

# Evaluarea preciziei determinărilor de doze absorbite mici prin dozimetrie chimică

GEORGIANA MADALINA NEDELCU<sup>1</sup>, TRAIAN ZAHARESCU<sup>2\*</sup>, CORNELIU PODINA<sup>1</sup>, ION MIHALCEA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universitatea din Bucureşti, Facultatea de Chimie, Bd. Regina Elisabeta, Nr. 4 - 12, 030018, Bucureşti, Romania

<sup>2</sup> INCDE, ICPE - CA, 313 Splaiul Unirii, 030138, Bucureşti, Romania

*A study on chemical dosimetry with the purpose of the elaboration of high precision method for low absorbed dose determination in the case of <sup>137</sup>Cs gamma irradiation is presented. A dosimetric solution of ferrous sulfate was used and the dependence of Fe<sup>3+</sup> ions concentration on the time irradiation was assessed by spectrophotometric method at 303 nm. From the slope of obtained straight line the dose rate was calculated. On this base the absorbed dose was estimated for each irradiation time. In order to evaluate the precision of dosimetric measurements the series of 12 dosimetric solutions were irradiated on the same conditions.*

*Keywords: chemical dosimetry, absorbed dose, homogeneous experimental date*

În studiul transformărilor chimice produse de radiațiile ionizante, principalul parametru de evaluare cantitativă a acestor transformări este doza absorbită de sistem al cărei sens este energia transferată de radiație elementului de volum raportată la masa de substanță existentă în acel element de volum. Determinarea experimentală a dozei absorbite cu o precizie satisfăcătoare, constituie unul din principalii factori de care depinde rezultatul cercetărilor în domeniul acțiunii radiațiilor ionizante, al efectelor pe care acestea le produc la interacția lor cu substanța, mai ales cu materia vie. Ansamblul metodelor prin care se pot măsura experimental sau se pot calcula teoretic dozele absorbite, reprezintă dozimetria radiațiilor ionizante. În prezent se cunosc o multitudine de metode, atât fizice cât și chimice, prin care se pot măsura experimental dozele absorbite [1-4].

Majoritatea acestora sunt metode relative prin care se măsoară mărimi proporționale cu dozele absorbite. Se cunosc și metode absolute, cum sunt cele calorimetrice [5-7]. Aceste metode au o sensibilitate relativ mică, fiind utilizate practic numai la valori relativ ridicate ale dozelor absorbite, de ordinul zecilor de gray sau mai mari.

Dozimetria chimică poate fi considerată ca o metodă semiabsolută în sensul că aplicarea ei în practică necesită cunoașterea valorii exacte a *randamentului radiochimic*,  $G$  și a mecanismului procesului de radioliză ce are loc în sistemul supus iradierii. Sensibilitatea metodelor chimice este însă substanțial mai mare decât cea a metodelor calorimetrice, permițând măsurarea unor doze absorbite mici, de ordinul zecimilor sau chiar sutimilor de gray, în anumite cazuri.

Având în vedere că dozimetria chimică este folosită în multe cazuri pentru etalonarea altor sisteme dozimetrice și se bazează pe metode relative de măsurare a dozelor absorbite, ea prezintă o importanță deosebită din punct de vedere al preciziei cu care se măsoară doza în cazul fiecărui tip de sistem dozimetric chimic și a factorilor care influențează această precizie.

În această lucrare ne-am propus ca, folosind statistica matematică, să se evalueze precizia cu care se poate măsura doza absorbită în cazul iradierii unui sistem dozimetric pe bază de sulfat feros, cu o sursă de radiații  $\gamma$  emise de radionuclidul <sup>137</sup>Cs.

## Partea experimentală

Pentru iradiere s-a folosit o sursă de <sup>137</sup>Cs de tip GAMMATOR M - 38 - 2 (USA) care poate furniza o doză debit de până la 0,4 kGy/h, energia radiației  $\gamma$  a radionuclidului <sup>137</sup>Cs fiind de 0,66 MeV.

Pentru prepararea soluției dozimetrice s-au cântărit la balanța analitică 0,2g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O și 0,027 g NaCl și s-au introdus într-un balon cotat de 500 mL. Apoi s-au adăugat aproximativ 400 mL apă tridistilată. După dizolvarea completă a celor două săruri s-au introdus 11 mL de acid sulfuric concentrat ( $\rho=1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) și apoi s-a adus la semn cu apă tridistilată. Atât FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, NaCl, cât și acidul sulfuric au fost de puritate analitică (MERCK).

Toate iradierele au fost făcute în celule de sticlă cu diametrul de 1cm sau 1,4 cm, fără dop, adică în prezența aerului. Volumul soluției din fiecare probă iradiată a fost de 5 mL, volumul soluției a fost de aproximativ 3,44 cm<sup>3</sup>. Timpii de iradiere au fost astfel aleși încât absorbanța soluției iradiate să nu fie mai mare de 1,5 - 1,6, pentru care se respectă liniaritatea dependenței absorbanței de concentrația ionilor Fe<sup>3+</sup> la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție a acestora.

Absorbanța soluțiilor a fost măsurată direct prin înregistrarea spectrelor de absorbție cu un spectrometru UNICAM - HELIOS - d (Anglia) cu achiziția automată a datelor.

Într-o primă serie de determinări s-a urmărit variația absorbanței cu timpul de iradiere, pentru un număr de 5 celule de iradiere cu diametrul de 1,4 cm și 12 celule cu diametrul de 1 cm. Într-o a doua serie de determinări au fost iradiate câte 12 probe de soluție dozimetrică la trei timpii de iradiere și anume 15, 30 și 60 de minute. Absorbanța la lungimea de undă de 303 nm pentru fiecare probă a fost măsurată folosind soluția neiradiată atât ca lichid de referință cât și pentru linia de zero (linia de bază) a spectrofotometrului.

## Rezultate și discuții

Calculul dozelor absorbite,  $D$ , în gray, s-a făcut folosind relația [8]:

$$D = \frac{(A - A_0) \cdot N_A}{(\epsilon_{\text{Fe}^{3+}} - \epsilon_{\text{Fe}^{2+}}) \cdot G_{\text{Fe}^{3+}} \cdot f \rho \cdot \ell} \text{ Gy} \quad (1)$$

în care:

$N_A$  - constanta lui Avogadro,  $6,023 \cdot 10^{23} \text{ molec}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;

\* Tel.: 0726636222

A - absorbanta soluției iradiate;  
 $A_0$  - absorbanta soluției neiradiate;  
 $\epsilon_{Fe^{3+}}$  - coeficientul molar de absorbție al ionilor de  $Fe^{3+}$ , în  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție (303 nm);  
 $\epsilon_{Fe^{2+}}$  - coeficientul molar de absorbție al ionilor de  $Fe^{2+}$ , în  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , la aceeași lungime de undă (303 nm);  
 $\rho$  - densitatea soluției dozimetrice supuse iradierii, 1,024  $g \cdot cm^{-3}$ ;  
 $l$  - grosimea stratului absorbant ( grosimea cuvei ), 1 cm;  
 $G_{Fe^{3+}}$  - randamentul radiochimic al formării ionilor  $Fe^{3+}$  din  $Fe^{2+}$  sub acțiunea radiațiilor, adică 15,6 ioni  $Fe^{3+}/100$  eV.

$f$  - factorul de conversie eV/Gy (  $6,24 \cdot 10^{15}$  )

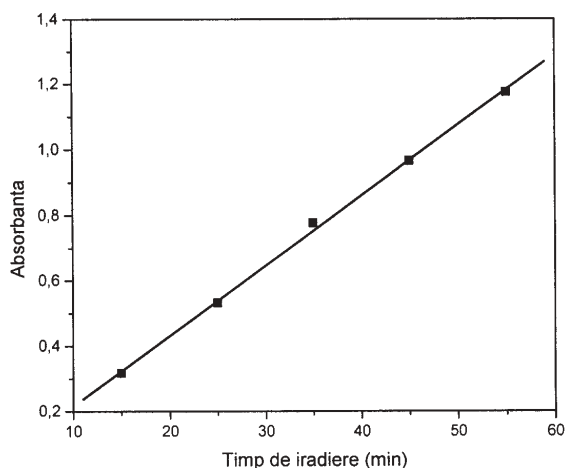
Substituind valorile numerice ale mărimilor respective relația (1), devine:

$$D = 2,75 \cdot 10^6 (A - A_0) Gy \quad (2)$$

Având în vedere că, atât pentru linia de zero a spectrofotometrului, cât și ca lichid de referință s-a folosit soluția neiradiată, valoarea numerică a absorbției  $A_0$  este nulă, diferența  $A - A_0$  din relațiile (1) și (2) este reală iar A coincide chiar cu valoarea absorbției,  $A_0$ , a soluției iradiate respective. Rezultă că în toate experiențele efectuate, calculul dozei absorbite se face direct din absorbanta soluției iradiate citită la spectrofotometru la lungimea de undă corespunzătoare maximului de absorbție a ionilor  $Fe^{3+}$ , adică la 303 nm:

$$D = 2,75 \cdot 10^6 \cdot A, Gy \quad (3)$$

În figurile 1 și 2 sunt prezentate dependențele absorbției soluțiilor iradiate în fiole cu diametrul de 1,4 cm, respectiv, 1,0 cm, de timpul de iradiere. Din aceste reprezentări și datele regresii liniare corespunzătoare, rezultă clar că absorbanta este o funcție liniară de timpul de iradiere; reprezentarea acesteia este o dreaptă ce trece practic prin originea coordonatelor, coeficientul de corelare, R, este mai mare de 0,999 în ambele cazuri.



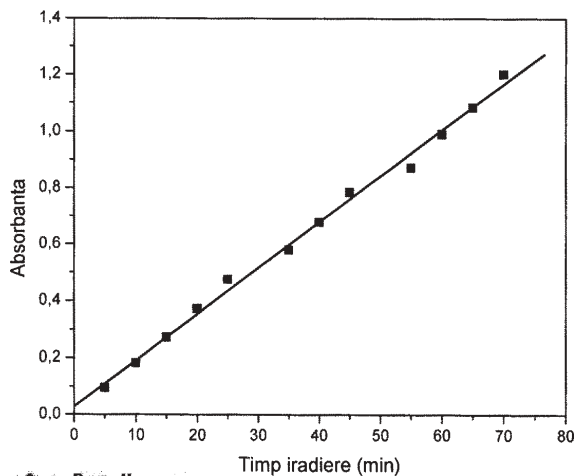
$Y = A + B * X$

Parametru	Valoare	Eroare
A	0,0012	0,01805
B	0,02148	4,78052E-4

---

R	SD	N	P
0,99926	0,01512	5	<0,0001

Fig. 1. Dependenta absorbantii solutiei de timpul de iradiere in fiole cu diametrul de 1,4 cm.



$Y = A + B * X$

Parametru	Valoare	Eroare
A	0,02052	0,01554
B	0,01627	3,63031E-4

---

R	SD	N	P
0,99752	0,02686	12	<0,0001

Fig. 2. Dependenta absorbantii solutiei de timpul de iradiere in fiole cu diametrul de 1,0 cm.

Din valorile parametrilor regresii liniare rezultă că valorile probabilității P', ca R să fie zero, adică ale probabilității ca dependența să nu fie liniară, sunt mai mici de 0,0001 iar deviația standard este foarte mică, în special pentru cazul când s-au efectuat 12 determinări. Din valoarea probabilității P' se poate evalua nivelul de confidență,  $P = 1 - P'$ , care este de peste 99,99 %.

Tabelul 1

VALORILE DOZELOR ABSORBITE ÎNTR-UN ÎR DE 12 MĂSURĂTORI EFECTUATE ÎN CONDIȚII IDENTICE, ÎN ORDINEA EFECTUĂRII MĂSURĂTORILOR ȘI APOI ARANJATE ÎN ORDINE CRESCĂTOARE

Număr Probă	Doza absorbită $X_i$ (Gy)	$X_i - \bar{X}$	$(X_i - \bar{X})^2$
1	80,30	- 3,33	11,09
2	82,23	- 1,40	1,96
3	83,33	- 0,30	0,09
4	82,78	- 0,85	0,72
5	83,05	- 0,58	0,34
6	82,78	- 0,85	0,72
7	82,78	- 0,85	0,72
8	83,60	- 0,03	0,00
9	84,70	+ 1,07	1,14
10	86,08	+ 2,45	6,00
11	85,53	+ 1,90	3,61
12	86,35	+ 2,72	7,40

Din relația (3) se poate obține ușor valoarea debitului dozei, adică a dozei absorbite în unitatea de timp:

$$D_{deb} = \frac{D}{t} \text{ sau } D = D_{deb} \cdot t \quad (4)$$

care introdus în relația (3) conduc la:

**Tabelul 2**  
VALORILE VARIABILEI  $Z_{n(P)}$  PENTRU  $P = 0,95$  și  $10 \leq n \leq 15$

P=0,95	n	10	11	12	13	14	15
	$Z_{n(P)}$	2,294	2,343	2,387	2,426	2,461	2,493

**Tabelul 3**  
VALORILE PROBABILITĂȚII P PENTRU CÂTEVA VALORI ALE LUI k

k	0,50	0,67	1,00	1,96	2,00	2,58	3,00
P	0,383 (38,3%)	0,500 (50%)	0,683 (68,3%)	0,950 (95,0%)	0,954 (95,4%)	0,990 (99%)	0,997 (99,7%)

$$D_{deb} \cdot t = 2,75 \cdot 10^2 \cdot A \text{ sau } A = \frac{D_{deb}}{2,75 \cdot 10^2} \cdot t \quad (5)$$

A<sup>o</sup> cum rezultă din figura 2, panta dreptei este valoarea parametrului B al regresiei liniare și este egală cu 0,02019. Deci:

$$D_{deb} = 2,75 \cdot 10^2 \cdot 0,02019 = 5,55 \text{ Gy} \cdot \text{min}^{-1} = 9,25 \cdot 10^{-2} \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1} \quad (6)$$

A doua serie de determinări a avut ca obiectiv evaluarea prin metode statistice a preciziei determinărilor de doze absorbite. Rezultatele obținute într-o serie de 12 măsurători de doze absorbite în același interval de timp de iradiere, de 15 min, sunt prezentate în tabelul 1. Dozele absorbite în fiecare experiență au fost calculate din valorile absorbanțelor măsurate, folosind relația (3).

$$\sum_{i=1}^{12} X_i = 1003,51; \quad \sum_{i=1}^{12} (X_i - \bar{X}) \approx 0; \quad \sum_{i=1}^{12} (X_i - \bar{X})^2 = 33,79$$

Parametri statistici ai șirului de măsurători:

- numărul de măsurători:  $n=12$

- valoarea medie a dozei absorbite:  $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} = 83,63$

- mediana șirului de măsurători:

$$\frac{1}{2}(X_6 + X_7) = \frac{(83,05 + 83,33)}{2} = 83,19$$

- dispersia:  $S^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \frac{1}{12} \cdot 33,79 = 2,816$

- abaterea pătratică medie:  $S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} = 1,678$

- abaterea standard experimentală a unei măsurători:

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{33,79}{11}} = 1,753$$

- abaterea standard a mediei:

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}} = \sqrt{\frac{33,79}{12 \cdot 11}} = 0,506$$

- abaterea standard relativă (în procente):

$$ASR = \frac{\sigma_m}{\bar{X}} \cdot 100 = \frac{0,506}{83,63} \cdot 100 = 0,61\%$$

Pentru evaluarea preciziei cu care s-a măsurat doza absorbită s-a procedat la o prelucrare statistică a datelor

din tabelul 1. În acest scop s-au folosit valorile măsurate ale dozelor absorbite în cele 12 experimente efectuate, prezentate în coloana a doua a tabelului 1, dar în ordonate în ordine crescătoare.

În primul rând, s-a procedat la omogenizarea datelor experimentale prin aplicarea testului Grubbs-Smirnov [9], în vederea eliminării din șirul de măsurători a "valorilor aberante", dacă acestea există. Pentru un șir de valori experimentale ordonate crescător,  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , se poate determina cu o anumită probabilitate, P, valoarea maximă teoretică  $X_{n(P)}$  care nu poate fi depășită decât cu o probabilitate mică, adică

$$1 - P: X_{n(P)} = \bar{X} + Z_{n(P)} \cdot \sigma_i \quad (7)$$

în care:

$\bar{X}$  - este valoarea medie a dozei absorbite rezultată din șirul de n măsurători efectuate;

$\sigma_i$  - este abaterea standard experimentală a unei măsurători;

$Z_{n(P)}$  - este o mărime tabelată, dependentă de probabilitatea P, numită și nivel de încredere și de numărul de determinări, n.

În tabelul 2 sunt prezentate câteva valori ale variabilei  $Z_{n(P)}$  pentru un nivel de încredere,  $P = 0,95$  și un număr de determinări cuprins între  $n = 10$  și  $n = 15$  [10].

Din relația (6) se obține valoarea maximă teoretică a dozei absorbite, care nu poate fi depășită decât cu o probabilitate mai mică de 0,05.

$$X_{\max, \text{teoretic}} = \bar{X} + 2,387 \sigma_i = 83,63 + 2,387 \cdot 1,753 = 87,81$$

Întrucât cea mai mare valoare din șirul celor 12 determinări este  $X_{12} = 86,35 < X_{\max, \text{teoretic}}$ , rezultă că șirul celor 12 valori experimentale este omogen din punct de vedere al valorii maxime. În mod similar, valoarea minimă teoretică,  $X_{\min, \text{teoretic}}$ , este dată de relația 7, adică:

$$X_{\min, \text{teoretic}} = 83,63 - 2,387 \cdot 1,753 = 79,45$$

Cea mai mică valoare din șirul de 12 măsurători fiind  $X_1 = 80,30 > X_{\min, \text{teoretic}}$ , înseamnă că șirul de măsurători este omogen și din punct de vedere al valorii minime, adică șirul de 12 valori experimentale formează o populație omogenă și nu necesită nici o eliminare de date din cele 12 valori obținute experimental.

Odată făcută această verificare a omogenității șirului de valori experimentale se poate trece la estimarea preciziei cu care s-a măsurat doza absorbită în experimentele efectuate. Admițând că erorile de măsură se supun unei legi de distribuție normale se poate calcula probabilitatea ca eroarea unei măsurători să fie cuprinsă în limitele  $\pm V$ .

De obicei  $\nabla$  se exprimă sub formă unui multiplu de abatere standard a mediei măsurătorilor,  $\sigma_m$ :

$$\Delta = k \cdot \sigma_m \text{ adică: } X = \bar{X} \pm k\sigma_m \quad (8)$$

Această formă de exprimare nu este completă, deoarece ea nu prezintă cu ce probabilitate valoarea medie a măsurătorilor se va găsi în intervalul  $X \pm k\sigma_m$ . Această probabilitate,  $P$ , se poate calcula din funcția de distribuție normală pentru diferite valori ale coeficientului  $k$ . În tabelul 3 sunt prezentate valorile acestei probabilități pentru câteva valori.

Pinând cont de aceste probabilități, numite și nivele de încredere, care se notează în paranteză după valoarea numerică a rezultatului obținut, exprimarea corectă a acestui rezultat va fi:

$$X = \bar{X} \pm k\sigma_m (P=a) \quad (9)$$

unde  $a$  este valoarea nivelului de încredere corespunzător.

În cazul măsurătorilor dozei absorbite, efectuate în această lucrare vom avea:

$$D = 83,63 \pm 0,506 (P = 68,3\%) \text{ Gy}$$

$$D = 83,63 \pm 2 \cdot 0,506 = 83,63 \pm 1,012 (P = 95,4\%) \text{ Gy}$$

sau:

$$D = 83,63 \pm 3 \cdot 0,506 = 83,63 \pm 1,518 (P = 99,7\%) \text{ Gy.}$$

Așadar, la un nivel de încredere suficient de mare (peste 99%), eroarea maximă relativă de determinare a valorii dozei absorbite, exprimată în procente va fi:

$$E(\%) = \frac{1,518}{83,65} \cdot 100 = 1,81\%$$

Aceste rezultate demonstrează că dozimetria chimică, folosind sistemul chimic cu sulfat de fier (II) în mediu acid, este una din cele mai precise metode de determinare a

dozelor absorbite în cazul iradierii cu radiații gama de energie medie (0,5 - 1,0 MeV).

### Concluzii

Dozimetria chimică, folosind sistemul dozimetric cu sulfat feros în mediu acid, este o metodă foarte precisă de determinare a dozelor absorbite în cazul iradierii cu radiații gama de energie medie, cuprinsă aproximativ între 0,5 și 1,0 MeV. Metoda este destul de sensibilă, limita inferioară a dozelor absorbite care pot fi măsurate fiind de ordinul zecimilor de gray, iar cea superioară putând ajunge la valori de ordinul mai multor MGy sau chiar zeci de MGy.

Metoda poate fi folosită cu succes în etalonarea altor sisteme dozimetrice bazate pe metode relative de determinare a dozelor absorbite și utilizate pe scară largă în diverse tehnologii nucleare.

### Bibliografie

- SERBAN, D., Dozimetrie și radioprotecție, ICEFIZ, București, 1987
- JIPA, S., SETNESCU, R., SETNESCU, T., ZAHARESCU, T., GORGHU, L. M., Efectul chimic al radiațiilor ultraviolete și nucleare, Ed. Electra, București, 2004
- KITIS, G., J. Radioanal. Nucl. Chem., **247**, 2001, p. 397
- HOLM, N. W., ZAGORSKI, Z. P., Manual on Radiation Dosimetry, Academic Press, New-York, 1987
- BRYNJOLFSSON, A., Radiation Preservation of Food, IAEA, Vienna, 1973
- WILLIS, C., MILLER, O. A., ROTHWELL, A. E., BOYD, A. W., Radiation Res., **35**, 1968, p.428
- LAUGHLIN, J. S., GENNA, S., Radiation Dosimetry, vol. 2, Academic Press, New-York, 1966
- PIKAEV, A. K., Dozimetria v radiationnoi khimii, Ed. Nauka, Moskva, 1975
- BARON, T., Calitate și fiabilitate, Ed. Tehnică, București, 1988
- BACHMANN, K. H., Mica enciclopedie matematică, Ed. Tehnică, București, 1980

Intrat în redacție: 5.06.2007