

După cum rezultă din acest tabel concentrația de 0,5 moli % activator reprezintă concentrația optimă de activare independent de natura activatorului. De asemenea, se constată obținerea unui raport $(St)_{\text{Sm}} 0,5 \text{ moli \%} / (St)_{\text{Ce}} 0,5 \text{ moli \%}$ diferit în cazul celor două aparate (1,64 pentru VA-M-30 și 0,66 pentru

TLR-5). Aceasta se explică prin sensibilitățile spectrale diferite ale fotocatodelor celor două tuburi fotomultiplicatoare cu care sunt echipate aparatele.

Cercetarea domeniului de concentrație 0,1 – 1,0 moli % Mn în cazul termofosforului $MgB_4O_7:Mn$ a condus la concluzia că, concentrația optimă de activator este de 0,4 – 0,7 moli % așa cum rezultă din figura 13. Variația semnalului de RTL pentru acest interval de concentrații este de 2,7%, iar pentru întreg domeniul de 31%.

Tabelul 6. Variația semnalului de RTL al termofosforului MgB_4O_7 în funcție de concentrația de Mn, Sm și Ce.

Activatorul	Concentrația (moli %)	Semnalul de RTL (S_t) înregistrat cu:	
		VA-M-30 (unit.rel.)	TLR-5 (unit.rel.)
Sm	0,05	1891	2278
	0,5	3732	5132
	5,0	1664	1360
Ce	0,05	1945	6125
	0,5	2275	7782
	5,0	1082	3918
Mn	0,05	5107	7046
	0,5	9043	11632
	5,0	6869	8520

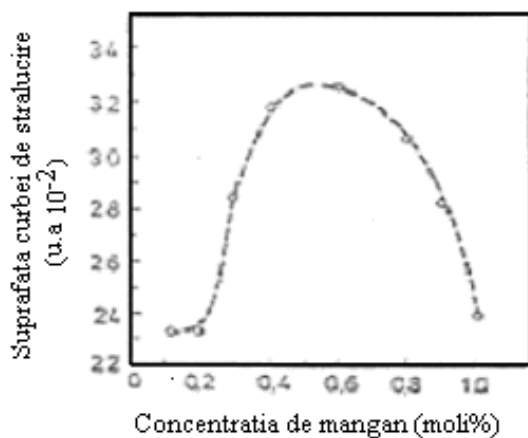


Fig. 13. Variația semnalului de RTL al termofosforului $MgB_4O_7:Mn$ în funcție de concentrația activatorului.

Pentru stabilirea temperaturii și duratei optime a tratamentului termic, probele de $\text{MnB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (0,5 moli %, Mn) au fost sinterizate la temperaturi cuprinse între 400°C și 1000°C pentru timpi variind între 0,5 ore și 5 ore. În cazul primei determinări probele au fost iradiate cu radiații γ de ^{137}Cs la doza de expunere de $2 \cdot 10^4$ R, iar pentru cea de a doua la doza de expunere de $3 \cdot 10^3$ R. Figura 14 prezintă rezultatele obținute în cazul variației temperaturii de sinterizare. Din această figură rezultă o dependență aproape lineară a semnalului de RTL de temperatura de sinterizare până la 900°C , după care semnalul scade brusc.

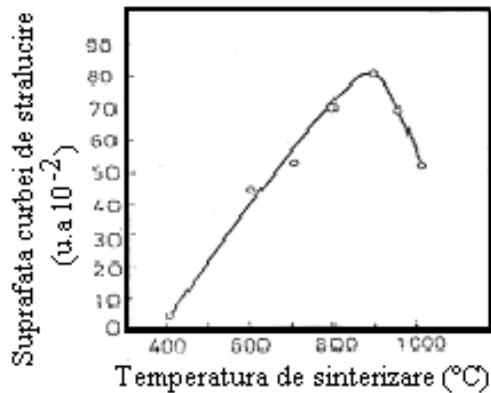


Fig. 14. Variația semnalului de RTL al termofosforului $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (0,5 moli % Mn) în funcție de temperatura de sinterizare (durata sinterizării: 1 oră)

Creșterea semnalului se datorește creșterii numărului de ioni de activator care difuzează în locul ionilor cristalului gazdă pe măsura creșterii temperaturii. Scăderea semnalului ar putea fi explicată pe baza unor modificări intervenite în structura cristalului după depășirea temperaturii de 900°C . Rezultă că temperatura de 900°C este temperatura optimă de sinterizare.

În figura 15 sunt prezentate datele referitoare la durata de sinterizare pentru temperatura optimă. Din analiza acestei figuri rezultă că difuzia ionului activator este practic completă după aproximativ 4 ore de la atingerea temperaturii de 900°C .

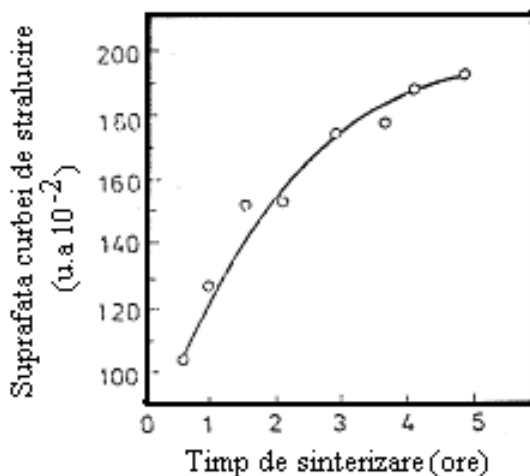


Fig. 15. Variația semnalului de RTL al termofosforului $MgB_4O_7:Mn$ (0,5 moli % Mn) în funcție de durata de sinterizare la temperatura de $900^\circ C$.

Aceste rezultate sunt în bună concordanță cu datele comunicate de Kazanskaia și colab. pentru termofosforul $(MgO \cdot nB_2O_3):Dy$ ($n = 2,25 - 2,5$), atât în ceea ce privește concentrația optimă de activare cât și în ceea ce privește temperatura și durata sinterizării.

4. Curba de strălucire

Pentru înregistrarea curbelor de variație a intensității semnalului de radiotermoluminescență în funcție de temperatură, probele de tetraborați studiate au fost iradiate cu radiații γ de ^{60}Co la doza de expunere de 10^3 R. Figurile 15 și 16 arată curbele de strălucire ale termofosforilor MeB_4O_7 ($Me = Mg, Ca, Sr, Ba$) activați cu Sm și respectiv Ce la concentrația de 0,5 moli %. Din analiza acestor curbe de strălucire rezultă că, compușii de magneziu și calciu prezintă curbe de strălucire simple, cu maxime situate la temperaturi înalte. Tetraborații de stronțiu și bariu prezintă curbe de strălucire care arată o distribuție largă a nivelelor de capturare, maximele fiind situate la temperaturi mai scăzute. Această tendință de deplasare către valori mai mici de temperatură a maximelor de strălucire prin trecerea de la

compusul ușor la cel greu al seriei de tetraborați demonstrează o superficializare a nivelelor de capturare. Un asemenea efect a fost semnalat și în cazul termofosforilor pe bază de sulfați alcalino-pământoși activați cu pământuri rare.

Tetraborații de magneziu activați cu Zn, Ag, Pb, Na, K și Cs prezintă curbe de strălucire cu un singur maxim situat la 190°C, similar cu proba neactivată (figura 17). capcanele responsabile pentru acest maxim se datoresc prin urmare unor defecte intrinseci ale cristalului, activatorul acționând indirect, prin creșterea numărului acestora.

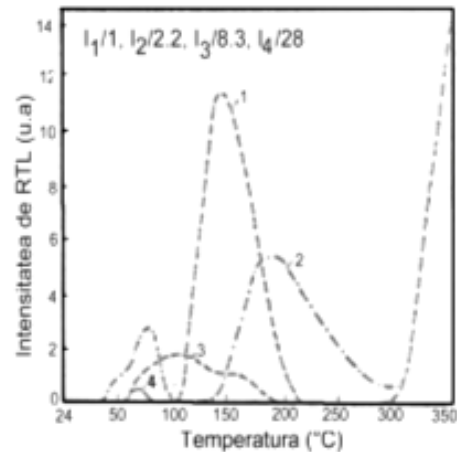


Fig. 16. Curbele de strălucire ale termofosforilor $\text{MeB}_4\text{O}_7:\text{Sm}$ (0,5 moli % Sm)(Me= Mg (1), Ca(2), Sr (3), Ba(4); $q= 5^\circ\text{C/s.}$)

Fig. 17. Curbele de strălucire ale termofosforilor $\text{MeB}_4\text{O}_7:\text{Ce}$ (0,5 moli % Ce)(Me=Mg (1), Ca(2), Sr (3), Ba(4); $q= 5^\circ\text{C/s.}$)

2007. Optimizarea măsurătorilor la doze mici

Determinarea de efecte de iradiere în alimente

În majoritatea alimentelor este prezentă o fracție de minerale, în mod normal silicați (cuart, feldspar), și materiale bioanorganice (cum ar fi calcite din coji sau exoschelete, sau hidroxiapatite din oase sau dinți). Detectarea alimentelor iradiate prin metoda termoluminescenței se bazează pe termoluminescența prezentată de mineralele izolate (silicați precum cuart, feldspar, etc) în urma expunerii alimentelor la radiații ionizante. (*Silicații* sunt cel mai larg grup de minerale, compuse din molecule ce conțin siliciu (Si) și oxigen (O₂) în diferite proporții). Tehnica măsurătorilor de termoluminescență pentru detectarea alimentelor iradiate implică doi pași: separarea mineralelor și măsurarea semnalului de termoluminescență (înainte și după iradierea cu o doză cunoscută).

i) Separarea mineralelor (silicații) din alimente se face relativ ușor folosind proprietăți tipice ale mineralelor precum densitate, rezistența chimică sau proprietăți magnetice. Mineralele (silicații) sunt izolate din produsele alimentare îndeosebi printr-o separare după densitate. Mineralele (silicații) separate trebuie să nu conțină material organic. Procedura de separare a mineralelor începe de obicei cu o prima etapă de preconcentrare a mineralelor (recomandat pentru majoritatea probelor). După cum îi spune și numele în acest pas are loc un proces de desprindere a mineralelor aderente și creșterea concentrației lor într-o soluție apoasă. Aceasta este urmată de etapa de separare prin densitate. Procedura implică folosirea de lichide de 2.62 și 2.58 g/cm³ și anume soluții de săruri anorganice grele de politungstat de sodiu. Pentru a nu afecta negativ semnalul termoluminescent, mineralele izolate trebuie să fie cât mai libere posibil de constituenți organici. Dizolvarea carbonatilor aderenti la mineralele silicice se face prin spalare cu acid clorhidric urmată de neutralizarea acestuia cu hidroxid de amoniu și spalare.

Probele studiate in aceasta faza au fost boia de ardei si cartofi pentru care preconcentrarea mineralelor si separarea prin densitate a mineralelor din materia organica s-a efectuat conform standardului.

Etapa de preconcentrare a mineralelor

In cazul *probei de boia de ardei* pentru preconcentrarea mineralelor s-au folosit 10 g de boia de ardei. Peste aceasta cantitate de boia de ardei se adauga apa (50 ml pana la 100 ml) si se introduce paharul intr-o baie de ultrasonare (Ultramet II) aproximativ 5 minute in vederea pierderii mineralelor aderente. Dupa ultrasonare proba este cernuta (in portii) printr-o sita de nailon de 100 μ m intr-un pahar de chimie mare (500 ml) spalandu-se mineralele cu apa de fiecare data folosind un jet puternic dintr-o sticla de spalat. Constituentii retinuti prin sita se arunca. Pentru fiecare proba se foloseste o sita noua. Dupa cernerea si spalarea mineralelor se lasa in jur de 5 minute permitandu-le astfel sa sedimenteze. Se decanteaza cea mai mare parte a apei din pahar impreuna cu cat mai mult material organic, lasand mineralele in numai cativa mililitri de apa. Daca raman inca cantitati relativ mari de material organic, se adauga apa (1cm pana la 2 cm), se agita din nou si se asteapta 5s pana la 10 s sa se aseze mineralele si se decanteaza. Procedul se repeta pana cand cantitati mici de materie organica raman impreuna cu mineralele. Fractia de minerale se transfera intr-un tub al unei centrifuge (Janetzki T24). Mineralele impreuna cu apa sunt centrifugate 1 min la 1000g. Se lasa apoi sa sedimenteze (5 min) si se decanteaza apa lasand fractia de minerale in urma.

Etapa de separare prin densitate a mineralelor din material organic

Dupa etapa preconcentrarii are loc etapa de separare prin densitate a mineralelor din materialul organic. Pentru aceasta se adauga 5 ml solutie de politungstat de sodiu la fractia de minerale din tubul centrifugii. Se centrifugheaza 2 min la 1000g. Mineralele (silicatii) (densitatea 2.5 g/ml pana la 2.7 g/ml) sedimenteaza in timp ce componentele organice plutesc. Solutia de politungstat cu apa este indepartata cu grija pentru a putea indeparta in continuare materia organica. Stratul de apa si material organic este indepartat prin aspirare in vid lasand mineralele in stratul de politungstat de jos. Se curata tubul centrifugii cu o

tesatura mica uneda. Daca nu este indepartata toata materia organica se adauga iar 5 ml solutie de politungstat de sodium si se repeta procedeul. Mineralele se spala apoi de doua ori pentru indepartarea reziduurilor de politungstat prin umplerea tubului centrifugii cu apa, permitand mineralelor sa sedimenteze si indepartand apoi apa. Pentru dizolvarea carbonatilor aderenti la minerale se adauga 1ml pana la 2 ml de acid clorhidric $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$, se agita si se lasa 10 min. Acidul se neutralizeaza folosind o solutie de hidroxid de amoniu. Se spala apoi reziduurile minerale de doua ori cu apa. Pentru eliminarea apei reziduale se adauga aproximativ 3 ml acetona si se agita. Daca acetona devine tulbure se muta si se adauga acetona proaspata. In cazul in care probelor de cartofi se procedeaza astfel: 2-3 cartofi se pun intr-un pahar de chimie si se acopera cu apa. Se introduce apoi paharul in baia de ultrasonare aproximativ 5 min pentru pierderea mineralelor aderente. Urmeaza apoi etapa preconcentrarii mineralelor si cea de separare prin densitate a mineralelor in care se procedeaza ca si in cazul probelor de boia de ardei.

In vederea efectuarii masuratorilor de TL mineralele extrase din ambele probe se fixeaza pe discuri de inox. Acestea au fost curatate cu grija prin spalare in apa, agitare in cuva de ultrasonare, doua sau trei spalari in acetona, uscare intr-un cuptor de laborator (50C) si se depoziteaza in conditii fara praf. Mineralele izolate in acetona sunt transferate cu ajutorul unei pipete Pasteur pe discurile de inox. Dupa absorbirea suspensiei de minerale in pipeta, mineralele vor sedimenta imediat la iesirea din pipeta si pot fi transferate usor sub forma de picatura pe disc. Acetona se va evapora in timp mineralele raman fixate pe disc.

ii) Efectuarea masuratorilor de termoluminescenta

Masuratorile de termoluminescenta au fost efectuate cu ajutorul unui lant experimental în domeniul 25-450⁰C cu o rată de încălzire de 6 grade/sec (prezentat in urmatoarea sectiune). Pentru a limita cat mai mult posibil detectia radiatiei infrarosii in domeniul peste aprox. 900nm datorata emisiei plitei incalzite (la peste 400C), fotomultiplicatorul a fost ales cu sensibilitate in domeniul UV-VIS (300-650nm) iar in fata acestuia a fost inserat un filtru „trece-banda” tip Schott cu

transmisia optica in domeniul 380-450nm. Iradierea probelor a fost efectuata la temperatura camerei folosind o sursa gamma calibrata Co^{60} .

In urma separarii mineralelor este înregistrată o primă curba de termoluminescenta. Deoarece diferite cantități și/sau tipuri de minerale (cuarț, feldspar etc.), după iradiere, dau intensități integrale de termoluminescență foarte variabile, este necesară normalizarea răspunsului prin măsurarea termoluminescentei pe aceleeași proba după ce aceasta a fost expusă în prealabil la o doză fixată (de obicei 1 kGy). In cazul probelor iradiate semnalul de termoluminescenta este mai mare decât la probele neiradiate, *raportul semnalelor de termoluminescenta* astfel obținut este folosit pentru a indica tratamentul cu radiații ionizante al alimentului. Intervalul de temperatură recomandat pentru evaluarea raportului strălucirilor termoluminescente se situează în domeniul de temperatură 150-250°C. Rapoartele semnalelor de termoluminescenta ale probelor iradiate sunt tipic mai mari de 0,1 în timp ce acelea ale probelor neiradiate sunt de obicei mai mici de 0,1 (vezi Tabelul 4)

În plus față de raportul semnalelor de termoluminescenta, *forma curbei de termoluminescenta* oferă o evidență adițională pentru identificarea alimentelor iradiate și interpretarea ei este necesară pentru a decide dacă o probă a fost iradiată sau nu. În mod normal, curbele de termoluminescenta ale produselor alimentare iradiate prezintă un maxim între 150 și 250°C, în timp ce radioactivitatea naturală generează semnale termoluminescente semnificative la peste 300°C.

S-au separat mineralele din alimentele studiate si se inregistreaza o primă curba de termoluminescenta iar apoi aceleasi minerale (depuse pe tavita) au fost iradiate la o doza de 1kGy si masurate din nou. Dupa cum se vede din figura 18, in cazul probelor iradiate semnalul de termoluminescenta este mai mare decât la probele neiradiate, *raportul semnalelor de termoluminescenta* astfel obținut fiind relevant pentru a indica tratamentul cu radiații ionizante al alimentului. Intervalul de temperatură ales pentru evaluarea raportului semnalului de termoluminescente s-a situat în domeniul de temperatură 150-250°C. Dupa cum se vede si in tabelul 7 in cazul probei de cartof raportul semnalelor de

termoluminescenta dintre proba radiata si cea neiradiat este de 54, deci mult mai mare decat 0,1 ceea ce arata clar proba a fost iradiata. Acelasi lucru se poate spune cu ceritudine si in cazul probei de boia (no.1) unde valoarea raportului este 14 si in cazul probei no.3 unde valoarea raportului este 7. Pe de alta parte dupa cum in plus față de raportul semnalelor de termoluminescenta, *forma curbei de termoluminescenta* oferă o evidență adițională pentru identificarea alimentelor iradiate deoarece in mod normal, curbele de termoluminescenta ale produselor alimentare iradiate prezintă un maxim între 150 și 250°C, în timp ce radioactivitatea naturală generează semnale termoluminescente semnificative la peste 300°C. In acest caz formele diferite ale curbelor de termoluminescenta arata in mod evident ca proba nu a fost iradiata in prelabil ci doar ulterior.

Tabel 7. Rezultatele masuratorilor TL efectuate pe setul A de probe. Mineralele au fost mai intai extrase din probe (cartofi si boia) si apoi masurate (in cazul probelor neiradiate). Dupa aceea aceleasi tavite cu mineralele au fost iradiate cu 1kGy si din nou masurate.

Proba (iradiata / neiradiata)	Amplificare (V/A)	Nume Fisier	Suprafata (unit. Arb) (200-250°C)	Raport suprafete
Cartof neiradiat	10 ⁸	Proba2.dat	4.8 x 10 ³	54
Cartof neiradiat	10 ⁸	Cartof2.dat	258 x 10 ³	
Boia neiradiata (proba 1)	10 ⁸	Boia1.dat	0.47 x 10 ³	14
Boia iradiata (proba 1)	10 ⁸	Boia1ir.dat	6.7 x 10 ³	
Boia neiradiata (proba 3)	10 ⁸	Boia3.dat	0.75 x 10 ³	7
Boia iradiata (proba 3)	10 ⁸	Boia3ir.dat	5.0 x 10 ³	

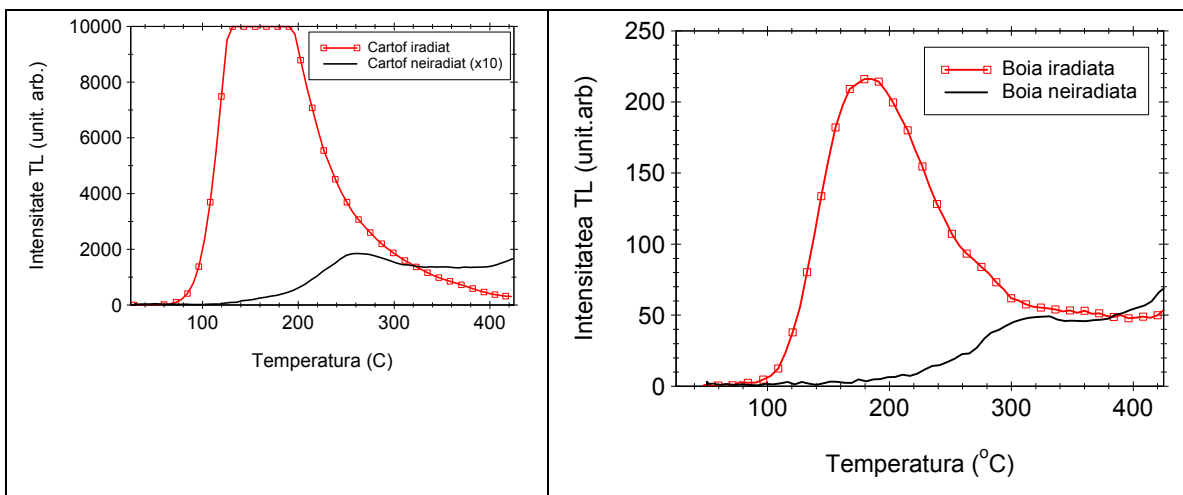


Fig. 18. Curbele de termoluminescenta inregistrate pe o proba de cartof (proba A) neiradiata si iradiata cu 1kGy (stanga) si pe o proba de boia (proba A no.1) neiradiata si iradiata cu 1kGy (dreapta). De notat diferenta de scala fata de prima proba.

2008. Elaborarea specificației tehnice. Omologare

In această etapă s-a redactat specificația tehnică în limba engleză, s+a redactat săpecificație de dezvoltare și s-a omologat produsul realizat.

TECHNICAL MANUAL

RTL Dosimetry

Areas of application

Thermoluminescence is a proper method for the characterization of structural modifications induced by the energy transfer from environment onto materials. It is successfully applied for the depiction of defect distribution in the irradiated materials.

Applicative directions of RTL dosimetry (science of life, architecture, archaeology, mineralogy) at low intensity due to the light modification of irradiated material or to the small amounts of sensitive components require a high accurate system (electronic device and detection sensor). Civil and military applications can be envisaged: characterization of materials, control of food contaminates or sterilized by high energy irradiation, radiobiological treatment of cancer, detection of low level of contamination or the presence of forbidden traffic of radioactive materials, identification of certain compounds, especially pollutants and many other practical applications, which are possible due to the large availability of radiation thermoluminescence.

The radiation processing, which contributes in a large extend to the human progress presents a considerable hazard, if proper control is not applied. The permanent monitoring on environment and population, the continuous control on irradiation areas, the supervision of contamination level and the evaluation of irradiation doses are the main requirements for the maintain a clean and safety earth. In the same time, the necessity of the widening of scientific horizon requires accurate methods for the evaluation of material modifications. On the civil areas, the priority of daily assurance regarding the level of irradiation for the areas surrounding nuclear units, the natural contamination brought by climate factors, the unforeseen crisis related to nuclear accidents or the traffic with radioactive materials imposes the development of a proper methodology for radiometric investigations. The military sphere of activities concerns the equipping the stuff with very sensitive detection system either during peacetime, or during military conflicts.

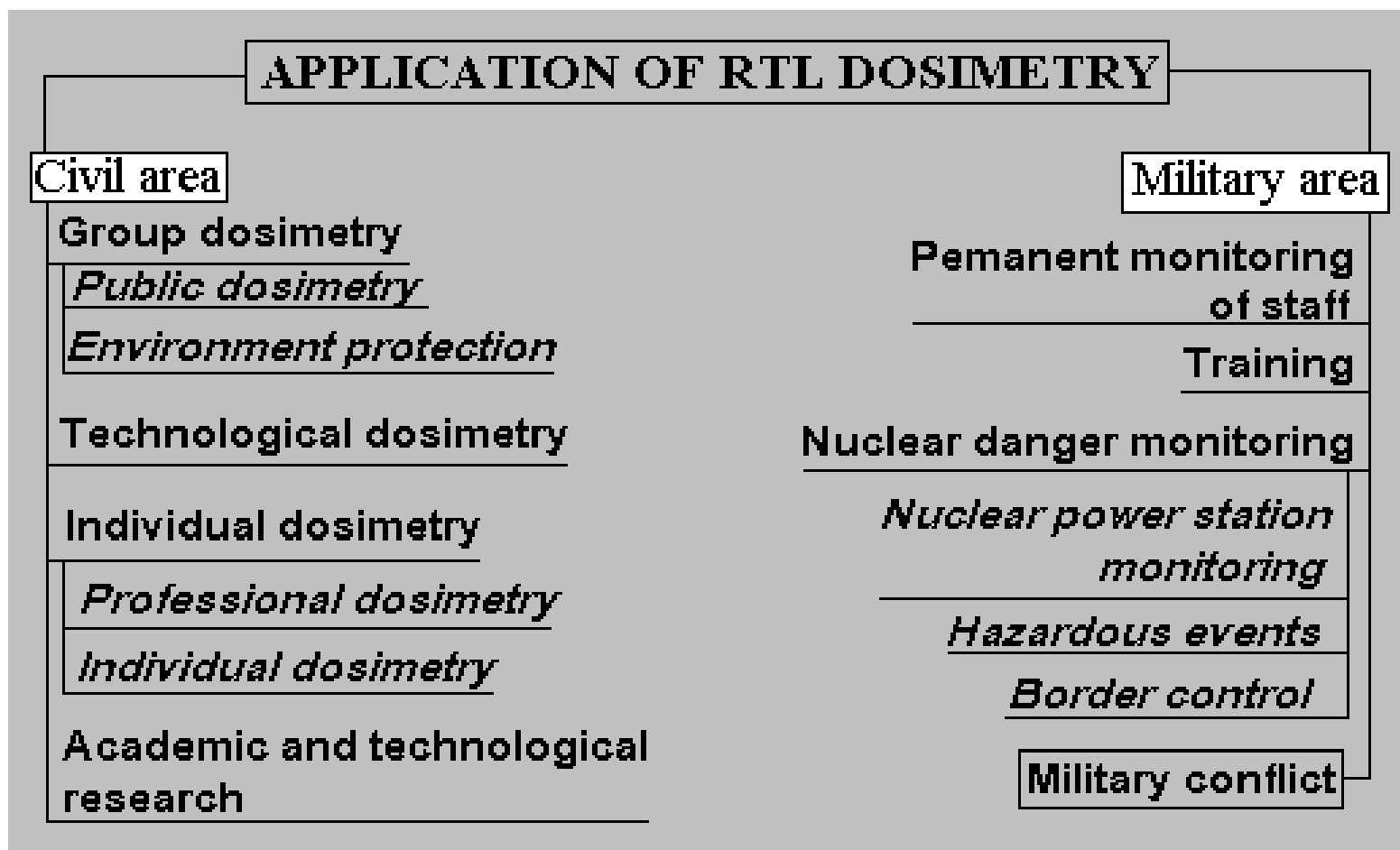


Figure 1. The application areas

Technical characteristics

The detector is thermophosphor, which is a solid material. The main technical features:

- a fundamental condition for a proper radiation thermophosphor is the linear dependency of emission intensity on exposure time simultaneously with the independence of RTL signal on dose rate. These features are noticed for natural or doped calcium fluoride. The thermophosphor that was selected for this project, CaF₂:Mn meets these conditions for the low dose range;

- Over the low dose range, the independence of RTL signal on dose rate. The thermophosphors natural CaF₂ and CaF₂:Mn presents a linear answer for RTL intensity up to 10⁴-10⁵ R and an independent functionality up to 10⁹ Gy/s. These characteristics are necessary for an excellent dosimeter destined to the measurement of very low doses;

- RTL dosimeter some basic conditions must be satisfied. The radioluminescence detector has to consist of compound with the following characteristics: **(a)** high concentration of trapping level for scavenging electrons and holes that confer a high accuracy of measurement, **(b)** high luminescence yield for the thermally stimulated recombination (high sensitivity), **(c)** long-term retention of trapped charges at normal temperature (deep trapping levels) to avoid the losing of the information gained during irradiation, especially for low dose range, **(d)** good resolution of trapping levels (glow curve with well resolute maxima), **(e)** high stability of traps, of activator and of host lattice to the action of high energy radiation, **(f)** compatibility between the thermoluminescence emission spectrum and the spectral sensitivity of photomultiplier that gives a maximum efficiency of photon counting;

- The dose range on which the detector operates is 10⁻³ to 100 Gy with satisfactory precision (± 10%);

- Temperature range: room temperature – 240⁰C

- The irradiated sample (thermophosphor) is placed in an oven, which is provided with a window for sample penetration;
- On the front side a switcher for on/off operation is placed;
- The measuring cycle runs 50 s;
- The preparing period for the optimal determination is 5 minutes;
- The tension supply is 220V, 50Hz;
- The current supply is done through electrical connector, which is detachable from the electronic unit;
- The electronic unit is linked to a PC for the collection of experimental data, number of pulses/time unit;
- The start of measurement is done using program, which scans the whole temperature range;
- The conversion of dose values is possible by calibration;
- The automatic acquisition of data is ensured by a specific program, which allows the conversion of digital information into a representative graph (glow curve, figure 2);

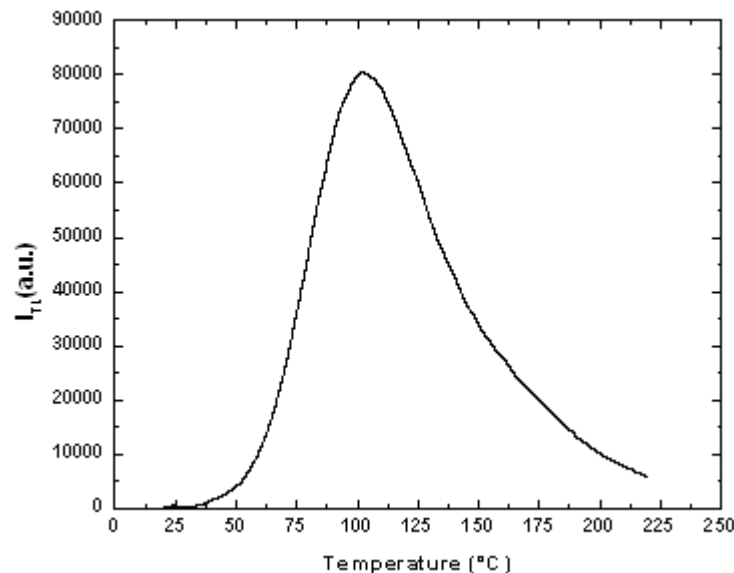
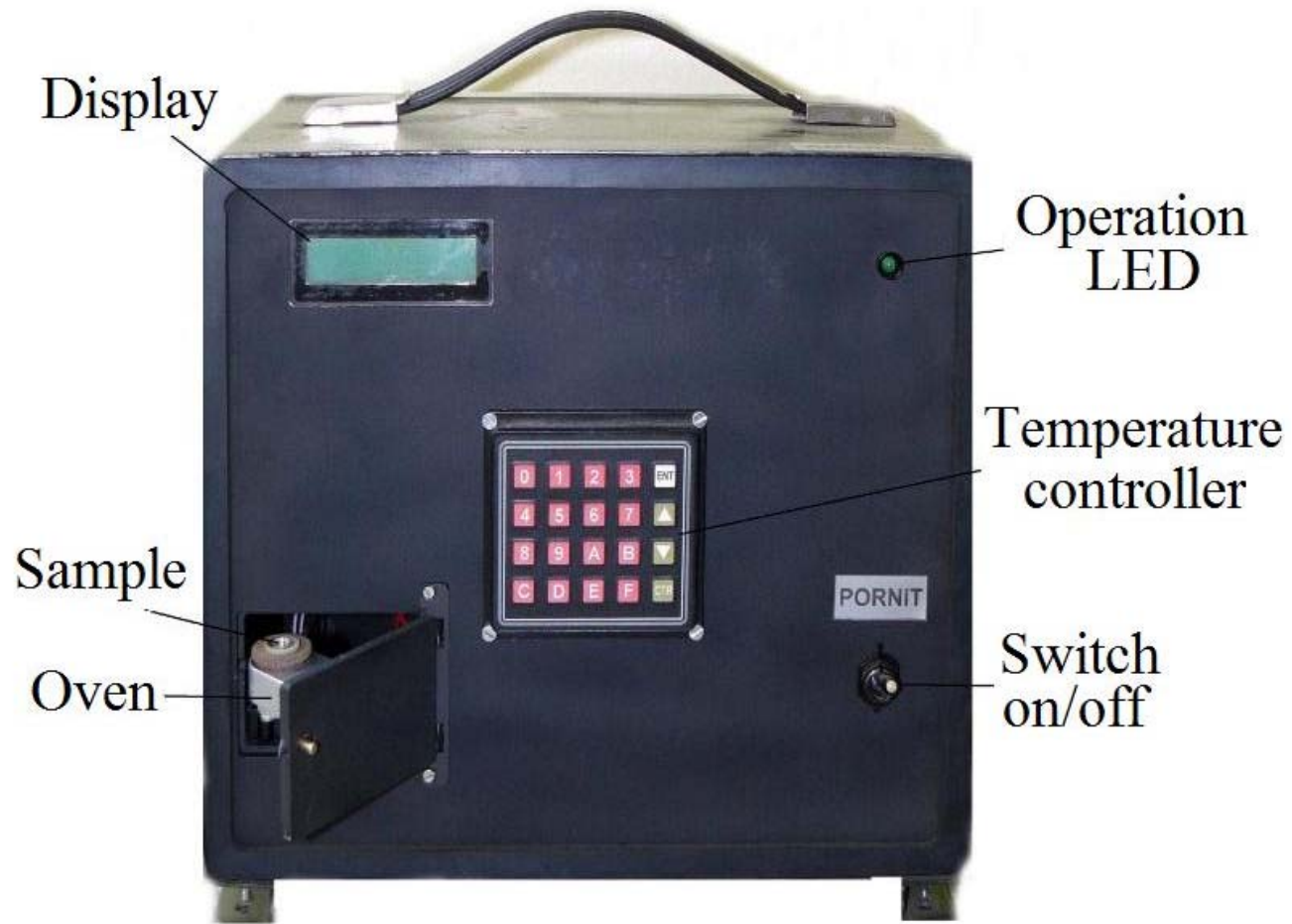


Figure 2. Glow curve recorded for RTL measurement



Front view of electronic device

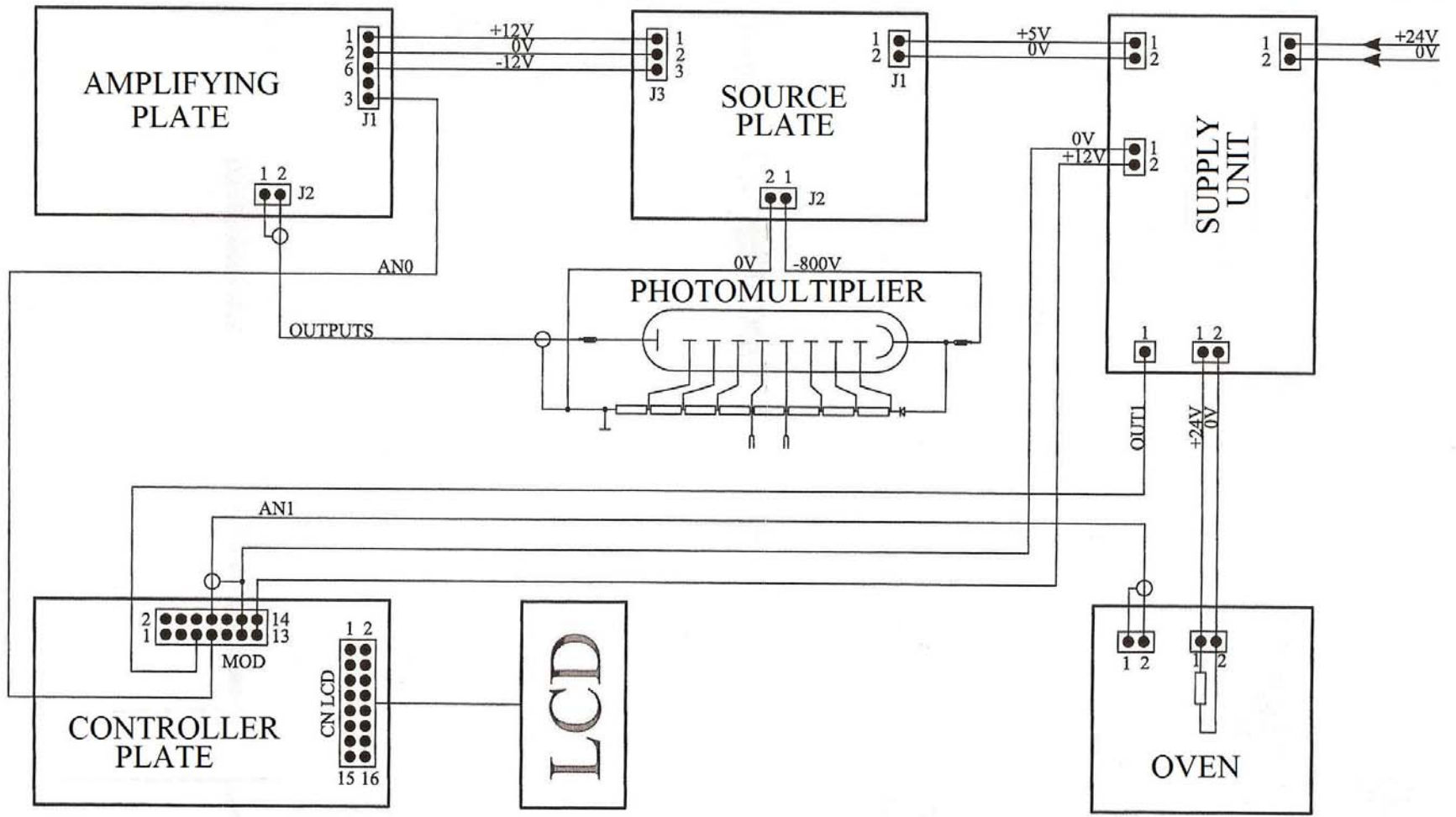


Figure 4. Flow sheet of electronic device

The functional principle of this device is based on the collection of emitted photons by a photomultiplier.

The essential features for any compound to be used as RTL substrate are: **(a)** high concentration of traps, which permit the efficient scavenge of charge carriers, emitting an intense light; **(b)** long-term storage of charge carriers for ensuring the minimal diminishing of dosimetric information. This characteristic is directly related to the gap depth; the deepest gaps will retain the modifications for a long time; **(c)** high stability of traps, which indicates the inability of ionizing radiation to fill traps or to create new ones; **(d)** overlapping of RTL maxima with the high sensibility range of photomultiplier for obtaining an optimal counting yield; **(e)** stability to light and humidity, which provides unaltered signals; **(f)** lack of false signals, for example: chemiluminescence or triboluminescence. These characteristics are gathered in $\text{MgF}_2\text{:Mn}$, which was used as thermophosphor

The RTL detection system is suitable for accurate measuring of low irradiation dose received by processed materials during the investigation on profound modification by accelerated testing. The irradiation can be also provided by accidental or professional exposure, the medical treatment with nuclear sources, the leakage of radioactive isotopes or the presence of unauthorised radioactive sources, the ambient contamination by various reasons, the contamination of ocean water or the surroundings of landfill disposal by radioactive wastes.

This device may be used for systematic evaluation of functional characteristics of thermophosphors, which allows emphasising the possibility of the preparation of new materials accompanied by the design and construction of new equipment that is capable to detect low intensity signals.

The dosimetric material can be used many times after the deletion of previous information by heating at a temperature higher than the last emission maximum (dosimetric peak).

The dosimetric material may be placed outside for measuring the natural or accidental dose. Due to this reason, it must be insensible to the climate modifications. This feature characterizes our teflon-embedded $\text{MgF}_2\text{:Mn}$.

The additional PC unit allows storing the information of a long time and it facilitates the comparison between various measurements under different conditions.

IV. Diseminarea rezultatelor

1. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, R. Setnescu și C. Oros
RTL investigation on the radiochemical oxidation of polyolefins
Macromol. Symp., **242**, 87 (2006)
2. S. Jipa, T. Zaharescu, R. Setnescu, W. Kappel, C. Oros și L. M. Gorghiu
RTL study of structural modifications in irradiated PTFE
Nuclear Instruments and Methods, **B265**, 305 (2007).
3. . M. Secu, S. Jipa, C. E. Secu, T. Zaharescu, R. Georgescu, L. M. Cutubinis
Processes involved into high-temperature thermoluminescence of Mn^{2+} -
doped MgF_2 phosphor
Physica Status Solidi, **B 243**, 4 (2007)
4. M. Secu, C. E. Secu, S. Jipa, T. Zaharescu, L. M. Cutubinis
High temperature thermoluminescence of Mn^{2+} - doped MgF_2 phosphor for
personal dosimetry
Radiation Measurements, in press, (2008).
5. S. Jipa, W. Kappel, T. Zaharescu, D. Ilie, S. Ilie, R. Setnescu
Radiation thermoluminescence investigation on structural modification of
polymers
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **9**, 1627-1630 (2007).
6. . S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, L. M. Gorghiu, C. Dumitrescu
Activation energy from thermoluminescence of $K_2B_4O_7$ doped with Cu and
Ag
Revista de Chimie, **58**, 300-303 (2008)
7. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, L. M. Gorghiu, C. Dumitrescu

Effect of Dy³⁺ on the thermoluminescence emission of potassium tetraborate

Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **in press** (2008).

8. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, M. Secu, C. E. Secu, M. Lungulescu, A. Mantsch,
Thermoluminescence of ZnF₂:Mn
Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, **10**, 554 (2008)

Participări la conferințe

1. Conferința internațională POLYCHAR 14, Nara (Japonia), 16-22 aprilie 2006

S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, R. Setnescu, C. Oros, “RTL investigation on the radiochemical oxidation of polyolefins” (P20-23)

2. Conferința internațională ROCAM (București), 12-13 sept 2006

S. Jipa, W. Kappel, T. Zaharescu, D. Ilie, S. Ilie, R. Setnescu, “Radiation thermoluminescence investigation on structural modifications of polymers” (P 169)

3. Conferința internațională SSD 15, Delft (Olanda), 7-13 iulie 2007

M. Secu, C. E. Secu, S. Jipa, T. Zaharescu, L. M. Cutubinis, High temperature thermoluminescence of Mn²⁺ - doped MgF₂ phosphor for personal dosimetry (P2-23)