

Osjetljivost lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla na male doze ionizirajućega zračenja u retrospektivnoj dozimetriji primjenom spektroskopije elektronske spinske rezonancije

Vojnić Kortmiš, Maja

Doctoral thesis / Disertacija

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:044306>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-09**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

**OSJETLJIVOST LIJEVANOGA NATRIJEVA
KALCIJEVA SILIKATNOGA STAKLA NA
MALE DOZE IONIZIRAJUĆEGA ZRAČENJA
U RETROSPEKTIVNOJ DOZIMETRIJI
PRIMJENOM SPEKTROSKOPIJE
ELEKTRONSKE SPINSKE REZONANCIJE**

Maja Vojnić Kortmiš

DOKTORSKI RAD

ZAGREB, 2019.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO - MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Maja Vojnić Kortmiš

**OSJETLJIVOST LIJEVANOGA NATRIJEVA
KALCIJEVA SILIKATNOGA STAKLA NA
MALE DOZE IONIZIRAJUĆEGA ZRAČENJA
U RETROSPEKTIVNOJ DOZIMETRIJI
PRIMJENOM SPEKTROSKOPIJE
ELEKTRONSKE SPINSKE REZONANCIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:

dr. sc. Nadica Maltar Strmečki, viši znanstveni suradnik

ZAGREB, 2019.



University of Zagreb

FACULTY OF NATURAL SCIENCE

PHYSICS DEPARTMENT

Maja Vojnić Kortmiš

**SENSITIVITY OF FLOAT SODA LIME
SILICATE GLASS ON LOW IONISING
RADIATION DOSES IN RETROSPECTIVE
DOSIMETRY BY ELECTRON SPIN
RESONANCE SPECTROSCOPY**

DOCTORAL THESIS

SUPERVISOR:

dr. sc. Nadica Maltar Strmečki, Senior Research Associate

ZAGREB, 2019

Informacije o mentoru:

Rad je izrađen pod vodstvom dr. sc. Nadice Maltar Strmečki, više znanstvene suradnice u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.

Dr. sc. Nadica Maltar Strmečki zaposlena je na Institutu Ruđer Bošković od 2011. g. Diplomirala je eksperimentalnu fiziku u Zagrebu 1997. g. na Prirodoslovnomatemičkom fakultetu Sveučilišta, magistrirala je u području medicinske fizike 2002. g. te doktorirala 2005. g. Godine 2016. izabrana je u zvanje viši znanstveni suradnik. Dr. sc. Maltar Strmečki je do 2011. radila na Veterinarskom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu u Zavodu za fiziku, gdje je 2008. godine izabrana za docenta iz područja prirodnih znanosti, polje fizika. Bila je nositelj kolegija Medicinska fizika, Osnove fizike za dijagnostičke metode i Odabrana poglavlja biomedicinske fizike za veterinare. Od 2015. godine nositelj je kolegija Magnetska tomografija na Sveučilišnom poslijediplomskom studiju pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Objavila je više od trideset znanstvenih radova u međunarodnim časopisima (<https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=225204>). U okviru programa "DAAD scholarship for experienced researcher" 2013. godine je boravila u Physical Department of the Universität Osnabrück, u Osnabrücku u Njemačkoj. Godinu dana 2014. provela je na stručnom usavršavanju na Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie - Physikalische Chemie, Halle, Njemačka. Mentor je više diplomskih i doktorskih radova. Recenzent je brojnih znanstvenih radova u više međunarodnih časopisa, kao i većeg broja inozemnih znanstvenih projekata za područje kemije i fizike u okviru COST, FP7 i HORIZON 2020 programa. Članica je međunarodnih i domaćih strukovnih udruga i to International Association of Biological and EPR Radiation Dosimetry, International Radiation Physics Society, European Radiation Dosimetry Group, Hrvatskoga fizikalnog društva, Hrvatskoga biofizičkog društva te Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja.

Zahvala

Doktorski rad je izrađen u Laboratoriju za magnetske rezonancije Zavoda za fizičku kemiju i u Sekundarnom standardnom dozimetrijskom laboratoriju, odnosno Nacionalnom umjernom laboratoriju HMI/IRB-SSDL, Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Rad je izrađen pod vodstvom dr. sc. Nadice Maltar Strmečki i ovom prigodom joj želim zahvaliti na pomoći pri odabiru teme, savjetima i podršci pri pisanju rada, kao i na svim drugim oblicima pomoći u različitim fazama nastanka rada.

Zahvaljujem članovima obitelji i prijateljima koji su mi svojom potporom olakšali izradu ovog rada.

Maja Vojnić Kortmiš

SAŽETAK

Dozimetrija primjenom spektroskopije elektronske spinske rezonancije (ESR) utemeljena je na detekciji radikala nastalih pri izlaganju ionizirajućem zračenju. Metoda ima široku primjenu u kemiji, fizici, biologiji i mnogim interdisciplinarnim područjima, a važnost joj raste i u području retrospektivne dozimetrije. U retrospektivnoj dozimetriji važna je brza rekonstrukcija nepoznate apsorbirane doze kod žrtve slučajne radiološke ili nuklearne nesreće. Pomoću spektroskopije ESR apsorbirana doza se određuje direktnim mjerenjem radikala nastalih u materijalu pronađenom u blizini žrtve ili na samoj žrtvi zračenja. Lijevana kalcijeva natrijeva silikatna stakla masovno se primjenjuju u građevinskoj i automobilskoj industriji, te su stoga potencijalno dobar retrospektivni dozimetar. U ovom istraživanju lijevana kalcijeva natrijeva silikatna stakla su upotrijebljena kao detektori malih doza zračenja metodom spektroskopije ESR. Prema dosadašnjim istraživanjima lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo ima dobar odziv u širokom rasponu doza, s donjom granicom detekcije 2 Gy.

U ovom radu, ispitan je ESR odziv uzoraka lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnog stakla ozračenih dozama u rasponu od 0,2–20,0 Gy. Mjerenja su pokazala da se ESR spektar ozračenih uzoraka sastoji od dvije vrste signala i to signala nastalih kao posljedica zračenja (engl. *radiation-induced signal*, RIS) i signala koji ne nastaju zračenjem, odnosno pozadinskih signala (engl. *background signal*, BKS). U rasponu niskih doza zračenja do 2 Gy, udio RIS ESR signala manji je od udjela BKS ESR signala, te se stoga RIS ESR signal preklapa s BKS ESR signalom. Ovo otežava određivanje apsorbirane doze standardnim metodama rekonstrukcije temeljenih na doznoj ovisnosti vrh-vrh amplitude I_{PP} (engl. *peak-to-peak amplitude*) RIS signala. U ovom radu ispitana je promjena položaja g -vrijednosti ESR spektralne linije ozračenih uzoraka u odnosu na g -vrijednost BKS spektralne linije koja je mjerljiva i u rasponu doza nižim od 2 Gy. Nadalje, pokazano je da I_{PP} amplitude RIS i BKS signala imaju različitu temperaturnu ovisnost te da je rast signala obrnuto proporcionalan s temperaturom. Razlika u temperaturnoj ovisnosti ova dva signala omogućuje preciznije očitavanje g -vrijednosti pri nižim temperaturama.

Rezultati ovih istraživanja pokazali su se upotrebljivim za odvajanje BKS od RIS signala u rasponu malih doza čime doprinose poboljšanju u detekciji malih doza zračenja nakon neplaniranog izlaganja ionizirajućem zračenju te u slučajevima nepoznatog broja izloženih osoba. U tu svrhu metoda je testirana na uzorku ozračenom nepoznatom dozom te je pokazana mogućnost očitavanja vrijednosti doze zračenja koja je znatno niža od do sada mogućeg očitavanja u uzorcima lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnog stakla.

ABSTRACT

The electron spin resonance (ESR) method is widely used in the field of chemistry, physics, biology and many interdisciplinary fields, and the application is growing also in the field of retrospective dosimetry. ESR detection of dosimetric signals originating from radicals induced under the influence of ionizing radiation allows to determine the dose absorbed by the casualties following catastrophic, large-scale radiological events. The ESR technique have been applied to a wide range of radiological studies, including nuclear bomb detonation (e.g., Hiroshima and Nagasaki), nuclear power plant accidents (e.g., Chernobyl), radioactive pollution (e.g., Mayak plutonium facility), and in the future could include terrorist events involving the dispersal of radioactive materials. For retrospective dosimetry, immediate action to evaluate dose to individuals following radiation exposure is required to assess deterministic biological effects and to enable rapid medical triage. The triage dose levels are differently defined in the literature and for purpose of this study triage levels defined in MULTIBIODOSE project have been used. Low triage dose level is less than 1 Gy when it is unlikely to develop symptoms of acute radiation syndrome (ARS) and no immediate care is required. The medium level implies doses 1-2 Gy when victim may experience mild or delayed ARS symptoms and follow-up care may be necessary and high for the doses higher than 2 Gy when moderate to urgent care may be required.

The retrospective dosimetry measurement techniques aim to perform direct dose evaluations for individuals who, as members of the public, are most unlikely to be carrying a dosimeter for radiation monitoring purposes in the event of a radiation incident. Hence attention has focused on biological or physical materials they may have in their possession that could be used as surrogate dosimeters. For ESR measurements this includes material within the body (such as bone or tooth enamel) requiring invasive procedures, a materials collected non-invasively (such as clippings taken from finger- or toenails) and artefacts within their personal belongings (such as clothing, fabrics, plastics, glass, sugar, touch screens of mobile phones). The use of electron spin resonance (ESR) on detection of ionizing radiation-induced radicals in different types of glasses is a well-established technique in radiation dosimetry.

Nowadays, the float glass is the most widely used form of glass and makes more up to other types 96% of output. Float soda lime silicate glass is used principally in building and automotive industries. It is used in various application such as in car glass, windows, doors, sun roofs, copy

machines, computers, etc. This is very useful for retrospective dosimetry since it is easily found at places of the nuclear and radiological mass-casualty incidents and possible terrorist events involving the dispersal of radioactive materials. As a retrospective dosimeter, the float soda-lime glass has proven to possess many required qualities due to the specific radiation-induced ESR signal with a linear dose response (generally ascribed to an oxygen hole center) and the detection limit (DL) of 2 Gy. Additionally, ESR signal decay is about 10 up to 35% at room temperature during the first 24–48 h after irradiation, after which the signal remains stable. A major effort in recent years has been devoted to improving the lower detection limit for retrospective dosimetry purposes because the useful low dose radiation induced signal (RIS) is superimposed over the background signal, BKS. Regarding triage dose levels several methods for correct determination of dosimetric signal magnitude in retrospective ESR dosimetry have been proposed in the literature. Deconvolution method is based on mathematical simulation of BKS and RIS that approximates measured spectra. The approach based on the best fit of the experimental spectrum with a set of Gaussian lines, spectrum-simulated lines, and experimental reference spectra is used in intercomparison organized among participants of European Radiation Dosimetry Group (EURADOS). For the retrospective dosimetry purposes, the widely used method is ESR spectrum subtraction approach based on background ESR signal subtraction from ESR signal of irradiated samples. Also, there are other techniques like selective saturation method and second derivative method.

The subject of investigation presented in this dissertation is ESR dosimetry of transparent float soda-lime glass in the low dose range, 0.2-20.0 Gy, for retrospective dosimetry purposes. Investigation of the ESR spectrum of the float soda-lime glass in the low dose range shown that it consists of two main components, background signal, BKS, and ionising radiation induced signal, RIS. In the low dose range ESR spectrum of the RIS in float soda-lime glass overlaps with the ESR spectrum of the BKS. Therefore, in the low dose range, the dose reconstruction by the established methods based on the dose dependence of peak to peak amplitudes, I_{PP} , of RIS and BKS is very difficult and ambiguous.

For the purpose of improvement of dose reconstruction in the range 0-10 Gy, we have investigated the ESR parameters of two components (RIS and BKS) of soda-lime glass ESR spectrum irradiated in the Co-60 beam. After establishing the exact g -values of the BKS and ESR signal of irradiated samples at the position of maximum amplitude, we have investigated the change of g -effective, g_{eff} , combination of the two reference signals g -values, value of ESR signal of irradiated samples and observed regular change of g_{eff} value of spectral lines after

increasing the gamma irradiation dose. This change is measurable even in the dose range below 2 Gy, which is published detection limit of the float soda-lime samples. The experiment shown that the g_{eff} value does not depend on temperature.

Furthermore, it is shown that the I_{PP} amplitude of RIS signal exhibits different temperature dependence than I_{PP} amplitude of BKS signal and that both I_{PP} amplitudes increase linearly with the temperature decrease. At the low dose regime combination of the observed dose dependence of the g_{eff} value and temperature dependence of the I_{PP} amplitudes of irradiated and non-irradiated float soda-lime samples, indicate that performing ESR measurements at the lower temperature can increase sensitivity of dose reading.

From obtained results according to the proposed model, it can be concluded that the g_{eff} value dose dependence is useful tool in dose reconstruction and decomposing of RIS and BKS signal. This enables contribution to the improvement of the detection limit in the low dose range, 0-10 Gy. The method is tested on a sample irradiated with unknown, blind, dose and the application of the g_{eff} value analysis proved the improvement of the detection limit of the float soda-lime samples.

Ključne riječi: retrospektivna dozimetrija, elektronska spinska rezonancija, lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo, ionizirajuće zračenje, kalibracijska krivulja, rekonstrukcija doze

Mentorica: dr. sc. Nadica Maltar Strmečki, viša znanstvena suradnica

Ocjenjivači:

1. prof. dr. sc. Miroslav Požek
2. dr. sc. Marija Surić Mihić, znanstvena suradnica
3. dr. sc. Dalibor Merunka, viši znanstveni suradnik

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. LITERATURNI PREGLED - RETROSPEKTIVNA DOZIMetriJA NA RAZLIČITIM MATERIjALIMA	6
3. TEORIJSKA OSNOVICA	14
3.1. Osnove dozimetrije	14
3.2. Osnove elektronske spinske rezonancije	20
3.2.1 Spinski hamiltonijan	23
3.2.2. Anizotropija Zeemanove interakcije - g-tenzor	26
3.2.3. Oblik ESR linije - Blochove jednadžbe	28
3.3. Retrospektivna ESR dozimetrija	34
3.3.1. Svojstva ESR dozimetra	37
4. EKSPERIMENTALNE METODE I UREĐAJI	40
4.1. Dozimetrijski sustav	41
4.2. CW ESR spektrometar	47
4.2.2. Mikrovalni most	49
4.2.3. Magnet i kontrola magnetskog polja	52
4.2.4. Obrada signala	54
4.2.5. Parametri ESR spektrometra	57
4.3. Mjerna nesigurnost	59
4.3.1. Tip A mjerne nesigurnosti	59
4.3.2. Tip B mjerne nesigurnosti	60
4.3.3. Mjerna nesigurnost ESR mjerenja	61
4.3.4. Doprinosi mjernoj nesigurnosti eksperimenta	62
5. REZULTATI I RASPRAVA	65
6. ZAKLJUČAK	86
7. LITERATURA	89

1. UVOD

Pojava prijenosa energije u obliku fotona ili masenih čestica koja je dovoljna da u međudjelovanju s kemijskom tvari ionizira tu tvar naziva se ionizirajuće zračenje. Iako ionizirajuće zračenje može imati štetno djelovanje na molekule tvari ono je našlo vrlo široku primjenu u medicini, industriji, te u znanstvenim i procesnim istraživanjima. Zračenje i radioaktivni izvori koriste se u medicinskoj dijagnostici i radioterapiji. U industriji se ionizirajuće zračenje primjenjuje u raznim procesima, na primjer od određivanja gustoće, nečistoća, kontrole kvalitete materijala, duljine objekata ili razine tekućine, do konzerviranja hrane i sterilizacije objekata. U znanosti i industriji za ispitivanje svojstava materijala koriste se različiti izvori ionizirajućeg zračenja, a postupak ozračivanja se provodi pod strogo kontroliranim i zakonski određenim uvjetima. Zakon propisuje dozvoljene dozne granice za radnike u zoni ionizirajućeg zračenja zbog čega se podvrgavaju dozimetrijskoj kontroli koja uključuje upotrebu osobnih dozimetara [1].

U slučajevima iznenadnih, neželjenih i nekontroliranih radioloških ili nuklearnih vanjskih ozračivanja potrebno je procijeniti apsorbiranu dozu pojedinaca nakon izloženosti. Klinička slika može biti pokazatelj izloženosti zračenju, ali simptomi ne ukazuju na njegovo trajanje. Stoga su razvijene metode retrospektivne dozimetrije (engl. *retrospective dosimetry*). Retrospektivna dozimetrija može se jednostavno definirati kao procjena doze zračenja kojoj je pojedinac bio izložen u prošlosti. Izloženost je moguća u posljednjih nekoliko tjedana ili nedavno, u prošlosti ili povijesno, te tijekom mnogo godina, tj. kronično [2]. Retrospektivna dozimetrija se temelji na analizi promjena izazvanim zračenjem bilo na materijalima koji su bili u blizini ili na samim žrtvama nuklearnih i radioloških nesreća, bilo na njihovim stanicama i pruža nedvosmisleni uvid u populaciju koja je bila izložena zračenju i treba medicinsku pomoć [3]. Metode se dijele na retrospektivnu fizikalnu dozimetriju i biodozimetriju.

Biološka dozimetrija je također važna, jer za razliku od fizikalnog mjerenja doze, ona uzima u obzir individualne razlike u osjetljivosti na izlaganje ionizirajućem zračenju. Pet je metoda koje preporučuje Međunarodna agencija za atomsku energiju (engl. *International Atomic Energy Agency*, IAEA). To su: analiza kromosomskih aberacija; fluorescencijska *in situ* analiza kromosomskih translokacija; test prerano kondenziranih kromosoma; mikronukleus test; te određivanje γ -H2AX žarišta. Sve koriste limfocite za procjenu apsorbirane doze kod osoba

izloženih ionizirajućem zračenju, a oštećenje genomskog materijala temelji se i na analizi vrsta i frekvencijama oštećenja u limfocitima perifernoga krvožilnog sustava.

Test dicentrika ili DCA metoda (engl. *dicentric chromosome assay*) je bila prva ustanovljena metoda u biodozimetriji u ranim šezdesetim godinama 20. st. za procjenu izloženosti cijelog tijela dozama nižim od 6 Gy. Dicentriki su zapravo jedan od parametara testa kromosomskih aberacija koji može mjeriti kromatidne i kromosomske vrste aberacija, prstenaste kromosome, acentrike, tetra i poliploidiju, itd. Dugi niz godina ovo je bila jedina dostupna tehnika za biološku dozimetriju i još uvijek predstavlja metodu, tzv. „zlatni standard“ iako zahtijeva stanično kultiviranje limfocita i najmanje dva dana da bi se dobili rezultati [4]. Za istraživanjima vrste i frekvencije translokacija induciranih ionizirajućim zračenjem koristi se fluorescencijska hibridizacija *in situ* ili FISH metoda (engl. *fluorescence in situ hybridisation*). Međutim metoda zahtijeva 72 satno stanično kultiviranje, a neophodno je i uvođenje korekcija zbog opadanja frekvencije translokacija s vremenom proteklom od ekspozicije ionizirajućem zračenju [5]. Brža metoda koja se koristi u biodozimetriji jest test prerano kondenziranih kromosoma ili PCC metoda (engl. *premature chromosome condensation*). PCC označava poremećaj u procesu kondenzacije kromatina. PCC metoda omogućava analizu kromosomskih aberacija neposredno nakon izlaganja zračenju bez potrebe za mitogenom stimulacijom ili staničnim kultiviranjem [6]. Prikladna je za upotrebu u procjeni izloženosti u području visokih doza (više od 6 Gy), a može se također koristiti za razlikovanje izloženosti cijelog tijela od izloženosti parcijalnih dijelova tijela. Jedan od najvažnijih testova u biodozimetriji za procjenu izložne populacije je mikroonukleus test, MN (engl. *MicroNucleus*). MN test ima prednost pred drugim metodama jer se osim razine ukupnog oštećenja kromosoma i/ili diobenog vretena može utvrditi i porijeklo pojedinačnih mikronukleusa. Najvažnija pri izvođenju tog testa je završena mitoza tijekom ili poslije inkubacije stanica te stoga postoje dvije mogućnosti izvođenja MN testa, uz prisutnost citohalazina B i bez njega. Nakon diobe stanične jezgre, u uvjetima *in vitro* radi sprječavanja diobe citoplazme dodaje se citohalazin B. Citohalazin B je inhibitor koji blokira citokinezu (diobu citoplazme) prije nego li se roditeljska stanica podijeli u dvije stanice kćeri, na način da sprječava polimerizaciju aktina u mikrofilamente. MN test s citohalazinom B, odnosno CBMN test (engl. *cytokinesis-block micronucleus assay*) pruža točnije i pouzdanije određivanje citotoksičnosti i proliferacije stanica. Peta biodozimetrijska metoda koja je u uporabi je γ -H2AX metoda (engl. *phosphorylated histone H2AX or γ -H2AX foci assay*). Ona može dati pouzdane rezultate u analizi količine dvostrukih lomova DNK u limfocitima. Vrlo je osjetljiva

metoda i može otkriti izloženost čak i do desetine mGy ali zbog nestabilniog signala može se koristiti samo do tri dana od izloženosti [7].

Svaka od navedenih metoda ima drugačiju osjetljivost i ovisnost o vremenu od izlaganja ionizirajućem zračenju do uzorkovanja te stoga ne postoji jedinstvena metoda koja može odgovoriti na pitanja da li je izloženost uzrokovala oštećenje DNK, u kojoj mjeri i hoće li se ova oštećenja DNK popraviti ili će ostati kao stabilna promjena DNK unutar stanice. Nadalje, sve biodozimetrijske metode zahtijevaju stabilnost aberacija s vremenom nakon ozračivanja i poznavanja razine normalnih vrijednosti u općoj, tj. neizloženoj populaciji. Korisno je poznavati i individualne ulazne vrijednosti određenoga biološkog pokazatelja (biljega, biomarkera), koje služe za sve kasnije usporedbe i procjenu izloženosti, učinka i/ili osjetljivosti na razini pojedinca. Iako trenutno stanje obećava, potrebno je poduzeti veliku količinu istraživanja kako bi se osigurala rutina za masovne događaje, automatizacija i razvoj odgovarajućih, pouzdanih metoda nesigurnosti.

Retrospektivna fizikalna dozimetrija koristi različite metode određivanja doze kao što su spektroskopija elektronskom spinskom rezonancijom ili spektroskopija ESR (engl. *electron spin resonance spectroscopy*, ESR), termoluminiscencija (engl. *thermoluminescence*, TL), optički stimulirana luminiscencija (engl. *optically stimulated luminescence*, OSL) itd. ESR spektroskopija je jedina tehnika koja može direktno kvantificirati paramagnetske vrste (slobodne radikale, defekte, zračenjem inducirane radikale itd). ESR signal mjera je koncentracije radikala induciranih zračenjem i proporcionalan je prosječnoj apsorbiranoj dozi u uzorku. Glavna ograničenja ESR dozimetrije su osjetljivost detekcije malih doza i mogućnost mjerenja u slučaju masovnog uzorkovanja, stoga je neophodno skratiti vrijeme mjerenja. Luminiscentna dozimetrija temelji se na stimuliranoj emisiji svjetlosti iz ozračenog izolatora ili poluvodiča. Princip rada TL i OSL dozimetara je vrlo sličan, s razlikom da se energija, potrebna za stimuliranu emisiju, osigurava grijanjem u slučaju TL ili osvjetljavanjem materijala fotonima određene valne duljine u slučaju OSL. Dosadašnji objavljeni rezultati vezani za primjenu TL/OSL dozimetara u retrospektivnoj dozimetriji vezani su na korištenje čip kartica, elektroničkih komponenti i stakala iz osobnih elektroničkih uređaja [8, 9]. Za razliku od ESR nedestruktivnih mjerenja, nakon mjerenja TLD/OSL, jedna od poteškoća je potpuno nestajanje ili opadanje signala nakon mjerenja uzoraka. Budući da ESR metoda nije destruktivna, mjerenja na uzorcima se mogu ponavljati, a bez da se uništi zapis o apsorbiranoj dozi zračenja. Posljednjih nekoliko desetljeća provode se ispitivanja na različitim materijalima s ciljem pronalazjenja onih koji imaju dovoljnu osjetljivost na djelovanje zračenja i time preuzmu ulogu

ESR dozimetra. Jedno od najbitnijih svojstava koje takav materijal mora posjedovati je da se nalazi na mjestima radioloških i nuklearnih nesreća. U mnogobrojnim studijama proučavan je utjecaj niskih doza zračenja na različite materijale za koje se pretpostavlja da bi se mogli naći u blizini unesrećenih ili na njima samima. Primjeri su tkanine, plastika, staklo, šećeri (ugljikohidrati), ekrani mobilnih telefona itd. Nadalje, predmetom ispitivanja kao potencijalnih dozimetara su i biološki uzorci iz ljudskoga tijela. Tako je veliki broj istraživanja proveden na čvrstim tkivima kao što su zubna caklina, kosti, nokti te kosa.

Svi navedeni materijali kao i metode imaju u pojedinim segmentima svoje prednosti i ograničenja. Široka zastupljenost upotrebe stakla u građevinskoj, automobilskoj i elektroničkoj industriji, proizvodnji žarulja itd., zatim niska cijena stakla te njegova kemijska inertnost čini staklo, a posebice rašireno lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo, jednim od najprikladnijih materijala kao ESR dozimetra.

U ovom radu provedeno je ispitivanje ozračenih uzoraka lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnog stakla retrospektivnom fizikalnom dozimetrijom i to metodom spektroskopije ESR.

Dosadašnja ispitivanja na lijevanom natrijevu kalcijevu silikatnom staklu pokazala su dobra ESR dozimetrijska svojstva u rasponu visokih doza zračenja, dok je u rasponu doza ispod 2 Gy ESR odziv usporediv s ESR pozadinskim signalom.

Cilj ovog doktorskog rada je istražiti svojstva prozirnog lijevanog natrijeva kalcijeva stakla u području niskih doza u polju retrospektivne dozimetrije, manjih od 10 Gy, kao potencijalnih dozimetara za retrospektivnu dozimetriju. Ukupan ESR signal ozračenih uzoraka, kojega čine signali nastali kao posljedica zračenja (engl. *radiation-induced signal*, RIS) i signala koji ne nastaju zračenjem, odnosno pozadinskih signala (engl. *background signal*, BKS), u lijevanom natrijevu kalcijevu silikatnom staklu zasjenjen je s ESR signalom neozračenih uzoraka, odnosno s BKS signalom. Stoga je određivanje nepoznate apsorbirane doze preko vrh-vrh amplituda I_{PP} (engl. *peak-to-peak amplitude*) ESR RIS signala, otežano. Kako bi se omogućilo očitavanje niskih doza gdje je I_{PP} ukupnog ESR signala i BKS signala vrlo sličnih vrijednosti, ustanovljena je alternativna metoda određivanja apsorbiranih doza utemeljena na razlikama, Landé faktora, odnosno tzv. g -vrijednosti tih signala. Razlika između g -vrijednosti ukupnog ESR signala ozračenih uzoraka i BKS doseže maksimum pri dozi iznad 20 Gy te na višim dozama ostaje konstantna. Pri dozama iznad 20 Gy udio BKS signala je zanemariv te se može smatrati da imamo čisti dozimetrijski RIS signal. Određivanje apsorbirane doze uzorka iz standardne kalibracijske krivulje, najčešće dobivene iz I_{PP} amplituda ESR signala, moguća je u

doznom području kada je ESR signal ozračenih uzoraka veći od BKS signala. Analiza pomaka g -vrijednosti se pokazala primjenjivom za određivanje doza ozračenja u području do 10 Gy.

Određivanju kalibracijske krivulje pomoću g -vrijednosti prethodila su razna mjerenja u svrhu optimizacije parametara ESR spektrometra. Ispitana je ovisnost ESR signala o snazi mikrovalnog zračenja te o amplitudi modulacije. Nakon izbora optimalnih parametara ispitana je ovisnost ESR signala o načinu postizanja ravnoteže nabijenih čestica CPE (engl. *charged particle equilibrium*), pri različitim uvjetima ozračivanja uzoraka te ovisnost ESR signala o veličini čestice uzorka. Ispitana je temperaturna ovisnost ESR signala. Pokazano je da se temperaturne ovisnosti I_{PP} amplitude BKS signala razlikuju od RIS signala. RIS signali rastu linearno s padom temperature što omogućuje preciznije očitavanje g -vrijednosti na nižim temperaturama.

Zbog nemogućnosti određivanja točnog vremenskog perioda od ozračivanja do detekcije signala istražena je vremenska stabilnost ESR signala.

Za pet uzoraka stakla iz pet različitih proizvodnih serija snimljeno je pet kalibracijskih krivulja s prikazom ovisnosti g -vrijednosti u točki maksimuma ukupnog ESR signala o upotrebljenoj dozi zračenja. Uzorak iz nasumične serije proizvodnje ozračen je nepoznatom dozom te je nepoznata doza određena očitavanjem iz napravljenih kalibracijskih krivulja. Ovom metodom očitana je doza od 0,3 Gy. Očitana vrijednost doze zračenja je daleko ispod vrijednosti doza zračenja od 2 Gy koje su se mogle očitati primjenom do sada poznatih metoda detekcije što potvrđuje učinkovitost metode detekcije donje granice doze zračenja za uzorke lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla [10].

2. LITERATURNI PREGLED - RETROSPEKTIVNA DOZIMETRIJA NA RAZLIČITIM MATERIJALIMA

Prema dosad objavljenoj literaturi, ispitivani su različiti materijali u kojima nastaju stabilni radikali nakon izlaganja ionizirajućem zračenju kao potencijalni ESR dozimetri: staklo, šećeri, plastike, tkanine te čvrsta biološka tkiva, nokti, kosa i kalcificirana tkiva. Svaki od ovih materijala ima prednosti i ograničenja, te je nastavku slijedi kratki pregled dosadašnjih rezultata.

Šećeri imaju granicu detekcije 500 mGy ali često nisu dostupni na mjestima radioloških i nuklearnih nesreća. Zubna caklina ima visoku osjetljivost, čak 50 mGy u uzorku mase 100 mg no najveći problem je invazivnost uzorkovanja. Koštano tkivo ima osjetljivost reda veličine 1 Gy u uzorku mase 100 mg no dostupna masa uzorka je najčešće 5-10 mg. Također koštano tkivo je pogodno za heterogena ozračenja no i dalje postoji problem invazivnosti uzorkovanja [10].

Lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo se pokazalo kao materijal s najviše prednosti kao ESR dozimetar. Najveća prednost je što je predmetno staklo svugdje dostupno. Lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo čini 96% proizvoda od stakla [11] jer se koristi u građevinskoj, automobilskoj te elektroničkoj industriji. Zbog niske cijene, također je moguće raditi istraživanja na velikom broju uzoraka. Stabilnost radikala nastalih zračenjem je velika, nema ovisnosti o mehaničkim utjecajima, kao niti o uvjetima vlage, temperature, tlaka, ultraljubičastog zračenja (UV). Dodatna prednost stakla je što se njime lako rukuje, kemijski je inertno te se može oblikovati u male uzorke ili čak uzorke praha. Najveći nedostatak stakla je pozadinski signal čiji je ESR odziv usporediv s ESR odzivom ozračenih uzoraka dozom od 2 Gy što se prema dosadašnjim istraživanjima doza od 2 Gy se uzimala kao donja granica detekcije.

Osim najrasprostranjenijeg lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla, istraživana su svojstva alkalnog aluminijskog silikatnog stakla koje se najčešće nalazi u komponentama pametnih telefona, borosilikatno staklo i druge vrste stakla koje su puno manje rasprostranjene od lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla.

Staklo je amorfni, najčešće transparentni, anorganski materijal. Svojstva stakla mijenjaju se različitim udjelima oksida, primjerice olovni oksid se dodaje radi sjaja i težine, a borov oksid radi povećavanja termalnog i električnog otpora. U optičkim staklima dodaje se barij oksid stoga što povećava refraktivna svojstva. Nadalje, cerij oksid se dodaje za apsorpciju infracrvenih zraka, metalni oksidi za boju, a manganov oksid za bezbojnost [10].

Dosadašnji radovi na staklu kao ESR dozimetru većinom su objavljeni u području visokih doza [12-16], no u području niskih doza, reda veličine 2 Gy, istraživanja su slabije zastupljena [12-17].

Pokazalo se da svaka od istraženih vrsta stakala ima specifičan signal induciran zračenjem [12-117]. Prema trenutnim saznanjima, signal induciran zračenjem nastaje ili od defekata u strukturi, poput radikala $O^{\cdot -}$, (engl. *oxygen hole center*) ili od trovalentnih primjesa poput iona Fe^{3+} [10]. Sve istražene vrste stakla imaju pozadinski signal koji se djelomično preklapa sa signalom induciranim zračenjem. Pozadinski signal najvjerojatnije potječe od metalnih nečistoća u staklu tokom procesa proizvodnje. Ne očekuju se pojava signala generiranih mehaničkim stresom no usitnjavanje uzorka stakla do praha (čestice manje od $<315 \mu m$) može inducirati neke dodatne signale [18].

U dosadašnjim istraživanjima granica detekcije je procijenjena na 2 Gy iznad koje je ESR odziv linearan do reda veličine kGy. Tokom prvih 24-48 h ESR signal opadne za 10-35% pri sobnoj temperaturi [16-18] nakon čega odziv postaje stabilan. Također, stabilnost ESR signala ovisi o uvjetima skladištenja. Pri niskim temperaturama (4 °C) ESR signal je mnogo stabilniji [17]. Ovisnost stabilnosti signala o temperaturi može se iskoristiti za preciznije očitavanje doze zračenja. Budući da se ESR signal stabilizira za 24-48 h, kvazistabilnost signala se može postići grijanjem uzorka. ESR signal se izjednači s pozadinskim signalom kada se staklo izloži dulje od 40 min vrlo visokoj temperaturi (200-400 °C) [12-17]. Ovime se može odrediti pozadinski signal svakog pojedinog uzorka.

Dosada nije pronađena ovisnost apsorbirane doze uzoraka stakla o svjetlu niti o energiji fotonskog zračenja [10].

U mobilitelima postoji više vrsta stakala, prema [17] identificirano je 6 vrsta stakala od kojih se samo jedno nije pokazalo osjetljivim na zračenje. Pametni ekrani (engl. *touch screens*) su izrađeni od alkalnoga aluminij silikatnoga stakla. ESR signal induciran zračenjem ovog tipa stakla leži u spektralnom području koje sadrži pozadinski ESR signal (BKS) te je zbog toga otežano odvajanje ova dva signala. To ograničava analizu i točnost očitavanja ESR signala

posebice u niskom doznom području, manjem od 2 Gy. Nije još točno utvrđeno koji radikali stvaraju signal induciran zračenjem niti pozadinski signal u ovoj vrsti stakla. U kontroliranim, laboratorijskim uvjetima, minimalna ocjenjena vrijednost donje granice detekcije za stakla pametnih telefona je 0,75 Gy [19]. UV zračenje inducira radikale slične onima koji su inducirani ionizirajućim zračenjem te također stimulira kemijske reakcije koje uzrokuju raspad radikala induciranih zračenjem kao i rekombinaciju šupljina i elektrona [18, 19].

Šećeri su upotrijebljeni u nekoliko slučajeva radioloških nesreća [20-23]. ESR spektar šećera je kompleksan te se razlikuje za svaku vrstu šećera. Usitnjavanje šećera proizvodi radikale sličnih ESR spektralnih linija kao i radikali nastali zračenjem. Kada se šećer usitnjava do najsitnijeg praha broj radikala jednak je kao da je uzorak ozračen dozom od 10 Gy. Zbog toga procesiranjem šećera nastaju radikali te šećeri imaju pozadinski ESR signal. Krivulja ovisnosti ESR signala od dozi pokazuje linearnu ovisnost u rasponu od 0,5 Gy do 100 Gy. Granica detekcije DL (engl. *detection limit*) je 100 mGy. Signal se stabilizira 100 h nakon ozračivanja pri sobnoj temperaturi te ostaje stabilan dulje vrijeme. U slučaju velike vlažnosti zraka intenzitet signal opada više od 40% [10].

Veliki broj predmeta i stvari (npr. mobiteli, kreditne kartice, gumbi, naočale itd.) koje se na ozračenome području može relativno lagano prikupiti i pripremiti za mjerenje sadržava umjetne ili prirodne polimerne materijale (plastike). Različite vrste polimernih materijala pokazuju različite oblike ESR spektara te pokazuju velike razlike u broju radikala, odnosno osjetljivosti pri apsorpciji jednakih doza ionizirajućeg zračenja. Dosadašnja istraživanja pokazala su donju granicu detekcije od nekoliko Gy. Poznato je da polimerni materijali nemaju dugoživuće radikale. Pri sobnoj temperaturi 20–30 h nakon ozračivanja intenzitet signala opada za 50%, a nakon 5-7 dana nije moguće razlikovati signale nastale zračenjem od pozadinskih signala. Stoga plastika nije najpogodniji materijal za retrospektivnu dozimetriju, ali skladištenjem uzoraka na temperaturi –30 °C postiže se stabilnost signala [10]. ESR signal plastičnih uzoraka je linearan u ovisnosti o dozi. Do danas nije određen utjecaj svjetla niti energijska ovisnost plastike kao retrospektivnog dozimetra. Razlog je brzi raspad nastalih radikala i posljedično smanjenje intenziteta ESR signala polimernih materijala koji u slučaju radiološke nesreće može biti izmjeren, ali ne postoji dokaz da se sa sigurnošću može procijeniti doza.

Pamuk je još jedan od često korištenih materijala. Pamuk ima visok stupanj čistoće, sastoji se lanaca polisaharida raspoređenih u lokalne, kristalne strukture koje su okružene amorfnim, poroznim strukturama. Kristalna struktura sadrži celuloznu jezgru koja se sastoji od dugih,

linearnih makromolekula stvorenih kondenzacijom nekoliko tisuća molekula beta-glukoze. Budući je pamuk veoma često sastav odjeće istražena su njegova svojstva kao potencijalnog retrospektivnog dozimetra [24, 25]. Pamuk je sveprisutan te bi omogućio mapiranje doze po dijelovima ljudskog tijela. Neke ESR studije [26] su pokazale dobro slaganje s ocjenom doze između pamučnih uzoraka te bioloških materijala kao što su zubi ili kosti žrtava radiološke ili nuklearne nesreće. Istraživanja ESR metodom [24] pokazala su da signal dolazi od slobodnih radikala kisika. Pozadinski signal se pokazao značajnim, linearni odziv signala o dozi se pokazao iznad pozadinskog signala od 10 Gy do 100 Gy, iako je signal moguće detektirati već od 1 Gy [25]. ESR signal opada s vremenom na sobnoj temperature pri čemu se pokazuje više komponenata signala s različitim vremenskim raspadom. Razlog toga fenomena je više procesa: rekombinacija radikala, uhvat elektrona, rekombinacija naboja te prijenos energije sa strukture uzorka na radikale. Različiti faktori mogu otežati analizu ozračenog pamuka: izlaganje Sunčevoj svjetlosti, ostaci molekula deterdženta zaostalih u uzorku, vlažnost, masnoće i prašina, te druge nečistoće prisutne u uzorku. Kada pamuk apsorbira vodu mijenjaju se mehanička svojstva vlakana što utječe na strukturu pora [27].

Prisutnost specifičnog ESR signala na uzorcima noktiju poznat je već 30 godina [28, 29]. Budući je trenutna potreba da se pronađe materijal koji bi omogućio brzo određivanje apsorbirane doze žrtava radioloških i nuklearnih nesreća, nokti su ponovno postali predmet istraživanja dozimetrijskih svojstva [30-34]. Prednost noktiju je jednostavnost uzorkovanja. Također, ako se uzimaju uzorci noktiju s različitih prstiju žrtve, moguće je ocijeniti heterogenost ozračenja. Neozračeni uzorci noktiju pokazuju kompleksan i nestabilan ESR signal. Dvije komponentne ESR spektra neozračenih uzoraka noktiju su prvi definirali Symons i dr. [28]. Pokazano je da je pozadinski ESR signal posljedica mehaničkog stresa u trenutku rezanja nokta [32]. Pokazalo se da pranjem uzorka u vodi umanjuje ove pozadinske ESR signale. Odziv na doze zračenja uzorka nokta ovisni uvelike o udjelu vode u noktu te o mehaničkom stresu kojem je uzorak bio izložen. Za uzorke izložene mehaničkom stresu te isušene uzorke noktiju, ESR odziv je linearan u ovisnosti o apsorbiranoj dozi do 100 Gy. Za uzorke koji nisu bili izloženi mehaničkom stresu te koji su isušeni, ESR odziv nije linearno ovisan o apsorbiranoj dozi. Utjecaj svjetlosti te energijska ovisnost još nisu istražene. ESR signal na uzorku nokta je vrlo kompleksan te je potrebno provesti dodatna istraživanja kako bi se utvrdila pogodnost nokta kao retrospektivnog ESR dozimetra.

Jednostavnost i dostupnost ljudske kose te dlaka s tijela usmjerilo je pažnju istraživanja na ovakve uzorke kao potencijalnih retrospektivnih dozimetara. Neozračena kosa pokazuje jak

pozadinski signal koji otežava očitavanje apsorbirane doze i do nekoliko desetina Gy. Pozadinski signal svijetle kose je vrlo nizak te je jednak kao ESR signal za dozu od nekoliko Gy kod uzoraka tamne kose što naznačuje da je pozadinski signal ovisan o koncentraciji melanina [35, 36]. Kudinsky i dr. [36] su izvršili mjerenja pri temperaturama 20 °C i 13 °C i dozama 50, 100 i 600 Gy te su utvrdili nelinearni ESR odziv što upućuje na prisutnost nekoliko vrsta radikala [36]. Također su pokazali da svaka komponenta ESR spektra opada s vremenom ali i da ima različito vrijeme raspada u ovisnosti o boji uzorka [36]. Za doze ispod 50 Gy, gubitak signala iznosi 95% nakon 120 sati od izlaganja zračenju. Opadanje signala se može zaustaviti ako se uzorak skladišti u tekućem dušiku na temperaturi 77 K. Potrebna su dodatna istraživanja utjecaja vlažnosti uzorka kose na ESR odziv. Zbog prisutnosti melanina u kosi, UV zračenje može prouzročiti dodatne slobodne radikale [37, 38]. Intenzitet ESR signala zbog radikala nastalih izlaganjem svjetlosti je direktno proporcionalan primijenjenom UV zračenju do saturacije koja ovisi o količini i tipu melanina prisutnom u uzorku kose [37, 38]. Zbog toga je za svrhe retrospektivne dozimetrije pogodnije uzrokovati dlake tijela koje nisu bile izložene svjetlosti.

Glavni sastojak kalcificiranoga tkiva kao što su zubi i kosti je hidroksiapatit, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, te se radikali ovog spoja koriste u svrhe dozimetrije. Zubna caklina ima najveću koncentraciju hidroksiapatita, 97%, dok kosti sadrže 70% spomenutog spoja. Izlaganje ionizirajućem zračenju generira stabilne radikale ugljikova dioksida CO_2 , od ugljikovih nečistoća koji su se vezali u hidroksiapatit. Koncentracija CO_2 radikala mjeri se spektroskopijom ESR te se koristi za određivanje apsorbirane doze. Zračenjem induciran ESR signal je stabilan desecima godina u zubnoj caklini živog zuba dok se kod kostiju mijenja. Donja granica detekcije za zubnu caklinu prema dosadašnjim istraživanjima iznosi 20-200 mGy, dok je za kosti 500 mGy. Zbog niske vrijednosti donje granice detekcije, zubna caklina se može koristiti u svrhu epidemioloških istraživanja radioloških nesreća [39]. Za zubnu caklinu i koštano tkivo postoje utemeljeni standardi za ocjenu apsorbirane doze nakon akutnih radioloških nesreća [40-44]. Rekonstrukcija individualnih doza spektroskopijom ESR na zubnoj caklini je rađena za ocjenu doze preživjelim žrtvama nakon eksplozije atomske bombe u Hiroshimi i Nagasakiju [35], izloženim žrtvama u nuklearnoj katastrofi u Černobilu [45], radnicima u nuklearnom postrojenju u Južnom Uralu [46] te stanovnicima doline rijeke Tеча [47].

ESR dozimetrija na ljudskom, kalcificiranim tkivu, nasuprot svim pozitivnim stranama je iznimno invazivna metoda te zahtjeva vađenje zuba ili biopsiju koštanog tkiva te time postaje teško dostupna za retrospektivnu dozimetriju. Stoga se istražuju trenutno dvije alternativne

metode, mjerenje radikala u zubnoj caklini *in vivo* (bez vađenja zuba) ili mjerenje s jako malim uzorcima.

Fizikalna dozimetrija se aktivno istražuje te je cilj standardizirati protokole za rekonstrukciju doze u neplaniranim prekomjernim ozračenjima kako bi se harmonizirao postupak i ocjena doze unesrećenih [48].

Tablica 2.1: Potencijalni kontaminacijski radioaktivni materijal [49].

Radioaktivni izotop	Vrsta zračenja	Dnevna uporaba	Moguća teroristička zlorporaba	Način kontaminacije	Kritični dio tijela	Medicinski tretman
²⁴¹ Am	α	detector dima, detektor vlažnosti	uređaj za raspršivanje zračenja	udisanjem, koža	pluća, jetra, kosti	pentetična kiselina
¹³⁷ Cs	γ/β	zaštita od zračenja	uređaj za raspršivanje zračenja i uređaj za ozračivanje	udisanjem, gutanjem	cijelo tijelo	berlinsko modrilo
⁶⁰ Co	γ	radioterapija, ozračenje hrane	uređaj za raspršivanje zračenja i uređaj za ozračivanje	udisanjem, gutanjem	cijelo tijelo	ispiranje želuca
¹³¹ I	γ/β	ablacija štitnjače, reaktorske jezgre	uređaj za raspršivanje zračenja	udisanjem	štitnjača	kalij jodid
⁹⁰ Sr	β	vojna oprema	uređaj za raspršivanje zračenja	gutanjem	kosti	oralno ispiranje fosfatima
¹⁹² Ir	γ	oprema u industrijskoj radiografiji	uređaj za raspršivanje zračenja i uređaj za ozračivanje	udisanjem	cijelo tijelo	-

U današnje vrijeme nuklearne i radiološke nesreće te teroristički napadi koji uključuju raspršenje radioaktivnog materijala nisu rijetkost. Tablica 2.1 prikazuje mogući kontaminacijski materijal koji se koristi svakodnevno.

Unazad godinu dana zabilježeno je nekoliko radioloških ili nuklearnih incidenata u svijetu [50]. U Sjedinjenim Američkim Državama, Buford Georgia, Theragenic Corporation, tehničar koji radi na ciklotronu primio je ekvivalentnu dozu u lijevoj ruci od 719 mSv. Zasada, unesrećeni nema posljedice. Primljena doza prelazi dozvoljenu granicu za ekstremitete koja u Sjedinjenim Američkim Državama iznosi 500 mSv u jednoj godini. U Francuskoj, u nuklearnoj elektrani Paluel zabilježen je slučaj zadržalog dijela generatora. U Meksiku, Comunidad Santa Ana del Conde, León, Guanajuato, zabilježena je krađa kalibratora vlažnosti koji u sebi sadrži radioaktivne izvore ^{241}Am i ^{137}Cs . U francuskoj bolnici „*Hospital Delafontaine - Saint Denis*“ u okrugu Pariza, zabilježen je slučaj ozračenja radiologa s ekvivalentnom dozom većom od 500 mSv u području ekstremiteta što je više od dozvoljene godišnje dozne granice u Francuskoj. U Pakistanu, u nuklearnoj elektrani Kanupp, zbog kvara u napajanju ozračeno je nekoliko radnika dozom većom od godišnje dopuštene koja iznosi 20 mSv. U Sjedinjenim Američkim Državama u Kaliforniji i Teksasu zabilježeno je nekoliko slučajeva ozračenja radnika pod dozimetrijskim nadzorom iznad dopuštene godišnje granice. U srpnju ove godine u gradu Mexico City, ukraden je uređaj koji se primjenjuje u industrijskoj radiografiji s radioaktivnim izvorom ^{192}Ir . U Velikoj Britaniji su se krivo isporučila dva izvora americij/berilij, izvori za industrijsku radiografiju, tvrtki koja nema odobrenje za radioaktivne izvore niti nema program zaštite od zračenja. Osiromašen izvor ^{241}Am pronađen je u Finskoj na metalnom otpadu. Na žalost, svake godine se zabilježi sličan niz radioloških ili nuklearnih nenamjernih incidenata. Također postoji opasnost i od namjernih terorističkih napada koji uključuju raspršenje radioaktivnog materijala. Od 1992. zabilježeno je 6 slučajeva iznošenja ili unošenja visoko obogaćenoga urana i plutonija u Rusku Federaciju [50].

Pri izlaganju visokim dozama, kako je već napomenuto, dolazi do akutnog radijacijskog sindroma i u slučaju da se ne pruži žrtvi bolničko liječenje, predviđa se smrt već nakon 3,5 Gy. Također, osim ovih determinističkih efekata na kojima je fokus u retrospektivnoj dozimetriji u smislu pružanja medicinske pomoći i spašavanja ozračenih žrtava postoje i stohastički efekti za koje vjerojatnost pojavljivanja raste proporcionalo s dozom i posljedice kojih su genetski defekti te pojava tumora koji se javljaju dugo vremena nakon ozračenja. Jednako tako, ozračenje, posebice u terorističkom napadu, stvara i negativne psihološke posljedice.

U Hrvatskoj su uredbom o mjerama zaštite od ionizirajućeg zračenja te postupanjima u slučaju izvanrednog događaja [51], a na temelju preporuka IAEA [52], definirane dvije kategorije ugroze. Prvu kategoriju ugroze predstavljaju objekti u kojima izvanredni događaji mogu izazvati ozbiljne determinističke zdravstvene učinke izvan lokacije na kojoj se obavlja nuklearna djelatnost ili djelatnost s izvorima ionizirajućeg zračenja i imati za posljedicu potrebu primjene hitnih mjera zaštite i spašavanja na ograničenom području, a dugoročnih mjera zaštite i spašavanja na cijelom području Republike Hrvatske. Ovu kategoriju ugroze predstavlja nuklearna elektrana Krško (NEK) u Republici Sloveniji. Prvu kategoriju ugroze predstavlja i brod na nuklearni pogon u Jadranskome moru ukoliko ima reaktore termičke snage veće od 100 MW [39]. Drugu kategoriju ugroze predstavljaju objekti u kojima izvanredni događaji mogu imati za posljedicu doze ionizirajućeg zračenja zbog kojih bi bilo potrebno primijeniti hitne mjere zaštite i spašavanja na ograničenom području, a dugoročne mjere zaštite i spašavanja na širem području Republike Hrvatske. U Republici Hrvatskoj nema takvih objekata, ali navedene posljedice može izazvati plovilo na nuklearni pogon reaktora termičke snage od 2 MW do 100 MW u Jadranskome moru [51].

Temeljem navedenoga u Republici Hrvatskoj najveću opasnost za radiološke i nuklearne incidente predstavlja nuklearna elektrana Krško iz susjedne Republike Slovenije. Prema broju zabilježenih incidenata te potencijalnim opasnostima od radioloških i nuklearnih incidenata velika je važnost poboljšavati i razvijati retrospektivnu dozimetriju u svrhu spašavanja potencijalnih ozračenih žrtava.

3. TEORIJSKA OSNOVICA

U ovom poglavlju prikazana je teorijska osnovica primijenjenih dozimetrijskih, osnovne spektroskopije ESR, te metoda ESR retrospektivne dozimetrije.

3.1. Osnove dozimetrije

Prilikom interakcije zračenja i materije dolazi do apsorpcije energije što može izazvati kemijske i biološke promjene. U ovom poglavlju predstavljene su radiometrijske i dozimetrijske veličine koje opisuju proces apsorpcije energije zračenja.

Polje zračenja možemo opisati radiometrijskom veličinom *tok čestica*, ϕ , koja je dana izrazom:

$$\phi = \frac{dN}{dA} \quad (3.1.1)$$

gdje dN označava broj čestica koji upada na kuglu poprečnoga presjeka dA u slučaju kada snop zračenja nije paralelan (slika 3.1.1. a)) ili na površinu kružnog oblika površine dA u slučaju paralelnog snopa zračenja (slika 3.1.1. b)).

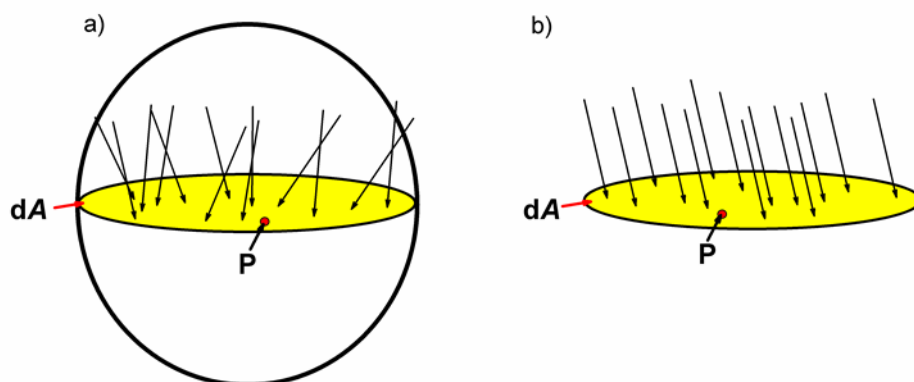
Uz veličinu *tok čestica* koristi se i radiometrijska veličina *tok energije*, Ψ , te je izraz za tok energije monoenergetskih fotona :

$$\Psi = \phi \cdot E \quad (3.1.2)$$

pri čemu je E energija monoenergetskih čestica. U realnoj situaciji imamo polienergetski snop čestica te imamo *spektar energetskega toka*,

$$\Psi(E) = \frac{d\Psi}{dE} \cdot E \quad (3.1.3)$$

U ovom radu korišteno je polje ^{60}Co . Beta raspadom ^{60}Co se raspada u stabilni izotop ^{60}Ni . Aktivirana jezgra ^{60}Ni emitira dvije gama zrake energija 1,17 i 1,33 MeV, no najčešće se u praksi uzima da je polje ^{60}Co monoenergetsko usrednjene energije 1,25 MeV.



Slika 3.1.1. a) Tok polja čestica nasumičnog smjera gibanja u točki P i b) tok polja paralelnoga snopa čestica zračenja u točki P.

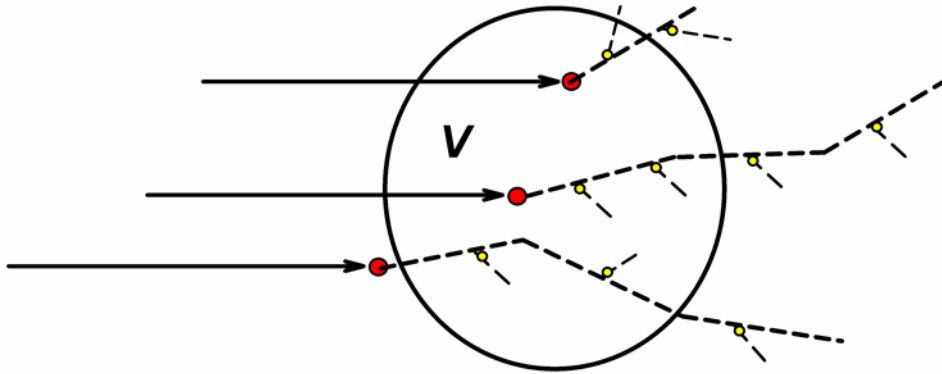
Radiometrijske veličine govore o svojstvima zračenja, dozimetrijske veličine opisuju interakciju zračenja sa materijom te predstavljaju predanu ili apsorbiranu energiju polja zračenja jedinici mase. Dozimetrija je disciplina koja se bavi metodama za kvantitativno određivanje energije pohranjene ionizirajućim zračenjem u točki od interesa u nekom mediju. Kada promatramo volumen od interesa, foton koji ulazi u volumen predaje energiju volumenu mase m , stvara sekundarne elektrone koji daljnjim interakcijama predaju energiju i/ili napuštaju volumen od interesa ukoliko nisu predali svu energiju volumenu. Takvi događaji su stohastički. Energija koja se pohranjuje u jednom događaju, dana je izrazom:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{in} - \varepsilon_{out} + Q \quad (3.1.4)$$

Pri čemu je ε_i energija pohranjena jednim događajem, ε_{in} je energija ulazne ionizirajuće čestice umanjena za masu mirovanja, ε_{out} je zbroj energija svih ionizirajućih čestica nakon interakcije bez masa mirovanja, a Q je promjena energije mase mirovanja čestica prije i nakon interakcije.

Ukupna predana energija volumenu od interesa, ε , je zbroj svih pohranjenih energija u danom volumenu i vremenskom intervalu:

$$\varepsilon = \sum_i \varepsilon_i \quad (3.1.5)$$



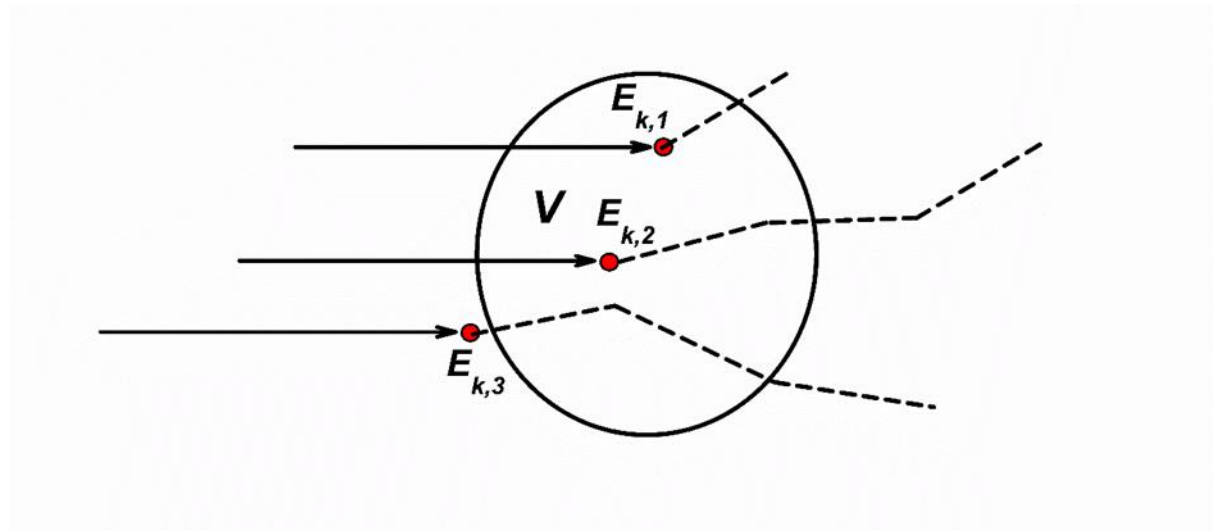
Slika 3.1.2. Shematski prikaz pohrane energije u volumen V .

Kao što je prikazano na slici 3.1.2. svi ulazni primarni fotoni su međusobno nekorelirani kao i sekundarni elektroni nastali od različitih fotona. Pri usporavanju, sekundarni elektron generiraju daljnje sekundarne elektrone. Stoga primarni, sekundarni i sve ostale generacije generiranih sekundarnih elektrona iz toga lanca korelirani su u vremenu i čine jedan polog energije.

Srednja energija koja je predana sekundarnim nabijenim česticama od indirektno ionizirajućih čestica, fotona ili neutrona unutar V , je nestohastička veličina kerma, odnosno kinetičku energiju oslobođenu po jedinici mase, (engl. *kinetic energy released per unit mass*), danom izrazom:

$$K = \frac{d\bar{E}_{tr}}{dm} \quad (3.1.6)$$

Mjerna jedinica za kermu je $[J/kg = Gy]$.



Slika 3.1.3. Shematski prikaz kerme. Samo fotoni kinetičke energije $E_{k,2}$ i $E_{k,3}$ doprinose kermi, a foton kinetičke energije $E_{k,1}$ ne, jer je predao energiju izvan promatranoga volumena V .

Fotoni predaju energiju sekundarnim elektronima neelastičnim sudarima i interakcijama zračenja (zakočno zračenje, pozitron-elektron anihilacija). Energija koju fotoni predaju sekundarnim elektronima kroz neelastične sudare je sudarna kerma, K_{col} , pri čemu gube $(1 - \bar{g})$ udio kerme, pri čemu \bar{g} predstavlja radijativni udio [53]. Energija koju fotoni predaju sekundarnim elektronima interakcijama zračenja je radijacijska kerma, K_{rad} , te tako gube \bar{g} udio kerme. Zbog toga se ukupna kerma dijeli na dva navedena doprinosa:

$$K = K_{col} + K_{rad} = K \cdot (1 - \bar{g}) + K \cdot \bar{g} \quad (3.1.7)$$

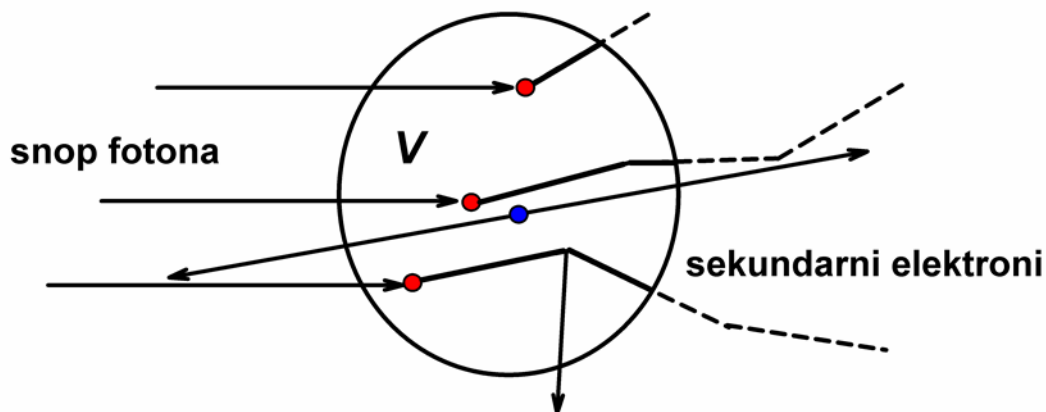
Ujedno se K_{col} povezuje i s veličinom Ψ ,

$$K_{col} = \Psi \cdot \frac{\mu_{en}}{\rho} \quad (3.1.8)$$

pri čemu je $\frac{\mu_{en}}{\rho}$, maseni koeficijent apsorpcije energije, (engl. *mass-energy absorption coefficient*) za monoenergetske fotone u mediju.

Dakle, nenabijene čestice predaju energiju sekundarnim nabijenim česticama pri čemu se definira kerma, dok u drugom koraku nabijene čestice međudjeluju s materijalom mase m u volumenu V te gube energiju koju materijal mase m apsorbira.

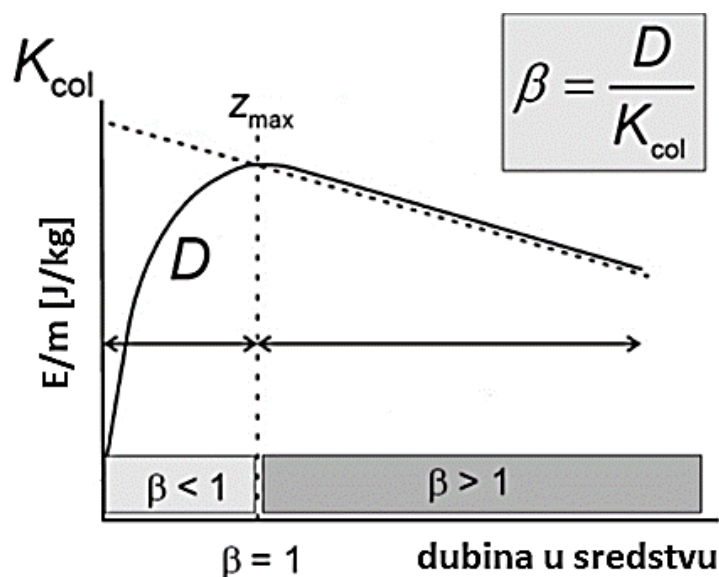
Stoga je apsorbirana doza D jednaka ukupno predanoj energiji na materijal mase m sudarima duž puta svih sekundarnih čestica unutar zadanoga volumena V , a prikazana je na slici 3.1.4. [53].



Slika 3.1.4. Shematski prikaz apsorbirane doze u nekom materijalu.

Za razliku od kerme, apsorbirana doza D uključuje pohranu energije bilo kojih nabijenih čestica u volumenu V , a ne samo onih koje nastaju djelovanjem ulaznih fotona, a isto tako i gubitak energije koju sekundarni elektroni koji izađu iz promatranoga volumena V odnose sa sobom. Zbog ovoga je veza između kerme i apsorbirane doze D dobro definirana samo kada postoji ravnoteža nabijenih čestica takva da je ukupna energija od nabijenih čestica koje ulaze u volumen V jednaka ukupnoj energiji koju pohranjuju nabijene čestice kada napuste volumen V [54]. Ovaj princip ravnoteže nabijenih čestica CPE (engl. *charged particle equilibrium*) primijenjen u praksi omogućuje mjerenje kerme u zraku ionizacijskom komorom volumena V ispunjenoga zrakom, odnosno apsorbirana doza u zraku, definirano s obzirom na specifični materijal u kojem se događa interakcija .

Budući fotoni najčešće napuste volumen V , uobičajeno je povezivati apsorbiranu dozu D sa sudarnom kermom, K_{col} . Budući da sekundarni elektroni nastali u volumenu V od primarnih fotona imaju konačan doseg te mogu napustiti V slijedi da je $K_{col} \neq D$. Kada se uspostavi CPE, tada je $K_{col} = D$ te u tom području gdje apsorbirana doza raste u mediju, a naziva se područje porasta doze (engl. *build up*), možemo mjeriti kermu i tvrditi da smo izmjerili apsorbiranu dozu D u mediju (slika 3.1.5.).



Slika 3.1.5. Na udaljenosti $z < z_{\max}$, $\beta = \frac{D}{K_{\text{col}}} < 1$, je područje porasta apsorbirane doze (engl. *build up*) na udaljenosti $z = z_{\max}$ je postignut CPE, na udaljenosti $z > z_{\max}$, je područje tranzijentalne ravnoteže nabijenih čestica [53].

U uvjetima CPE, $\beta = \frac{D}{K_{\text{col}}} = 1$, i prema izrazu (3.1.8), apsorbiranu dozu u dva različita medija, m_1 i m_2 , možemo odrediti iz izraza:

$$\frac{D_{m1}}{D_{m2}} = \frac{\left(\frac{\mu_{\text{en}}}{\rho}\right)_{m1}}{\left(\frac{\mu_{\text{en}}}{\rho}\right)_{m2}} \quad (3.1.9)$$

U slučaju da je materijal u kojemu želimo odrediti apsorbiranu dozu sastavljen od više kemijskih spojeva maseni koeficijent apsorpcije energije u tom slučaju poprima oblik [55]:

$$\frac{\mu_{\text{en}}}{\rho} = \sum_i \frac{w_i \mu_{\text{en}i}}{\rho_i} \quad (3.1.10)$$

pri čemu je w_i težinski udio i -tog spoja.

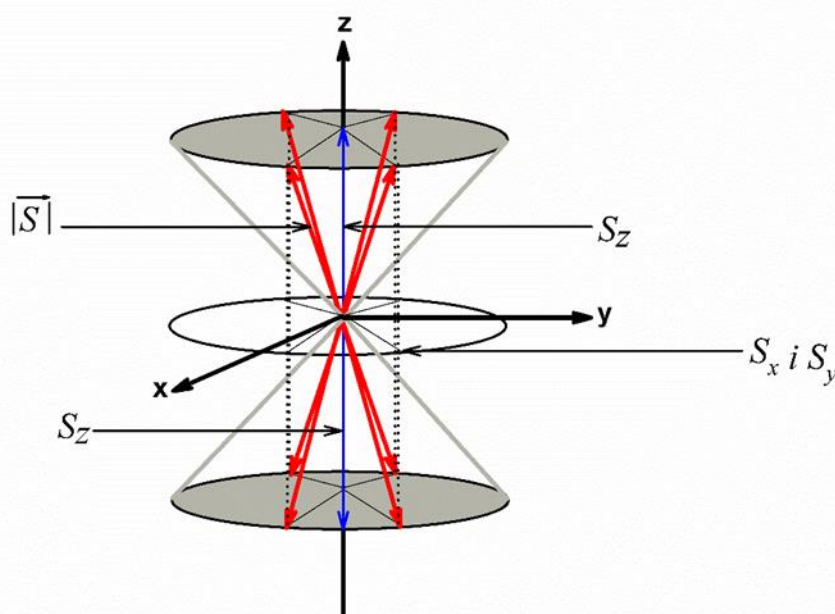
U našem eksperimentu mjerili smo u polju ^{60}Co ionizacijskom komorom kermu u zraku odnosno apsorbiranu dozu u zraku te smo iz izraza (3.1.9) odredili apsorbiranu dozu u uzorku lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnog stakla nakon čega su slijedila mjerenja spektroskopijom ESR.

3.2. Osnove elektronske spinske rezonancije

Kako je u ovom istraživanju cilj poboljšanje detekcije spektroskopijom elektronske spinske rezonancije kao retrospektivne metode fizikane dozimetrije, u ovom poglavlju predstavljene su osnovne fizikalne zakonitosti ESR metode.

Spektroskopskom metodom elektronske spinske rezonancije opažaju se spinski magnetski momenti nesparenih elektrona.

Elektron spina \vec{S} , apsolutne vrijednosti $\frac{1}{2}$, kako je prikazano na slici 3.2.1., ima dva moguća stanja projekcije spina na os z , S_z , koja može poprimiti vrijednosti $\pm \frac{1}{2} \hbar$. Stanje s pozitivnom komponentom S_z nazivamo α stanjem, a s negativnom komponentom S_z β stanjem. Energija α i β stanja je jednaka te ih zbog toga nazivamo degenerativnima.



Slika 3.2.1. Intrinzična kutna količina gibanja elektrona je vektor duljine $|\vec{S}| = \sqrt{\frac{3}{4}} \hbar$. Prema pravilima kvantne mehanike, ako prikazujemo spin u kartezijevom sustavu, određena je samo jedna komponenta vektora spina, najčešće je to komponenta S_z koja može poprimiti vrijednosti $\pm \frac{1}{2} \hbar$, što definira α i β stanje, dok ostale dvije komponentne vektora spina, S_x i S_y nisu definirane te zbog toga α i β mogu imati bilo koju orijentaciju na površini stošca.

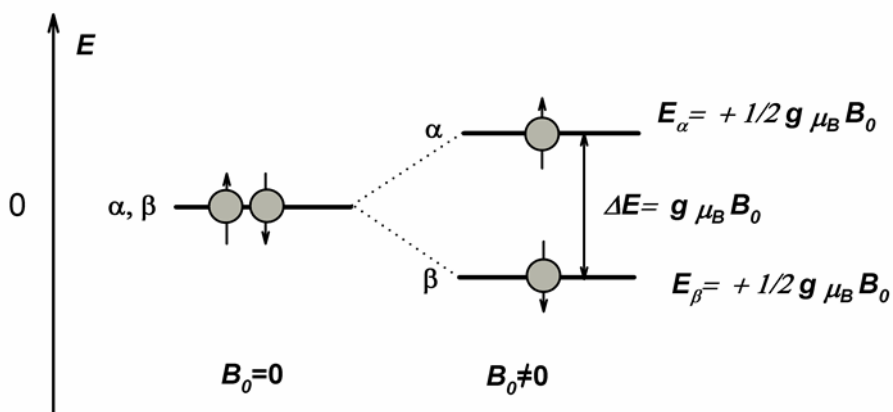
Elektron je nabijena čestica te zbog spina ima magnetski moment $\vec{\mu}_e$:

$$\vec{\mu}_e = -\gamma_e \hbar \vec{S} = -g_e \beta_e \vec{S} \quad (3.2.1)$$

pri čemu je $\gamma_e = 1,76 \cdot 10^{11} \text{s}^{-1} \text{T}^{-1}$ žiromagnetski omjer elektrona, $\beta_e = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{JT}^{-1}$ je Bohrov magneton za elektron, g_e je Landé-ov ili g -faktor za slobodni elektron, čija je vrijednost 2.0023 [35, 56, 57].

U prisustvu vanjskog magnetskog polja, \vec{B}_0 , cijepaju se degenerativna energetska stanja α i β pri čemu je interakcija opisana hamiltonijanom:

$$\mathcal{H}_0 = g_e \beta_e \vec{S} \vec{B}_0 \quad (3.2.2)$$



Slika 3.2.2. Zeemanov efekt – razdvajanje energijskih nivoa spinskog sistema u vanjskom magnetnom polju.

Izaberemo li referentni sustav s magnetskim poljem u smjeru osi z , hamiltonijan interakcije poprima oblik:

$$\mathcal{H}_0 = g_e \beta_e S_z B_0 \quad (3.2.3)$$

A degenerativna energetska stanja E_α i E_β dana su izrazima:

$$E_\alpha = \frac{1}{2} g_e \beta_e B_0 \quad (3.2.4a)$$

$$E_\beta = -\frac{1}{2} g_e \beta_e B_0 \quad (3.2.4b)$$

Te njihova razlika iznosi:

$$\Delta E = g_e \beta_e B_0 \quad (3.2.5)$$

Cijepanje energetskih nivoa elektronskog spina u prisutnosti vanjskog magnetskog polja, prikazano na slici 3.2.2., nazivamo elektronsko Zeemanovo cijepanje, a interakciju magnetskog momenta elektrona i vanjskog magnetskog polja elektronska Zeemanova interakcija [35, 56, 57].

Spin elektrona u stanju niže energije može apsorbirati kvant energije elektromagnetskog zračenja $h\nu$. Ako energija toga kvanta elektromagnetskog zračenja zadovoljava izraz (3.2.5) ispunjen je uvjet rezonancije,

$$h\nu = \hbar\omega = g_e \beta_e B_0 \quad (3.2.6)$$

Kako bi spinski sistem apsorbirao energiju elektromagnetskih mikrovalova, uz statičko magnetsko polje jakosti B_0 , usmjereno duž osi z , imamo slabo i promjenjivo magnetsko polje jakosti B_1 ($B_1 \ll B_0$) koje rotira u ravnini xy kutnom frekvencijom ω . Ukupno polje sada možemo pisati na sljedeći način:

$$\vec{B} = B_1(\vec{i}\cos\omega t + \vec{j}\sin\omega t) + B_0\vec{k} \quad (3.2.7)$$

U svijetu uobičajeno se koristi šest vrsta spektrometara (tablica 3.2.1) određenih prema frekvencijskom pojasu odnosno magnetskom polju na kojem je zadovoljen uvjet rezonancije. Povećanje osjetljivosti vezano je uz porast frekvencije. Za više frekvencije neophodne su manje ESR rezonantne šupljine, a time i manja količina upotrebljivog uzorka. Dobar kompromis između osjetljivosti i veličine uzorka postiže se u X-pojasnom frekvencijskom području. Stoga je to i najzastupljeniji ESR spektrometar. U X-pojasnom spektrometru u standardnom magnetskom polju 350 mT, za $g=2,0023$, frekvencija ν prema izrazu (3.2.7) poprima vrijednost oko 9,5 GHz [35]. Postizanje uvjeta rezonancije moguće je bilo mijenjanjem kutne frekvencije ω bilo mijenjanjem magnetskog polja, no u praksi ω se drži fiksnim a mijenja se B_0 , tako se dobiva apsorpcijski ESR spektar na kojem je apsorpcijska linija prikazana kao funkcija magnetskog polja B .

Tablica 3.2.1. Vrste ESR spektrometara prema frekvenciji i rezonantnom magnetsko polju.

Frekvencija (GHz)	Oznaka	Rezonantno magnetsko polje (mT)
1,1	L	39,2
3	S	107
9,5	X	350
34	Q	1200
94	W	3400
140	D	4900

3.2.1 Spinski hamiltonijan

U realnom slučaju, na elektron u atomima i molekulama utječu i druge interakcije osim Zeemanove. Ukupni Hamiltonijan tog sistema možemo prikazati sljedećim izrazom :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{CF} + \mathcal{H}_{LS} + (\mathcal{H}_{SS} + \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{Zn} + \mathcal{H}_{II} + \mathcal{H}_Q) \quad (3.2.1.1)$$

Prva tri člana desne strane jednadžbe su prostorno ovisni, ostali su spinski ovisni članovi hamiltonijana [35, 56, 57].

Doprinos \mathcal{H}_{el} ukupnom hamiltonijanu sadrži zbroj kinetičkih energija pojedinih elektrona, potencijalne energije svakog elektrona u odnosu na jezgru, te energije interakcije među elektronima:

$$\mathcal{H}_{el} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i,n} \frac{Zne^2}{r_{ni}} + \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.2.1.2)$$

Drugi član, \mathcal{H}_{CF} , opisuje energiju kristalnog polja od elektrostatički naboja iona i kovalentnih kemijskih veza. Interakcija između spina \vec{S} i orbitalnog momenta \vec{L} , tzv. spin-staza interakcija, opisana je trećim članom:

$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda \cdot \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.2.1.3)$$

u kojem je λ konstanta interakcije spin-staza, \vec{L} orbitalni, a \vec{S} spinski angularni moment.

Član \mathcal{H}_{SS} opisuje spin-spin dipolnu interakciju među elektronima, dok se član \mathcal{H}_{Ze} odnosi na energiju Zeemanove interakcije za elektron, tj. interakciju magnetskog momenta elektrona s vanjskim magnetskim poljem:

$$\mathcal{H}_{Ze} = \beta_e \cdot \vec{B} \cdot (\vec{L} + 2\vec{S}) = \beta_e \cdot \vec{S} \cdot g_e \cdot \vec{B} \quad (3.2.1.4)$$

Član hiperfine interakcije \mathcal{H}_{hf} , odgovoran za hiperfinu strukturu ESR linije, opisuje interakciju spina elektrona sa spinovima prisutnih jezgri, \vec{I}_i :

$$\mathcal{H}_{hf} = \vec{S} \cdot \sum_i \vec{A}_i \cdot \vec{I}_i \quad (3.2.1.5)$$

U ovoj jednadžbi je A_i , konstanta hiperfine interakcije, tenzorska veličina, najčešće anizotropnog karaktera.

Nuklearni Zeemanov član \mathcal{H}_{Zn} opisuje interakciju magnetskog momenta jezgre s vanjskim magnetskim poljem:

$$\mathcal{H}_{Zn} = - \sum_i g_{ni} \cdot \beta_n \cdot \vec{B} \cdot \vec{I}_i \quad (3.2.1.6)$$

gdje β_n nuklearni Bohrov magneton, a g_n nuklearni g -faktor.

Članovi \mathcal{H}_{II} i \mathcal{H}_Q predstavljaju nuklearnu spin-spin interakciju i kvadrupolnu interakciju, tj. interakciju između kvadrupolnog momenta jezgre i gradijenta električnog polja.

Doprinosi \mathcal{H}_{el} , \mathcal{H}_{CF} i \mathcal{H}_{LS} imaju mnogo veće energije od članova hamiltonijana koji djeluju na spinski dio valne funkcije. Zbog toga ne utječu na ESR spektar, dok je hamiltonijan koji određuje ESR spektar naših uzoraka dan sljedećim članovima:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Ze} + \mathcal{H}_{hf} + \mathcal{H}_{Zn} \quad (3.2.1.7)$$

Ako promatramo spinski sistem ($S=1/2$, $I=1/2$) u vanjskom magnetskom polju, koristeći račun smetnje prvog reda, hamiltonijan poprima oblik:

$$\mathcal{H} = \beta_e g_e \vec{S} \cdot \vec{B} - \beta_n g_n \vec{B} \cdot \vec{I} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} \quad (3.2.1.8)$$

Tenzor hiperfine interakcije \vec{A} sadrži fermijevu kontaktnu interakciju (izotropni dio) i dipolnu interakciju (anizotropni dio):

$$\vec{A} = a\vec{I} + \vec{T} \quad (3.2.1.9)$$

Izotropni dio jednak je $tr(\vec{A})/3$, a \vec{T} je tenzor dipolarnog hiperfinog cijepanja, anizotropni dio:

$$\mathcal{H} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} = \mathcal{H}_{hf}^F + \mathcal{H}_{SI} \quad (3.2.1.10)$$

Vjerojatnost pronalaženja elektrona na položaju jezgre opisuje Fermijeva kontaktna hiperfina interakcija i dana je izrazom:

$$\mathcal{H}_{hf}^F = a \vec{S} \cdot \vec{I} \quad (3.2.1.11)$$

$$a = \frac{8\pi g_0 \beta_e}{3h} g_n \beta_n \rho(r_n) \quad (3.2.1.12)$$

gdje je h Planckova konstanta, g_0 izotropni elektronski g faktor, g_n nuklearni g faktor, β_e i β_n Bohrov i nuklearni magneton, a $\rho(r_n)$ gustoća elektronskog spina na mjestu jezgre.

Anizotropna interakcija dana je izrazom:

$$\mathcal{H}_{SI} = \frac{\mu_0 g_e \beta_e g_n \beta_n}{4\pi} \left\{ \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{S} \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{I} \cdot \vec{S}}{r^3} \right\} \quad (3.2.1.13)$$

gdje je r udaljenost između jezgre i elektrona. U matričnom zapisu tu interakciju možemo prikazati na ovaj način:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{SI} &= \vec{I} \cdot \vec{T} \cdot \vec{S} \\ &= T_{xx} S_x I_x + T_{xy} (S_x I_y + S_y I_x) + T_{xz} (S_x I_z + S_z I_x) + T_{yy} S_y I_y + T_{yz} (S_y I_z + S_z I_y) + T_{zz} S_z I_z \end{aligned} \quad (3.2.1.14)$$

gdje je T tenzor dipolarnog hiperfinog cijepanja čiji dijagonalni elementi imaju oblik:

$$T_{ii} = \frac{\mu_0 g_e \beta_e g_n \beta_n}{4\pi} \left\{ \frac{3i^2 - r^2}{r^5} \right\} \quad i = x, y, z \quad (3.2.1.15)$$

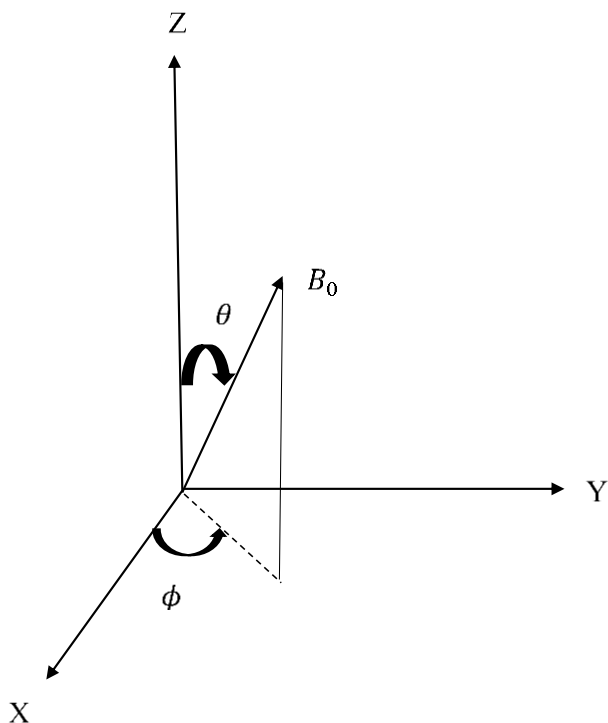
3.2.2. Anizotropija Zeemanove interakcije - g -tenzor

ESR spektar amorfni tvari određen je anizotropijom g -vrijednosti jer je svaki radikal orijentiran specifično u odnosu na vanjsko magnetsko polje. Budući da rezonantna frekvencija paramagnetskog centra ovisi o toj orijentaciji, rezultirajući spektar dobiva širinu. U amorfnoj tvari svaka orijentacija radikala je jednako vjerojatna te je ukupni ESR spektar dan kao suma doprinosa svake orijentacije [35, 58].

Glavne g -vrijednosti koje daju efektivnu g -vrijednost mogu se dobiti iz obilježja spektra čiji oblik ovisi o simetriji uzorka. U slučaju simetrije paramagnetskih centara nema anizotropije u ESR spektru te je g -vrijednost neovisna o orijentaciji uzorka. Kada imamo anizotropiju uzorka utjecaj magnetskoga polja ovisi o orijentaciji uzorka te se g -vrijednost prikazuje tenzorom, osnovna jednadžba ESR rezonancije (3.2.6) poprima oblik:

$$h \cdot \nu = \mu_B g(\theta, \Phi) B \quad (3.2.2.1)$$

gdje su θ i Φ polarni kutevi između magnetskog polja i glavnih osi g -tenzora, prikazano na slici 3.2.2.1.



Slika 3.2.2.1. Smjer magnetskog polja B_0 u odnosu na glavne osi g -tenzora x, y i z .

Zbog ovisnosti g -vrijednosti o orijentaciji Zeemanov hamiltonijan poprima nešto kompleksniji oblik:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \vec{g} \cdot \vec{B} \quad (3.2.2.2)$$

gdje je μ_B Bohrov magneton, $\vec{S} = (S_x, S_y, S_z)$ je Pauli vektor operator spina, a \vec{g} je g -tenzor, odnosno 3×3 g -matrica. Eksplicitni izraz za $g(\Theta, \Phi)$ možemo dobiti ako komponente magnetskog polja zapišemo u sustavu osi g -tenzora koristeći polarne kutove Θ i Φ .

$$B_0^x = B_0 \sin\Theta \cos\Phi$$

$$B_0^y = B_0 \sin\Theta \sin\Phi \quad (3.2.2.3)$$

$$B_0^z = B_0 \cos\Theta$$

gdje su B_0^x, B_0^y, B_0^z komponente magnetskog polja u x, y i z smjeru.

Ako hamiltonijan (3.2.2.2) prikažemo tenzorski dobivamo izraz:

$$\mathcal{H} = \mu_B \cdot \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} g_1 & 0 & 0 \\ 0 & g_2 & 0 \\ 0 & 0 & g_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} B_0^x \\ B_0^y \\ B_0^z \end{bmatrix} \quad (3.2.2.4)$$

gdje su g_1, g_2 i g_3 glavne vrijednosti g -tenzora.

Za amorfne tvari postoje glavne vrijednosti g -tenzora, ali ne i glavni smjerovi tenzora u odnosu na osi molekule. Nakon što primijenimo izraze (3.2.2.3) u izraz (3.2.2.4) dobivamo izraz:

$$\mathcal{H} = \mu_B (g_1 B_0 \sin\Theta \cos\Phi \cdot S_x + g_2 B_0 \sin\Theta \sin\Phi \cdot S_y + g_3 B_0 \cos\Theta \cdot S_z) \quad (3.2.2.5)$$

Ukupno polje koje osjeti spin \vec{S} je magnetsko polje B_0 na koje se veže lokalno magnetsko polje B_{local} te daje ukupno efektivno polje, B_{eff} . Rezultat je da se spin kvantizira duž polja B_{eff} . Konačno, nakon primjene izraza za Paulijeve matrice [1], dobivamo izraz za efektivnu g -vrijednost:

$$g(\Theta, \Phi) = \sqrt{\sin^2\Theta \cdot \cos^2\Phi \cdot g_1^2 + \sin^2\Theta \cdot \sin^2\Phi \cdot g_2^2 + \cos^2\Theta \cdot g_3^2} \quad (3.2.2.6)$$

Dosadašnja razmatranja anizotropije g -tenzora uključivala su samo interakciju spina elektrona s primijenjenim magnetskim poljem. Anizotropija g -vrijednosti također ovisi i o spin-orbit vezanju, λ . Iako je orbitalni angularni moment potisnut, utjecaj vezanja λ povlači i njegov utjecaj što je glavni uzrok devijacije g -vrijednosti od g_e za slobodni elektron ($\Delta g = g - g_e$). Spin-orbit vezanje miješa osnovno stanje s pobuđenim stanjima pri čemu nastaje utjecaj

orbitalnog angularnog momenta na osnovno stanje. Ovo pak uzrokuje lokalno magnetsko polje, B_{local} , koje se veže na polje B_0 te uzrokuje g -pomake [35, 58].

Koliki doprinos će biti doprinos pojedini orbitalnih stanja opisano je sljedećim izrazom:

$$g_{ij} = g_e \delta_{ij} + 2\lambda \sum_{m \neq 0} \frac{\langle m | l_i | n \rangle \langle n | l_j | m \rangle}{E_n - E_m} \quad (3.2.2.7)$$

pri čemu su ij koordinatne osi molekule, λ je konstanta spin-orbit vezanja, $E_{n,m}$ je energija pojedinačno zauzetog stanja molekularne orbite, SOMO, (engl. *Singly Occupied Molecular Orbit*), m označava popunjene i prazne molekulske orbitale, l_i je komponenta operatora orbitalnog angularnog momenta. Dakle, devijacija glavne g -vrijednosti od vrijednosti g_e slobodnog elektrona posljedica su orbitalnog kutnog momenta nesparenog elektrona [35].

3.2.3. Oblik ESR linije - Blochove jednadžbe

Budući da elektronski spinski sustav ne možemo opisati kvantno-mehaničkom valnom funkcijom, koristimo klasičan opis.

Jednadžba gibanja magnetskog momenta elektrona $\vec{\mu}_e$ u vanjskom magnetskom polju B_0 je:

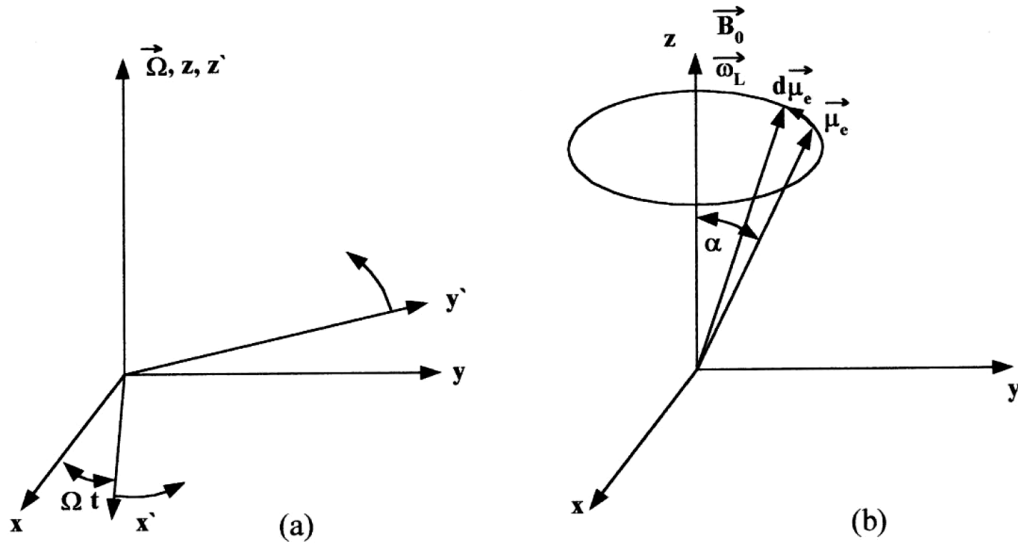
$$\frac{1}{\gamma_e} \frac{d\vec{\mu}_e}{dt} = \vec{B}_0 \times \vec{\mu}_e \quad (3.2.3.1)$$

U konstantnom magnetskom polju \vec{B}_0 , rješenje jednadžbe (3.2.3.1) predstavlja precesiju magnetskog momenta elektrona $\vec{\mu}_e$ kružnom frekvencijom $\omega_0 = \gamma_e B_0$ (Larmorova frekvencija) oko smjera magnetskog polja [35, 56, 57].

Jednadžbu (3.2.3.1) rješavamo koristeći laboratorijski i rotirajući koordinatni sustav. Neka je xyz (laboratorijski) nepomični koordinatni sustav i $x'y'z'$ sustav koji rotira kutnom brzinom $\vec{\Omega}$.

Uz pretpostavku da su osi z i z' identične i da sustav $x'y'z'$ rotira oko z' osi, tj. $\vec{\Omega} = \Omega \vec{k}$ (slika 3.2.3.1. a)) jednadžba gibanja (3.2.3.1) u rotirajućem sustavu ima oblik:

$$\frac{d'\vec{\mu}_e}{dt} = (\gamma_e \vec{B}_0 - \vec{\Omega}) \times \vec{\mu}_e \quad (3.2.3.2)$$



Slika 3.2.3.1. a) laboratorijski i rotirajući koordinatni sustav. b) precesija magnetskog momenta elektrona u vanjskom magnetskom polju.

Ako je $\vec{\mu}_e$ konstantan u rotirajućem sustavu, u laboratorijskom sustavu precesira oko \vec{B}_0 s kutnom brzinom $\Omega = \omega_L = \gamma_e B_0$, koja se naziva Larmorova frekvencija, slika 3.2.3.1. b). Magnetski moment $\vec{\mu}_e$ uglavnom je nagnut za neki kut α prema \vec{B}_0 . Mikrovalno polje \vec{B}_1 , može se u laboratorijskom sustavu prikazati izrazom:

$$\vec{B} = \vec{i}B_1 \cos \omega t + \vec{j}B_1 \sin \omega t + \vec{k}B_0 \quad (3.2.3.3)$$

gdje je ω kutna brzina mikrovalnog polja.

Jednadžba gibanja magnetskog momenta elektrona u magnetskom polju \vec{B} , u laboratorijskom sustavu (3.2.3.1) izgleda:

$$\frac{d\vec{\mu}_e}{dt} = \gamma_e \vec{B} \times \vec{\mu}_e \quad (3.2.3.4)$$

Dok u rotirajućem sustavu poprima oblik:

$$\frac{d'\vec{\mu}_e}{dt} = (\gamma_e \vec{B} - \omega \vec{k}') \times \vec{\mu}_e = \gamma_e \vec{B}_{ef} \times \vec{\mu}_e \quad (3.2.3.5)$$

gdje je:

$$\vec{B}_{ef} = B_1 \vec{i}' + (B_0 - \frac{\omega}{\gamma_e}) \vec{k}' \quad (3.2.3.6)$$

\vec{B}_{ef} je magnetsko polje koje osjeća magnetski moment $\vec{\mu}_e$ u rotirajućem koordinatnom sustavu. Ako je ispunjen uvjet rezonancije $\omega_0 = \gamma_e B_0$, tada je $\vec{B}_{ef} = B_1$, te $\vec{\mu}_e$ precesira oko B_1 .

Izrazi za μ_e vrijede i za makroskopsku magnetizaciju \vec{M} , $\vec{M} = \sum_i \mu_{ei}$. Nalazi li se uzorak samo u vanjskom magnetskom polju, $\vec{B}_0 = B_0 \vec{k}$, ravnotežna magnetizacija \vec{M}_0 bit će proporcionalna ravnotežnoj magnetizaciji naseljenosti nivoa, n_0 :

$$\vec{M}_0 = M_0 \vec{k} = -\gamma_e \hbar n_0 \vec{k} \quad (3.2.3.7)$$

Ako gledamo sistem od N spinova sa $S=1/2$, u statičkom magnetskom polju iznosa B_0 u smjeru z , koji ne interagiraju ni međusobno niti s okolinom, tada u termičkoj ravnoteži imamo Boltzmanovu raspodjelu populacija na dva nivoa (α i β):

$$\frac{n_\alpha^0}{n_\beta^0} = \exp\left(\frac{-2\beta_e B_0}{kT}\right) \quad (3.2.3.8)$$

gdje su n_α^0 i n_β^0 ravnotežne populacije na gornjem i na donjem nivou ($n_\alpha^0 + n_\beta^0 = n_0$).

Zbog interakcije spina i rešetke dešavaju se relaksacijski procesi te se komponenta magnetizacije M_z mijenja:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.2.3.9)$$

Vrijeme T_1 je relaksacijsko vrijeme spin-rešetka, a još se naziva i longitudinalno vrijeme relaksacije elektrona, jer određuje brzinu promjene longitudinalne magnetizacije M_z [35, 56-58].

Proces relaksacije spin-spin, ne mijenja energiju spinskog sistema. Promjena transverzalnih komponenta magnetizacije može se opisati izrazima:

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{-M_x}{T_2} \quad (3.2.3.10 a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \frac{-M_y}{T_2} \quad (3.2.3.10 b)$$

Relaksacijsko vrijeme spin-spin, T_2 , nazivamo još i transverzalno vrijeme relaksacije [35, 56-58].

Konačno, ponašanje elektronske magnetizacije \vec{M} pod utjecajem polja \vec{B}_0 , mikrovalnog polja \vec{B}_1 i procesa relaksacije u laboratorijskom sustavu možemo prikazati Blochovim jednažbama:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma_e (\vec{B} \times \vec{M})_x - \frac{M_x}{T_2} \quad (3.2.3.11a)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma_e (\vec{B} \times \vec{M})_y - \frac{M_y}{T_2} \quad (3.2.3.11b)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \gamma_e (\vec{B} \times \vec{M})_z - \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.2.3.11c)$$

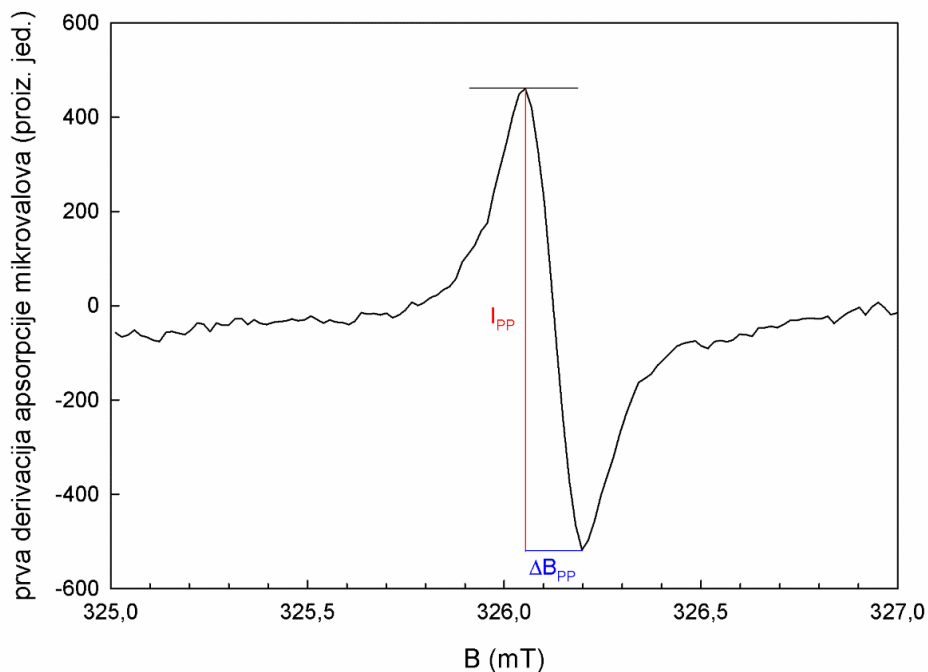
Odnosno u sustavu koji rotira kutnom brzinom ω oko \vec{B}_0 :

$$\frac{dM_{x'}}{dt} = M_{y'}(\omega - \omega_0) - M_{x'}/T_2 \quad (3.2.3.12a)$$

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} - \gamma_e M_{z'} B_1 - M_{x'}(\omega - \omega_0) \quad (3.2.3.12b)$$

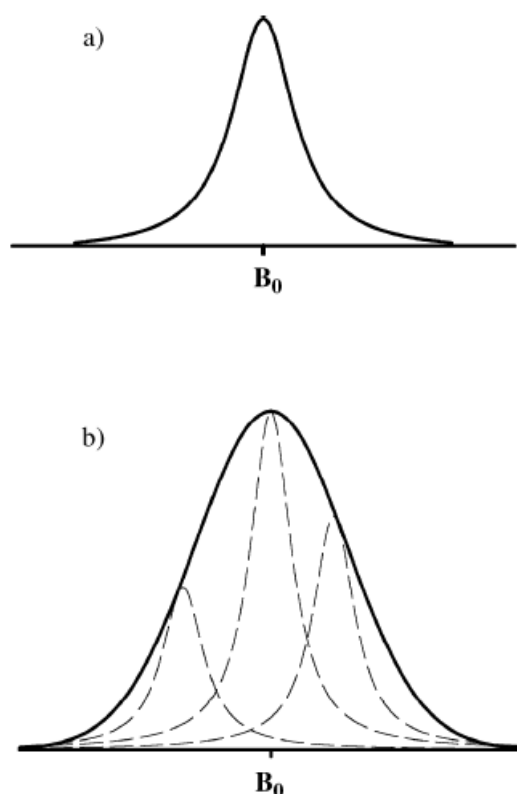
$$\frac{dM_{z'}}{dt} = \gamma_e M_{y'} B_1 - (M_{z'} - M_0)/T_1 \quad (3.2.3.12c)$$

Na slici 3.2.3.2. prikazana je prva derivacija apsorpcijskog ESR spektra s glavnim karakteristikama. Širina linije je obrnuto proporcionalna relaksacijskom vremenu T_2 .



Slika 3.2.3.2. Prva derivacija apsorpcijskog ESR spektra i glavne karakteristike, vrh-vrh amplituda, I_{PP} , te širina linije, ΔB_{PP} .

U amorfim uzorcima slobodni radikali su orijentirani nasumično u odnosu na magnetsko polje te je ESR linija superpozicija više linija. U ovom slučaju širina ESR linije je mnogo šira od $1/T_2$ te ju nazivamo nehomogenom. Prikaz razlika između homogenog i nehomogenog širenja linije u apsorpcijskom ESR signalu prikazan je na slici 3.2.3.3.



Slika 3.2.3.3. Širenje apsorpcijske krivulje a) homogeno i b) nehomogeno.

Pojava saturacije povezana je s vremenima relaksacije T_1 i T_2 te stoga daje informaciju o okruženju elektronskog spina. Previsoka snaga mikrovalova vodi do zasićenja spinskih prijelaza te do mogućeg gubitka signala i rezolucije očitavanja. Stupanj zasićenja, odnosno saturacije iskazuje se saturacijskim faktorom s :

$$s = \gamma_e^2 \cdot B_1^2 \cdot T_1 \cdot T_2 \quad (3.2.3.13)$$

gdje je γ_e žiromagnetski omjer ($\gamma_e = g_e/2m_e$). Dakle, saturacija ovisi o svojstvima uzorka te o polju B_1 .

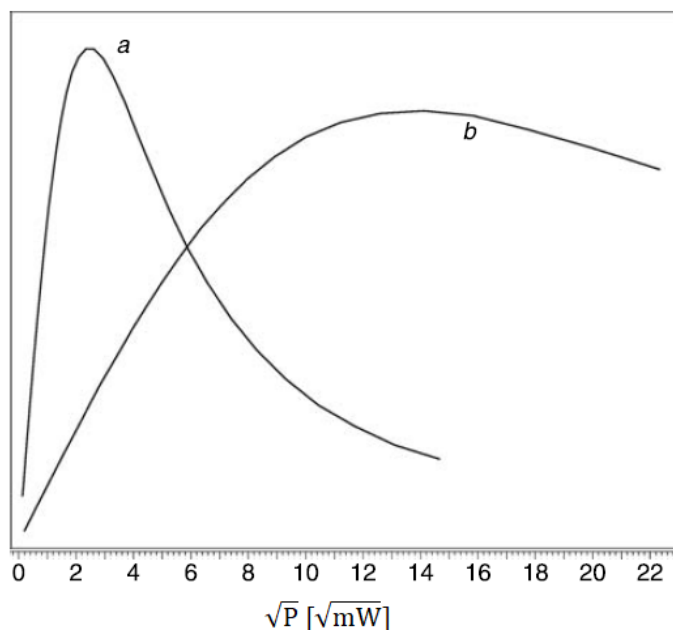
Nadalje, saturacijska krivulja se može analizirati parametrom $P_{1/2}$ koji označava snagu mikrovalova na kojoj signal padne za 50% u odnosu na nesaturirani signal.

Prilagodba na saturacijsku krivulju oblika:

$$I = \frac{I_0 \sqrt{P}}{(1 + P/P_{1/2})^{b/2}} \quad (3.2.3.14)$$

omogućuje da parametriziramo saturacijsku krivulju parametrima $P_{1/2}$, b i I_0 . Parametar b daje informaciju o homogenosti ($b \approx 3$) ili nehomogenosti ESR linije ($b \approx 1$), a I_0 je početni nagib saturacijske krivulje [35].

Nadalje, konverzijski faktor rezonatora te veličina rezonatora utječu na saturaciju. Utjecaj konverzijskog faktora rezonatora te veličine rezonatora prikazan je na slici 3.2.3.4. Manji rezonator daje saturaciju na puno nižoj vrijednosti snage mikrovalova (krivulja a) za razliku od većeg rezonatora (krivulja b). Na slici 3.2.3.4. je prikazano kako isti uzorci mjereni u različitim rezonatorima pokazuju različita saturacijska svojstva. Saturacijska krivulja uzorka DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) mjenenog u manjem rezonatoru pokazuje oblik za homogenu ESR liniju dok isti uzorak mjenen u većem rezonatoru pokazuje oblik nehomogene ESR linije. Homogeni spektar nakon postignutog maksimuma postiže nagli pad I_{PP} amplitude signala s povećanjem snage mikrovalova, dok idealni, nehomogeni signal nakon maksimuma I_{PP} amplitude zadržava konstantnu vrijednost s povećanjem snage mikrovalova [35].



Slika 3.2.3.4. Ovisnost saturacije o rezonatoru mjerena na uzorku DPPH (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil) u dvije različite šupljine. Homogeni spektar (krivulja a) postiže $P_{1/2}$ na 11 mW (manji rezonator) a nehomogeni (krivulja b) na 377 mW (veći rezonator) [35].

3.3. Retrospektivna ESR dozimetrija

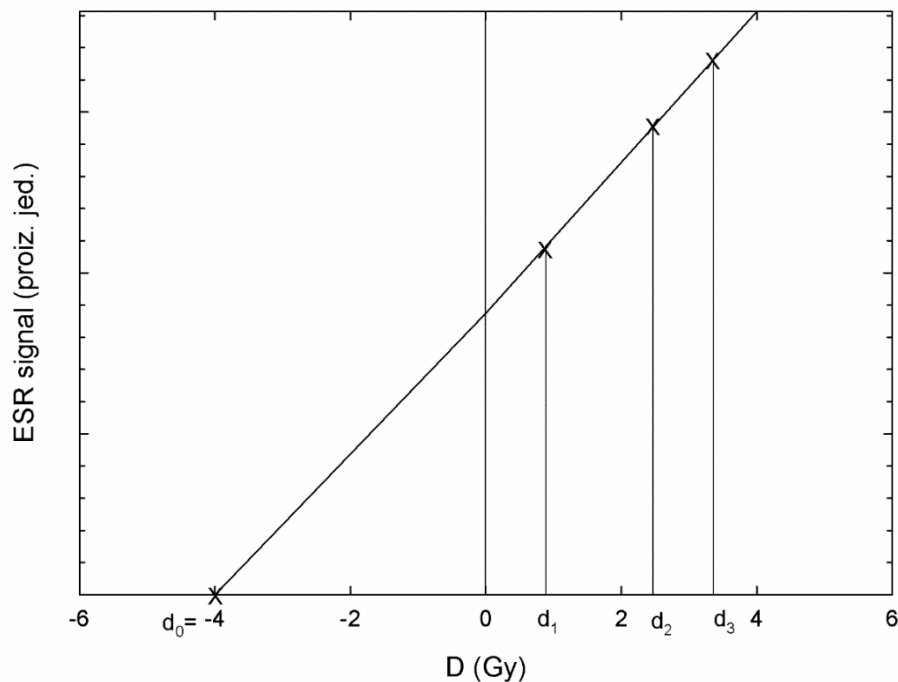
Retrospektivna dozimetrija podrazumijeva rekonstrukciju apsorbirane doze u danom materijalu prisutnom kod i u blizini pojedinca nakon izlaganja ionizirajućem zračenju. Ujedno, retrospektivna dozimetrija doprinosi dugoročnom istraživanju stohastičnih efekata te epidemioloških posljedica ionizirajućeg zračenja. U većini objavljenih istraživanja radi se o gama zračenju.

Međudjelovanje ionizirajućeg zračenja i materije rezultira različitim procesima od kojih su najčešći pobuđenje elektrona u viši energetski nivo, izbijanje elektrona iz elektronske orbitale ili elektronski uhvat u slobodnu elektronsku orbitalu. Sekundarni produkti ovih procesa imaju različiti životni vijek od 10^{-13} s do nekoliko godina. Nakon izlaganja ionizirajućem zračenju veliki broj molekula sadrži nesporeni elektron. Takve se molekule nazivaju slobodnim radikalima. Zbog svojih paramagnetskih svojstava, takve se molekule analiziraju metodom elektronske spinske rezonancije, ESR [35].

Jedna od najranijih primjena ESR retrospektivne dozimetrije, [23] 1982. godine je radiološka nesreća kada je osoba ozračena izvorom ^{60}Co . ESR signal se očitao iz lijekova prisutnih kod unesrećenoga. Kalibracijska krivulja ovisnosti ESR signala o apsorbiranoj dozi načinjena je na istim lijekovima nabavljenima od farmaceutske proizvođača. Predmetni lijekovi su po sastavu u najvećem postotku, 95%, šećer. Šećeri su vrlo osjetljivi na zračenje. Ocjenjena apsorbirana doza žrtve bila je 22,5 Gy što je smrtna doza.

Također, metoda ESR retrospektivne dozimetrije na zubnoj caklini koristila se kod žrtava katastrofe u Černobilu kao i kod žrtava atomske bombe u Hirošimi i Nagasakiju. U ovom slučaju nepoznate doze su određene metodom dozračivanja [30].

Metoda dozračivanja podrazumijeva očitavanje ESR signala uzorka ozračenog nepoznatom dozom nakon čega se uzorak dozračuje poznatim dozama. Nakon svakog dozračivanja mjeri se ESR signal. Rezultirajuća krivulja ovisnosti ESR signala o dozi ekstrapolira se do nultog ESR signala kako bi se dobila nepoznata doza. Metoda je prikazana na slici 3.3.1.



Slika 3.3.1. Metoda dozračivanja. Vrijednost odsječka na horizontalnoj osi daje ocjenu nepoznate doze d_0 [59], dok su d_1 , d_2 i d_3 doze s kojima je uzorak dozračivan. Ova metoda je vrlo precizna budući se za svaku ocjenu doze koristi jedinstveni uzorak [58].

Dosada je objavljeno nekoliko metoda procjene doza uporabom spektroskopije ESR. Metoda dekonvolucije zasniva se na matematičkoj simulaciji izmjerenog pozadinskog ESR signala, BKS (engl. *Background signal*) te ESR signala induciranog zračenjem, RIS (engl. *radiation-induced signal*). S. Sholom je u svojem radu [60] predstavio dekonvoluciju metodom matrica. Koristivši algebru matrica, rastavio je na referentne komponente dobiveni ESR spektar na ozračenim uzorcima zubne cakline. U interkomparaciji organiziranoj od strane EURADOS-a (engl. *European Radiation Dosimetry Group*) eksperimentalno dobiveni ESR spektri na ozračenim uzorcima ekrana pametnih mobilnih telefona prilagođeni su na skup *Gausovih* linija [19]. Sljedeća metoda koja se koristi je metoda oduzimanja eksperimentalnih ESR spektara ozračenih i neozračenih uzoraka. Ova se metoda najčešće koristi u svrhe retrospektivne dozimetrije [16-18, 61-66].

Također postoje i druge metode kao metoda selektivne saturacije [67, 68]. Ova metoda se temelji na različitim saturacijskim svojstvima ESR RIS i BKS signala. ESR spektri se snimaju uz uvjete snage mikrovalova pri kojima je BKS signal saturiran dok RIS signal i dalje raste.

Medicinska pomoć pruža se unesrećenima u ovisnosti o ocjenjenoj apsorbiranoj dozi. Prema IAEA izvještaju [69] simptomi akutnog radijacijskog sindroma, ARS, pojavljuju se već nakon apsorbirane doze od 1 Gy, dok je doza od 8 Gy smrtna doza kao što je prikazano u tablici 3.3.1.

Tablica 3.3.1. Početak patološke faze akutnog radijacijskog sindroma, ARS, u odnosu na primljenu dozu [69].

Simptomi	1-2 Gy	2-4 Gy	4-6 Gy	6-8 Gy	>8Gy smrtonosna doza
povraćanje	2 h ili više nakon ozračenja	1-2 h nakon ozračenja	manje od 1h nakon ozračenja	manje od 30 min nakon ozračenja	manje od 10 min nakon ozračenja
dijareja	-	-	umjereno	jako	Jako
glavobolje	blago	blago	srednje	jako	Jako
svijest	-	-	-	Potencijalno oštećenje svijesti	nesvijest
tjelesna temperatura	-	povišena 1-3 h	temperatura 1-2h	visoka temperatura <1h	visoka temperatura <1h
medicinski tretman	promatranje	hospitalizacija	hospitalizacija uz specijaliziran tretman	hospitalizacija uz specijaliziran tretman	palijativno liječenje-tretman simptoma ARS

U tablici 3.3.2 prikazan je trijažni dozni raspon [3] definiran EU MULTIBIODOSE projektom u kojem su se razvile i validirale nekoliko biodozimetrijskih metoda te su se testirale za ocjenu doze u radiološkoj nesreći s mnogobrojnim žrtvama.

Tablica 3.3.2. Trijažni dozni raspon za pomoć unesrećenima u radiološkoj nesreći definiran EU MULTIBIODOSE projektom [3].

Kategorija	Dozni raspon	Simptomi i medicinska intervencija
Nisko	<1 Gy	Mala vjerojatnost pojave simptoma akutnog radijacijskog sindroma (ARS); nije potrebna brza medicinska intervencija;
Srednje	1-2 Gy	Mogućnost pojave blagih ili odgođenih ARS simptoma; mogućnost potrebe za medicinskom intervencijom;
Visoko	>2 Gy	Potrebna brza medicinska intervencija;

Stoga metoda ESR retrospektivne dozimetrije treba dati dobar odgovor najmanje pri dozi od 1 Gy budući da se pri takvoj dozi javljaju ARS simptomi.

3.3.1. Svojstva ESR dozimetra

Da bi neki materijal mogao biti ESR retrospektivni dozimetar mora posjedovati određena svojstva kao što su: stabilnost i veliki broj radikala induciranih zračenjem, apsorpcijska svojstva slična vodi, nizak pozadinski signal, prikladna svojstva saturacije snage mikrovalova, neovisnost o mehaničkim oštećenjima kao i o temperaturi ozračivanja [30, 35].

Radikali koji nastaju izlaganjem radiosenzitivnih materijala ionizirajućem zračenju su većinom kratkoživi, no neki mogu biti vrlo stabilni i oni su vrlo prikladni za procjenu apsorbirane doze. Apsorpcijski ESR spektar proporcionalan je broju nastalih radikala, a broj nastalih radikala proporcionalan je apsorbiranoj dozi iz čega slijedi da apsorbiranu dozu možemo odrediti mjerenjem slobodnih radikala spektroskopijom ESR.

Kako bi se odredila koncentracija nastalih radikala može se mjeriti površina ispod ESR spektralnih linija ili vrh-vrh amplituda ESR spektralnih linija. Proces očitavanja signala nije destruktivan te se mjerenje može ponavljati neograničeno. Točna doza se dobiva usporedbom očitavanja signala s poznatim referentnim vrijednostima iz kalibracijske krivulje.

Dakle, prvi uvjet koji neki radiosenzitivni materijal mora zadovoljavati da bi bio dobar, osjetljiv ESR dozimetar je da broj nastalih slobodnih radikala zbog izlaganja ionizirajućem zračenju odražava primljenu dozu, pri čemu veza između ESR signala, nastalog od radikala, i apsorbirane doze ne mora biti nužno linearna. Inducirani radikali moraju biti stabilni dovoljno dugo da omoguće precizno mjerenje te da njihova stabilnost vrlo malo ovisi o faktorima kao što je temperatura skladištenja, svjetlost te vlažnost. Također, poželjno je da veza između doze i ESR signala vrlo malo ovisi o faktorima kao što su temperatura pri kojoj su uzorci ozračeni, energija zračenja, brzina doze i linearni prijenos energije, tj. LET (engl. *Linear Energy Transfer*) vrijednost.

Ako je stabilnost radikala visoka, tada dozimetar može poslužiti kao retrospektivni dokument o primljenoj dozi.

Poželjan je velik broj nastalih radikala te mali broj ESR spektralnih linija budući da I_{PP} amplituda ESR signala raste s većim brojem radikala te omjer šuma i signala (engl. *signal-to-noise ratio*), S/N , pada s porastom broja radikala i s manjim brojem spektralnih linija. ESR spektar bi se trebao sastojati od jedne uske linije te ne bi trebalo biti pozadinskog signala u radiosenzitivnom materijalu. Posebnu pažnju treba posvetiti optimalnom odabiru snage mikrovalova. Visoka snaga mikrovalova povećava I_{PP} amplitudu ESR signala stoga su bitna saturacijska svojstva radikala u ovisnosti o snazi mikrovalova. Veća snaga mikrovalova će, unutar određenih ograničenja, povećati ESR signal, no, ako je više različitih vrsta radikala nastalo u radiosenzitivnom materijalu, ti radikali bi mogli imati drugačiji odziv na istoj snazi. Također, stvarna snaga mikrovalova na položaju uzorka ovisi o postavkama spektrometra i o šupljini spektrometra.

Za medicinske primjene, također je potrebno da materijal ima apsorpcijska svojstva energije ionizirajućeg zračenja kao voda jer je voda prihvaćen referentni tkivno ekvivalentni materijal za kliničku dozimetriju [30].

Nadalje, poželjno svojstvo materijala je da mehanički stres ne utječe na broj slobodnih radikala.

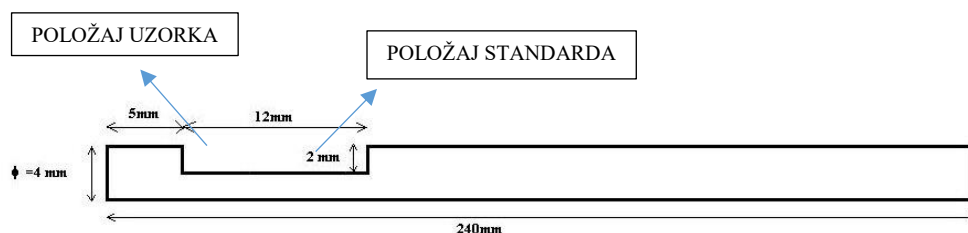
U kvantitativnim mjerenjima, bitno je kontrolirati različite parametre pri očitavanju ESR signala. Dvostruki integral prve derivacije ESR spektra, proporcionalan je broju nastalih slobodnih radikala te posljedično apsorbiranoj dozi u uzorku. U praksi, najčešće se koristi vrh-vrh I_{PP} amplituda. Kod niskih doza ozračenja, preciznost očitavanja, kao i diskriminacija pozadinskog signala, je bolja ako se koristi I_{PP} amplituda ESR signala. Bitno je normirati sve mjerene veličine na masu uzorka. Razlog za to je u činjenici da se apsorbirana doza definira kao apsorbirana doza po jedinici mase uzorka pa će stoga za danu dozu broj radikala biti veći kad je veća masa uzorka. Također ESR signal može ovisiti o eksperimentalnim uvjetima kao što je vlaga, položaj uzorka u šupljini, parametri ESR spektrometra, modulacija polja, pojačanje, snaga mikrovalova, kao i sveukupna stabilnost ESR spektrometra. Bitno je da se sva mjerenja vrše pri istim parametrima te da se uzorci pozicioniraju uvijek na isti način u istom držaču kako bi se umanjile sustavne mjerne nesigurnosti.

Parametri ESR spektrometra kao i svojstva dozimetara utječu na sveukupnu mjernu nesigurnost ocjene apsorbirane doze nakon izlaganja ionizirajućem zračenju. Bez mjerne nesigurnosti, ocjena kvalitete rezultata kao i usporedba više različitih mjerenja pri istim uvjetima nije prikladna. Također, uz određenu mjernu nesigurnost moguće je utvrditi intervale pouzdanosti na temelju kojih je moguće donositi zaključke o rezultatima mjerenja, primjerice, da li je mjerenje uzorka pokazalo značajnu razliku od pozadinskog signala.

4. EKSPERIMENTALNE METODE I UREĐAJI

U ovom poglavlju opisani su eksperimentalni uređaji koji se odnose se na eksperimentalne postavke mjerenja napravljenih na ESR spektrometru a zatim na dozimetrijski sustav.

ESR spektri su snimljeni spektrometrom Varian E-9 s mikrovalnim mostom Bruker ER 041 XG frekvencije 9,5 GHz, X-pojas prema tablici 3.2.1., pri uvjetima modulacijske frekvencije magnetskog polja 100 kHz, uz parametre: snaga mikrovalova 7,9 mW, amplituda modulacije 0,16 mT. Središte magnetskog polja bilo je 330,8 mT sa širinom posmicanja magnetskog polja 16 mT te vremenskom konstantom od 0,08 s. Za kontrolu temperature korištena je temperaturna jedinica Bruker ER 4111 VT s primjenom protoka tekućeg dušika s točnosti postizanja temperature 0,1 °C. Referentni standard, Mn^{2+} u MgO, se koristio za kalibraciju magnetskog polja i normalizaciju I_{PP} amplitude ESR signala. Za sve uzorke i za sva mjerenja korišten je isti držač izrađen od kvarca prikazan na slici 4.1.



Slika 4.1. Držač izrađen od kvarca za uzorke i standard.

Uzorci lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnog stakla potječu iz šest različitih serija proizvodnje. Kemijski sastav uzoraka definiran je certifikatima prema europskim standardima [70-72]. Standard EN 572-1 definira sastav prikazan u tablici 4.1. Iako je uzorak mješavina različitih udjela kemijskih spojeva, uzevši u obzir kombinacije svih mogućih postotaka, omjeri masenih koeficijenata apsorpcije eneregije uzoraka u odnosu na zrak, određeni prema izrazu (3.1.9) [55, 61], variraju 0,3%. Uzorci su rezani na pločice veličine 7 mm x 3,5 mm x 1,6 mm prosječne mase oko 100 mg. Mjerenja su rađena u šest različitih orijentacija kako bi se postigla što veća preciznost pri određivanju I_{PP} amplituda ESR signala zbog kutne ovisnosti ESR signala.

Tablica 4.1. Uzorke lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnog stakla uzeli smo iz šest različitih serija proizvodnje. Kemijski sastav uzoraka definiran je certifikatima prema europskim standardima [70-72].

Oksid	Kemijski sastav	Udio pojedinog oksida u spoju (%)
Silicijev dioksid	SiO ₂	69% do 74%
Natrijev oksid	Na ₂ O	10% do 16%
Kalcijev oksid	CaO	5% do 14%
Magnezijev oksid	MgO	0% do 6%
Aluminij oksid	Al ₂ O ₃	0% do 3%
Ostalo	-	0% do 5%

Optimalni parametri snage mikrovalova, P , i amplitude modulacije određeni su snimanjima pri kojima su amplitude modulacije mijenjan je od 0,11 mT do 0,34 mT te snage mikrovalova od 0,1 mW do 15,8 mW.

4.1. Dozimetrijski sustav

U ovom poglavlju objašnjen je eksperimentalni sustav korišten pri ozračenju te određivanju apsorbirane doze uzoraka.

Prema standardnom IAEA protokolu TRS 398 i 469 (engl. *Technical Report Series*) [54, 73], umjereno je polje, odnosno određena je kerma, teleterapijskog gama izvora ⁶⁰Co srednje energije gama zračenja 1,25 MeV, slika 4.1.1. Za umjeravanje polja zračenja koristila se referentna ionizacijska komora, sekundarni i nacionalni standard Sekundarnog standardnog dozimetrijskog laboratorija Instituta Ruđer Bošković, HMI/IRB-SSDL, komora tipa Farmer, TW 30013, volumena 0,6 cm³, slika 4.1.2., te elektrometar T 10002 prikazan na slici 4.1.3.

Iz određene kerme dobili smo apsorbiranu dozu u zraku te smo iz izraza (3.1.9) odredili apsorbiranu dozu u uzorku lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnog stakla.



Slika 4.1.1. Radioterapijski izvor ^{60}Co Sekundarnog standardnog dozimetrijskog laboratorija Instituta Ruđer Bošković, HMI/IRB-SSDL.

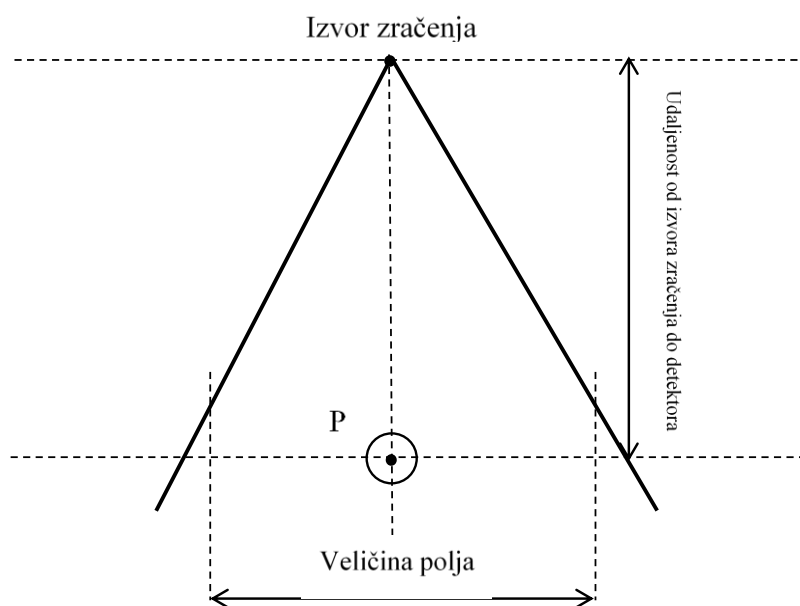


Slika 4.1.2. Ionizacijska komora tipa Farmer, TW 30013, nacionalni umjerni standard Sekundarnog standardnog dozimetrijskog laboratorija Instituta Ruđer Bošković, HMI/IRB-SSDL.

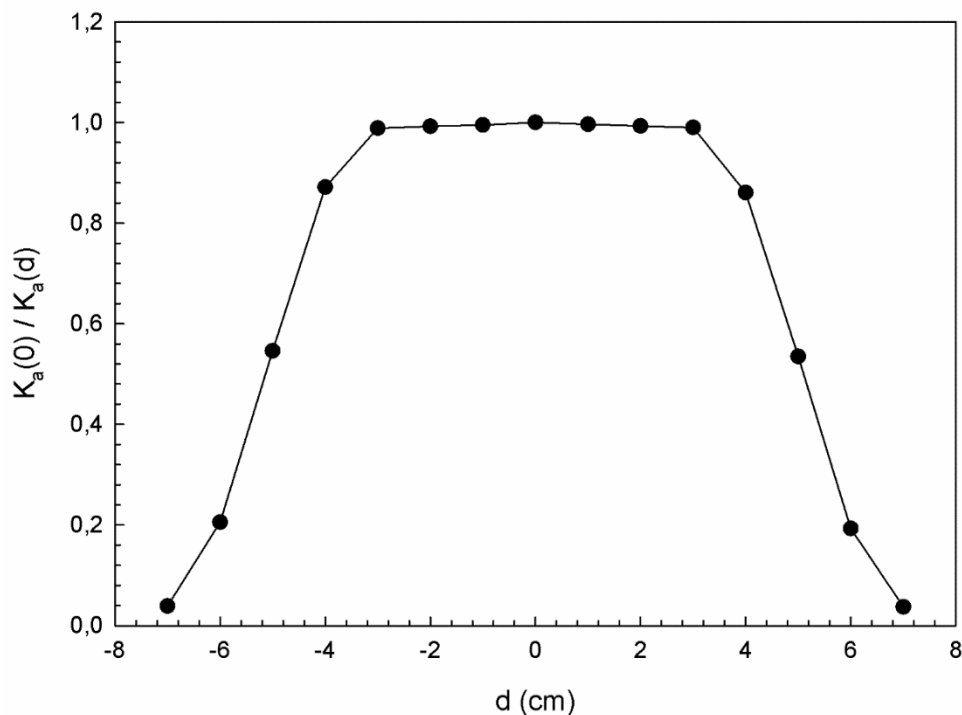


Slika 4.1.3. Elektrometar tip T 10002, ujedno i izvor napona za ionizacijsku komoru.

Postupak umjeravanja polja zračenja sastoji se od nekoliko koraka. Radi stabilizacije izvora napajanja za ionizacijsku komoru, elektrometar se uključuje 2 h prije početka mjerenja. Ionizacijska komora se precizno pozicionira pomoću sustava lasera u točki u kojoj je potrebno izmjeriti kermu, točka P na slici 4.1.4. Standardni uvjeti mjerenja, udaljenost referentne točke ionizacijske komore, koja se u slučaju primjenjene komore nalazi na središtu osne simetrije ionizacijske komore, 1 m od izvora zračenja te veličina polja 10 cm x 10 cm, koje se podešava kolimatorom polja, propisani su standardom TRS 398 [73]. Na slici 4.1.5. prikazana je homogenost polja zračenja ^{60}Co pri otvoru kolimatora za veličinu poprečnog presjeka polja 10 cm x 10 cm. Pri ovim uvjetima, veličina homogenog polja zračenja je 6 cm x 6 cm.



Slika 4.1.4. Shematski prikaz mjernog postava za određivanje kerme u zraku u točki P pri uvjetima veličine poprečnog presjeka polja zračenja 10 cm x 10 cm na udaljenosti detektora od izvora zračenja 1 m.



Slika 4.1.5. Homogenost polja zračenja veličine poprečnog presjeka 10 cm x 10 cm na udaljenosti 1 m referentne točke ionizacijske komore od izvora zračenja.

Ionizacijsku komoru potrebno je dovesti u termičku ravnotežu sa okolinom ako se koristi otvoren tip ionizacijske komore što je slučaj kod nacionalnog standarda TW30013. Ionizacijska komora potom se spaja na izvor napona, elektrometar, te se nakon poništavanja postojećeg naboja u kontaktima određuje struja curenja (engl. *leakage*). Nakon toga se izlaže ionizacijsku komoru zračenju od nekoliko Gy [54] kako bi se stabilizirao odziv ionizacijske komore te potom ponovno slijedi mjerenje struje curenja.

Do sada spomenuti koraci su predradnje koje prethode samom umjeravanju. Ionizacijska komora mjeri ione generirane zračenjem u volumenu, M_{Q_0} , pri referentnim uvjetima koji su definiranim standardom [73]. Naboj koji mjeri ionizacijska komora volumena $0,6 \text{ cm}^3$ pri srednjoj energiji fotonskog zračenja $1,25 \text{ MeV}$ je reda veličine nC. Zbog tako male veličine naboja potrebne su detaljne predradnje za ovakva mjerenja.

Konačno, kerma se određuje iz izraza:

$$K_{a,Q_0} = M_{Q_0} N_{K_{a,Q_0}} \prod_{k=1}^n k_k \quad (4.1.1)$$

gdje Q_0 označava referentno polje izvora zračenja ^{60}Co , $N_{K_{a,Q_0}}$ kalibracijski faktor za veličinu kermu dobiven iz standardnog laboratorija, a k_k korekcijski faktori. Korekcijski faktori se primjenjuju prema IAEA preporukama [54, 73]. Korekcijski faktori odnose se na popravke vezane uz tlak i temperaturu, korišteni napon komore, korišteni polaritet komore, struju curenja te ostale utjecajne veličine [73].

U slučaju da se koristi drugačija kvaliteta zračenja pri određivanju kalibracijskog faktora $N_{K_{a,Q_0}}$, Q , od referentne Q_0 primjenjuje se korekcijski faktor k_{QQ_0} koji su za različite kvalitete zračenja dani u literaturi [73]. U slučaju našeg eksperimenta, kalibracijski faktor $N_{K_{a,Q_0}}$ određen je u polju zračenja ^{60}Co te ovu korekciju nije potrebno primjenjivati.

U slučaju odstupanja od referentnih vrijednosti temperature i tlaka ($101,3 \text{ kPa}$ te $293,2 \text{ K}$) primjenjuje se korekcijski faktor za temperaturu i tlak, k_{TP} određen izrazom:

$$k_{TP} = \frac{(273,2 \text{ K} + T) p_0}{(273,2 \text{ K} + T_0) p} \quad (4.1.2)$$

pri čemu su p i T trenutni tlak i apsolutna temperatura za vrijeme mjerenja, a p_0 i T_0 referentne vrijednosti ($101,3 \text{ kPa}$ te $293,2 \text{ K}$). Temperatura i tlak, T i p , se odnose na uvjete unutar komore. Ako je relativna vlažnost zraka između 20 i 80% tada nije potrebno raditi korekciju za ovu utjecajnu veličinu, u protivnom, umjeravanje se ne radi [53].

Korekcijski faktor za učinak polarizacije, k_{pol} , se određuje tako da se napravi niz mjerenja pri čemu je ionizacijska komora spojena na elektrometar najprije na pozitivan, a zatim na negativan polaritet. Na temelju srednje vrijednosti očitavanja elektrometra pri pozitivnom i negativnom polaritetu (M_+ i M_-) određuje se korekcijski faktor iz izraza:

$$k_{pol} = \frac{|M_+| + |M_-|}{2M} \quad (4.1.3)$$

pri čemu M označava srednju vrijednost dobivenu pri polaritetu koji se koristi pri rutinskim mjerenjima.

Korekcijski faktor zbog rekombinacije iona naziva se saturacijski korekcijski faktor, k_s .

On se može odrediti na više načina a ovdje je prikazan izraz (4.1.4) koji prikazuje metodu dvije vrijednosti napona [74]:

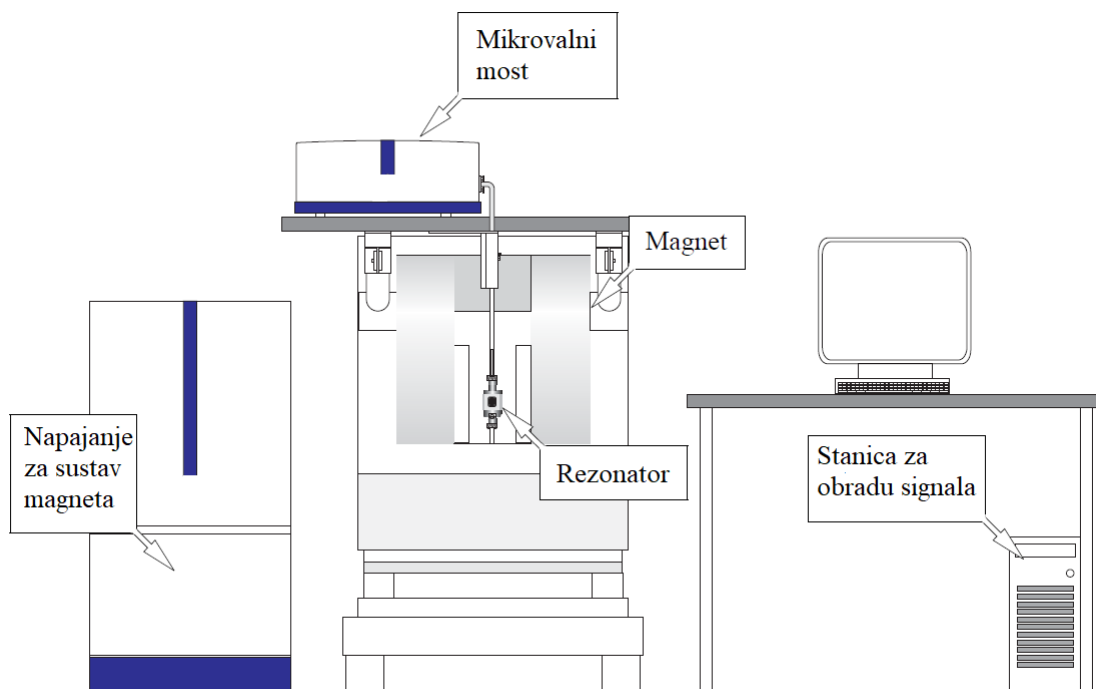
$$k_s = \frac{I_\infty}{I_0} = 1 + \frac{\frac{I_0}{I_1} - 1}{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)^n - \frac{I_0}{I_1}} \quad (4.1.4)$$

pri čemu V_0 i V_1 predstavljaju dvije vrijednosti napona pri kojima su mjerene vrijednosti ionizacijskih struja I_0 i I_1 . U slučaju kada prevladava početna rekombinacija n iznosi 1. Korekcija radi rekombinacije iona se najčešće ne primjenjuje zbog zanemarivog iznosa. U polju gama zračenja ^{60}Co , referentnog polja, rekombinacija je manja od 0,2% pa je nije potrebno uzimati u obzir [73].

4.2. CW ESR spektrometar

U ovome poglavlju pojašnjen je eksperimentalni postav i uređaji korišteni pri određivanju ESR spektara uzoraka.

Glavne komponente CW ESR spektrometra su: mikrovalni most, rezonator, sustav magneta te napajanje kao što je prikazano na slici 4.2.1.



Slika 4.2.1. Dijelovi CW-ESR spektrometra.

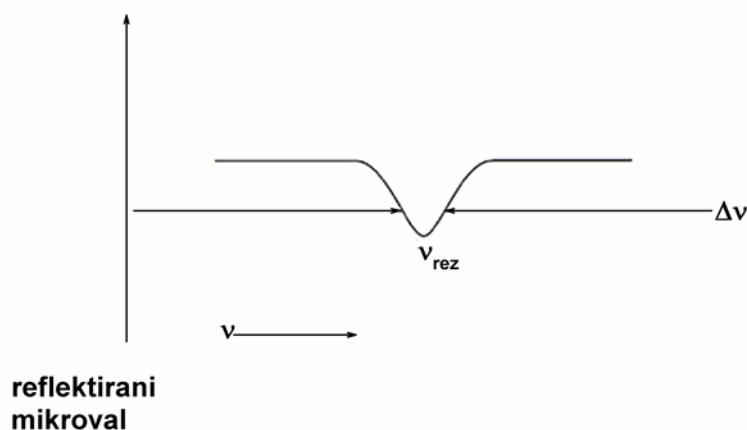
Jedan od osnovnih dijelova spektrometra je elektromagnet između čijih se polova smješta rezonantna šupljina s uzorkom. Polje koje proizvodi mora biti homogeno i stabilno. U praksi se obično koriste elektromagneti s vodenim sistemom za hlađenje. Uzorak mora biti smješten u zonu izrazite homogenosti polja što se može provjeriti iz ESR spektra i male širine linija. Jakost polja koju daje ovaj magnet može se linearno mijenjati s vremenom. U spektroskopiji ESR uobičajeno je da se mijenja magnetsko polje, a ne mikrovalna frekvencija kako bi se zadovoljio uvjet rezonancije.

4.2.1. Rezonantna šupljina

Rezonantna šupljina generira mikrovalno polje B_1 na položaju uzorka te pretvara odziv uzorka u detektabilni mikrovalni signal što ovisi o faktoru kvalitete Q rezonatora. Faktor kvalitete se definira

$$Q = \frac{\nu_{rez}}{\Delta\nu} \quad (4.2.1.1)$$

gdje je ν_{rez} rezonantna frekvencija rezonatora a $\Delta\nu$ širina rezonantne krivulje kao što je prikazano na slici 4.2.1.1.



Slika 4.2.1.1. Faktor kvalitete Q rezonatora. ν_{rez} rezonantna frekvencija rezonatora a $\Delta\nu$ širina rezonantne [35].

Energija mikrovalova pohranjena je u rezonantnoj šupljini što znači da su amplitude električnog E_1 i magnetnog polja B_1 mikrovalova pojačane u odnosu na njihove vrijednosti u slobodnom prostoru.

Magnetsko polje B_1 koje generira snaga mikrovalova P dana je izrazom:

$$B_1 = c \cdot (Q \cdot P)^{1/2} \quad (4.2.1.2)$$

Gdje je c konverzijski faktor rezonatora, mjerna jedinica je $[\frac{G}{\sqrt{W}}]$. Konverzijski faktor c je specifičan za svaku vrstu rezonatora te ovisi većinom o veličini rezonatora. Opće pravilo je da manji rezonator ima veći konverzijski faktor.

ESR vrh-vrh amplituda, I_{pp} ovisi i o faktoru kvalitete Q prema izrazu:

$$I_{pp} \propto \eta \cdot Q \quad (4.2.1.3)$$

gdje je η faktor koji pokazuje efikasnost apsorpcije, (engl. *filling factor*), omjer je integrala kvadrata amplitude magnetskog polja po volumenu uzorka i istog integrala po volumenu rezonatora.

$$\eta = \frac{\int_{uzorak} B_1^2 dV}{\int_{rezonator} B_1^2 dV} \quad (4.2.1.4)$$

Dakle amplituda signala raste s porastom vrijednosti faktora kvalitete Q te s dimenzijama uzorka, no za dani rezonator, faktor Q se smanjuje s porastom volumena uzorka. Stoga, da bi se dobila maksimalna amplituda signala, potrebno je naći optimalan volumen uzorka za svaku vrstu rezonatora.

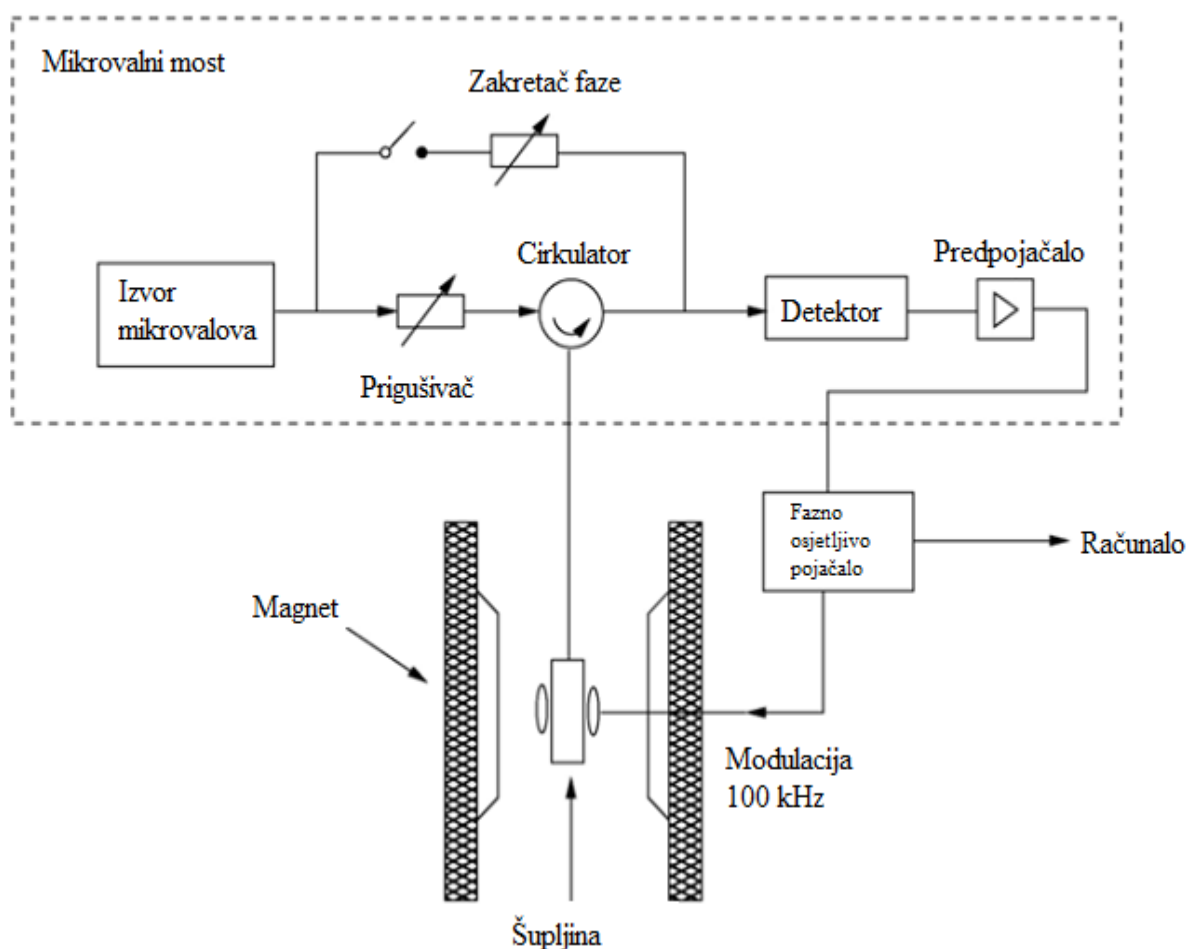
Bitan uvjet za dizajn rezonatora je prostorna raspodjela B_I i E_I komponenti elektromagnetnog mikrovala. Samo B_I komponenta inducira prijelaze dok E_I komponenta uzrokuje nerezonantnu apsorpciju mikrovalova preko električnih dipolnih momenata u uzorku. Ovakva nerezonantna apsorpcija valova smanjuje faktor kvalitete rezonatora te uzrokuje nepoželjno grijanje uzorka. ESR rezonatori su zbog toga dizajnirani da maksimiziraju vrijednost magnetskog polja B_I te minimiziraju, prema fundamentalnim principima elektrokinemike, E_I komponentu polja na tom položaju. Raspodjela polja u rezonatoru ima izuzetne posljedice na pozicioniranje uzorka u rezonatoru. Izbor rezonatora ovisi o svojstvima uzorka te o vrsti eksperimenta [35, 75].

4.2.2. Mikrovalni most

Mikrovalne frekvencije se tradicionalno klasificiraju u terminima pojasa te su načešći spektrometri prikazani u tablici 3.2.1. Najčešći pojas u spektroskopiji ESR je X-pojas. Glavne komponente mikrovalnog mosta su prikazane na slici 4.2.2.1.

Mikrovalni most sastoji se od klistrona, valovoda, prigušivača, cirkulatora i sklopa za automatsku kontrolu frekvencija. Klistron generira mikrovalove. Njegovi glavni dijelovi su katoda, rešetkasta anoda i reflektor. Rezonantna šupljina klistrona mehaničkom rezonancijom modulira brzinu prelaska elektrona od katode prema reflektoru. Tako modulirani elektronski snopovi proizvode promjenjivo elektromagnetsko polje koje se prenosi valovodom prema rezonantnoj šupljini (rezonatoru) s uzorkom. Na izlasku iz klistrona postavljen je prigušivač, tj. element koji propuštanjem mikrovalne snage u samo jednom smjeru štiti klistron od eventualno

reflektirane snage iz šupljine i kontrolira intenzitet mikrovalnog zračenja. Generirani valovi imaju frekvenciju od 8.8-9.6 GHz i mogućnost za postizanje maksimalne mikrovalne snage od 200 mW. Frekvencija klistrona podese se na rezonantnu frekvenciju rezonatora, tako da se u rezonatoru formiraju stojni valovi. Jednom prilagođen sistem ostaje ugođen pomoću automatske kontrole frekvencija. Cirkulator predstavlja raskrsnicu valovoda prema klistronu, rezonantnoj šupljini i detektoru. Sva snaga klistrona se usmjerava prema rezonantnoj šupljini, a reflektirana snaga prema detektoru. Jakost istosmjernog signala na detektoru određena je intenzitetom mikrovalnog zračenja koje od njega dolazi.



Slika 4.2.2.1. Shematski prikaz mikrovalnog mosta.

U idealnom slučaju, svu snagu mikrovalova apsorbira uzorak. Ovo je važan preduvjet svih ESR eksperimenata te se zove usklađivanje (engl. *match*) ili kritično vezanje, (engl. *critical coupling*). Ako taj uvjet nije ispunjen snaga mikrovalova se reflektira s rezonatora te je usmjerena na detektor rezultirajući u odzivu detektora koji nije povezan s ESR efektom. Kada se magnetsko polje posmiče uzorak apsorbira energiju mikrovalova što uzrokuje promjenu Q faktora kvalitete rezonatora. Ova promjena uzrokuje refleksiju mikrovalova s rezonatora te se zabilježi ESR signal.

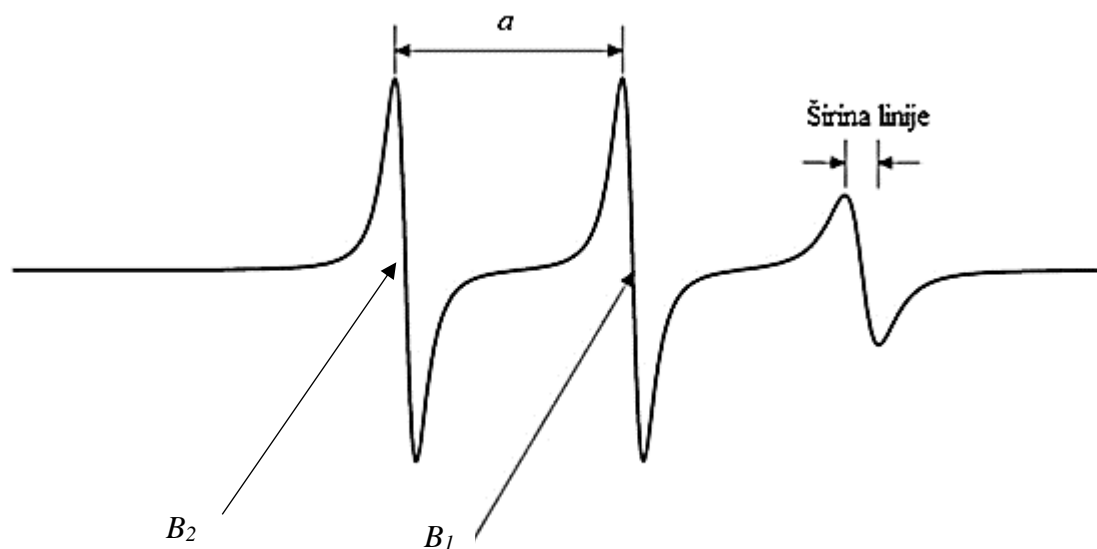
Druga bitna komponenta mikrovalnog mosta je tzv. "reference arm" koja se sastoji od zakretača faze (engl. *phase shifter*) i prigušivača. Prigušivač i zakretač faze (engl. *phase shifter*) omogućuju kontrolu relativne faze i amplitude valova. Dioda detektora u mikrovalnom mostu mora biti u linearnom režimu rada kako bi detektor pretvorio različite veličine signala s točnim omjerom amplituda. Stoga treba naglasiti da linearni režim rada diode ne počinje u 0 mA, već u okolini tzv. radne struje. Struja koja odgovara njenoj radnoj točki je obično 200 mA. Linearni režim postiže se tako što "reference arm" dovodi potreban napon i koji se usklađuje prednaponskim prigušivačem (engl. *bias attenuator*). Mikrovalni detektor detektira fazne razlike signala te fazni klizač (engl. *phase slider*) definira faznu razliku između signala kojeg je apsorbirao uzorak i reflektiranog signala. Na detektoru se kombiniraju ta dva signala te ga pretvaraju u istosmjerni napon. Pri pojavi rezonancije, istosmjerna komponenta dobije i izmjeničnu komponentu napona što daje pravu vrijednost ESR signala. Ovakav izmjenični naponski signal pojačava se na predpojačalu te se dalje procesuiru.

Nadalje, automatska kontrola frekvencije, AFC, (engl. *Automatic Frequency Control*), je dio mikrovalnog mosta koja modulira frekvenciju oscilatora. Kako bi rezonator apsorbirao snagu mikrovalova koja dolazi s oscilatora, frekvencija mikrovalova mora biti usklađena sa središtem apsorpcijske krivulje rezonatora. Kada rezonator promijeni frekvenciju rezonancije javlja se krivi signal na AFC komponenti te se taj signal koristi kako bi se ispravila frekvencija oscilatora na rezonantnu frekvenciju. AFC komponenta također pomaže u detekciji oblika ESR linije. Kada frekvencija oscilatora odmakne od rezonantne frekvencije, dolazi do raspršenja oblika ESR linije te se pomoću AFC komponente raspršenje može eliminirati.

4.2.3. Magnet i kontrola magnetskog polja

Dijelovi ESR spektrometra kojima se kontrolira magnetsko polje su izvor napona, senzor polja i regulator polja. Kako bi se detektirao ESR spektar, magnetsko polje se posmiče u određenom rasponu. Kada magnetsko polje i frekvencija zadovoljavaju uvjet rezonancije, induciraju se prijelazi spinova u viši energetske nivo te sustav bilježi ESR signal. Raspon magnetskog polja je određen frekvencijom mikrovalova te svojstvima uzorka. U svrhu dozimetrije, ovo je moguće postići s permanentnim magnetom i zavojnicom.

Također, potrebno je postići i homogenost magnetskog polja. Homogenost unutar određenog volumena se definira kao najmanja mjerljiva širina ESR linije ako uzorak u potpunosti ispunjava volumen rezonantne šupljine.



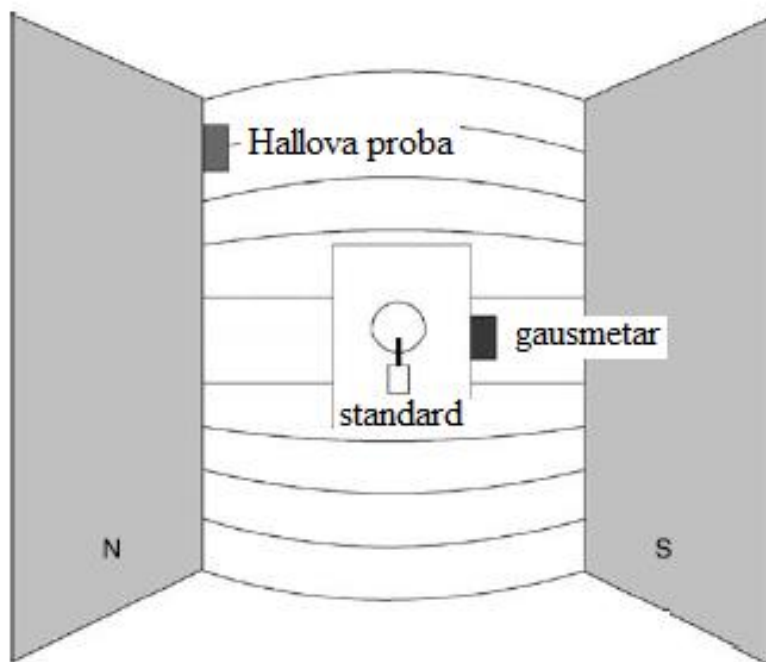
Slika 4.2.3.1. Parametri magnetskog polja ESR spektra. ESR spektar je okarakteriziran s položajem linija, odnosno konstantom hiperfinog cijepanja, a , te širinom linija.

Spektroskopski parametri koji karakteriziraju ESR spektar na osi polja su širina linije, položaj linije te hiperfino cijepanje, koje se doređuje iz razmaka među linijama kao što je prikazano na slici 4.2.3.1. Konstanta hiperfinog cijepanja, a , direktno je povezana s razmakom između

spektralnih linija te ta udaljenost upućuje na to koliko je delokaliziran nespareni elektron. U slučaju dvije ESR spektralne linije na položajima magnetskog polja B_1 i B_2 , razmak među spektralnim linijama, $B_1 - B_2$, i konstanta hiperfinog cijepanja, a , povezani su izrazom:

$$a = g\mu_e/(B_1 - B_2) \quad (4.2.3.1)$$

Magnetski postav, kao što je prikazano na slici 4.2.3.2., se sastoji uobičajeno od Hallove probe koji se ugrađuje u šupljinu magneta kako bi se mjerilo i kontroliralo magnetsko polje. Pridružena kontrolna elektronika očitava napon na Hallovoj probi te vraća ovu informaciju napajanju kako bi se pokrenulo posmicanje (engl. *sweep*) magnetskog polja ili stabiliziralo polje na određenoj vrijednosti.



Slika 4.2.3.2. Senzori magnetskog polja. Hallova proba se koriste radi mjerenja i kontrole magnetskog polja, gausmetar mjeri polje dok standard služi kao kontrola za g -vrijednost.

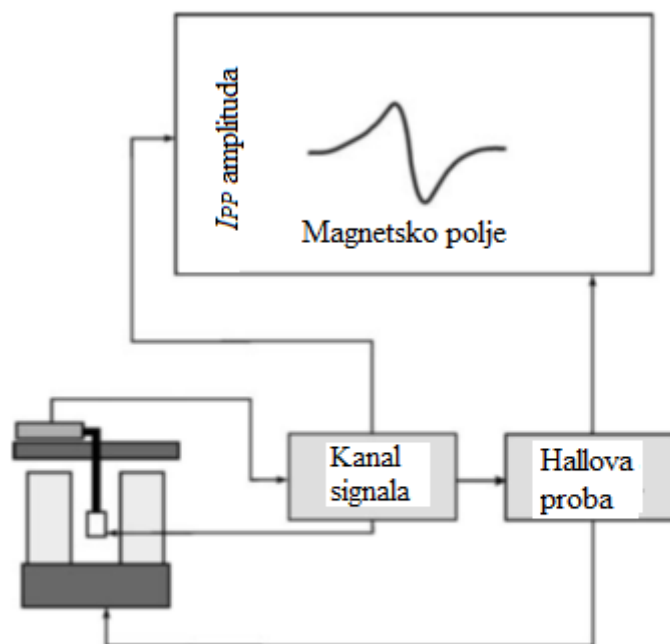
Posebnu pažnju na vrijednosti magnetskog polja potrebno je obratiti pri određivanju točnih vrijednosti g -faktora. Iako se frekvencija mikrovalova može odrediti s visokom preciznosti vrijednosti magnetskog polja ovise i o prostornom položaju senzora. U standardnom postavu, Hallova proba postavljena je izvan centra, na magnetnom polu. Rezultat je mala razlika u polju između uzorka položenog u rezonator i polja koje detektira Hallova proba. Taj problem se rješava adekvatnom kalibracijom uređaja.

Alternativni način za provjeru i određivanje točnog magnetskog polja na položaju uzorka je uporaba standarda poznate g -vrijednosti. Uobičajeno, standard se stavlja u rezonator zajedno s uzorkom koji se ispituje te su tako oba uzorka smještena u isto magnetsko polje. Krajnja preciznost mjerenja ESR signala uvelike ovisi o preciznosti g -vrijednosti standarda. Budući se uzorci mjere istovremeno, poželjno je izabrati standard g -vrijednosti dovoljno različite od g -vrijednosti nepoznatog uzorka kako se njihovi ESR spektri ne bi preklapali. Neki od standarda koji se koriste su prahovi Cr^{3+} u MgO , Mn^{2+} u CaO , Mn^{2+} u MgO . Spektar Cr^{3+} ima jednu liniju g vrijednosti 1,97989, spektar Mn^{2+} se sastoji od 6 linija s razmakom od 80-90 G, treća i četvrta linija imaju g vrijednosti $g(\text{Mn}_{III}^{2+}) = 2,0334$ te $g(\text{Mn}_{IV}^{2+}) = 1,9807$ [35, 75].

Vremenska stabilnost magneta je još jedan problem pri ESR mjerenjima. Da bi se postigla dobra stabilnost polja potrebno je imati rashladno sredstvo s konstantnom brzinom toka i temperature. U sustavu koji je korišten za mjerenja rashladno sredstvo je voda.

4.2.4. Obrada signala

Snimanje ESR spektra zahtjeva istovremeno posmicanje (engl. *sweep*) magnetskog polja i detekciju ESR odziva uzorka. Magnetski posmak sinhroniziran je s x -pomakom na računalu. Kao što je prikazano na slici 4.2.4.1., putem mikrovalnog mosta skuplja se signal, odnosno odziv uzorka pri jednoj vrijednosti polja, te aktivira Hallovu probu da poprimi sljedeću vrijednost polja.

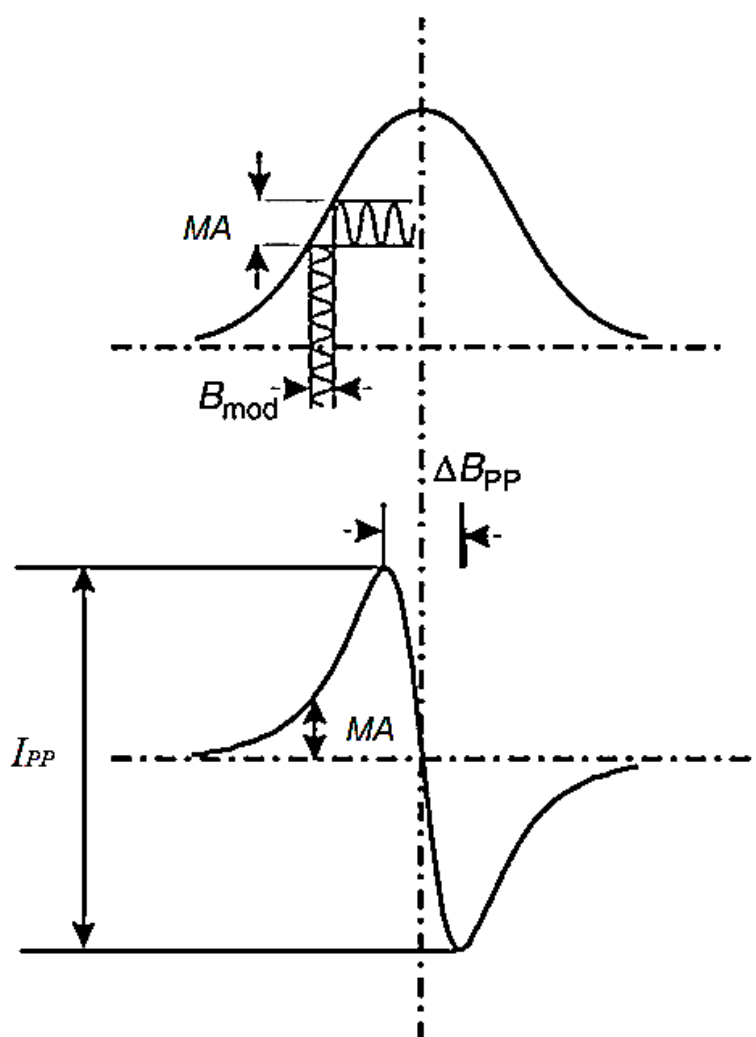


Slika 4.2.4.1. Shematski prikaz ESR spektrometra. Kanal signala snima ESR signal te aktivira Hallovu probu radi kontrole magnetskog polja.

Kanal signala uključuje fazno osjetljivo pojačalo. Detektor fazno osjetljivog pojačala (engl. *lock-in*) mjeri signal poznate frekvencije s visokom točnošću. Kako bi generirao signal poznate frekvencije, CW ESR koristi metodu modulacije polja. Najčešće, fazno osjetljivo pojačalo detektor generira frekvenciju od 100 kHz te pojačava signal modulacijskim magnetskim poljem. Modulacijska frekvencija, ν_{mod} , se dovodi na modulacijsku zavojnicu te se stvara magnetsko polje amplitude B_{mod} paralelno s vanjskim magnetskim polje te se ta dva polja zbrajaju. Modulacijsko polje tako mijenja uvjete rezonancije što znači da i spektar uzorka mijenja oblik. Detektor fazno osjetljivog pojačala obrađuje signal s mikrovalnog mosta te u konačnici prikazuje ESR signal kao funkciju posmicanja magnetskog polja. Zbog modulacije magnetskog polja mjeri se nagib ESR apsorpcijskog signala u svakoj točki polja tj. njegova prva derivacija.

Apsorpcijski i derivacijski spektar prikazani su na slici 4.2.4.2. Modulacijska frekvencija je primijenjena u određenoj točki apsorpcijskog spektra. Za malu vrijednost B_{mod} u odnosu na zakrivljenost apsorpcijskog spektra, odziv uzorka je funkcija ν_{mod} i amplitude modulacije

signala, MA . Izlazna vrijednost amplitude modulacije signala odgovara nagibu apsorpcijske ESR linije na položaju rezonancije. Očekivano, na vrhu apsorpcijske linije, nagib je jednak nuli te tu derivacijski spektar prolazi kroz nulu. Ako povećavamo vrijednost B_{mod} , efekt zakrivljenosti apsorpcijskog spektra raste te odziv uzorka više nije funkcija samo frekvencije ν_{mod} već su prisutni i drugi harmonici. Kada B_{mod} postane znatno veća te prekrije veći dio apsorpcijske linije, tada više derivacijski signal ne reflektira pravi oblik i širinu ESR linije. Na kraju procesuiranja signala, pretvarač analognog signala u digitalni (engl. *Analog to Digital Converter*), ADC, pretvara ESR signal u računalno čitljiv format.



Slika 4.2.4.2. Shematski prikaz amplitude modulacije magnetskog polja, B_{mod} , amplitude modulacije signala, MA te oblik derivacijske krivulje. Karakteristični parametri za derivacijsku krivulju su vrh-vrh amplituda, I_{PP} , vrh-vrh širina linije, B_{PP} , te amplituda modulacije signala, MA .

4.2.5. Parametri ESR spektrometra

ESR spektar odražava mikrookoliš spina elektrona kroz interakcije toga spina s ostalim spinovima elektrona i nukleona. Kako bi se razlučile interakcije spinova u ESR spektru potrebno je optimizirati parametre mjerenja.

U svrhu postizanja najbolje rezolucije eksperimenta, amplituda modulacije mora biti usklađena sa širinom ESR linije. Amplituda modulacije ne smije utjecati na širinu ESR spektralnih linija. S druge strane, u slučaju da rezolucija nije od primarne važnosti, povećanjem amplitude modulacije moguće je povećati ESR signal. Preporučeno je da amplituda modulacije bude za faktor 2,5 manja od širine same spektralne linije [75]. Također je potrebno optimizirati snagu mikrovalova. U prvom koraku traži se vrijednost snage mikrovalova, P , kako bi se dobio maksimalan signal, potom slijede provjere distorzije oblika ESR linije i saturacijskog efekta pri čemu treba paziti na činjenicu da sve komponente ESR spektra nemaju nužno jednaku ovisnost o snazi mikrovalova.

Frekvencija modulacije uvjetovana je svojstvima uzorka. Zbog karakteristika šuma detektora i susceptibilnosti detektora na niskofrekventne mehaničke vibracije poželjna je visoka frekvencija modulacije, u protivnom definirana je Q faktorom kvalitete rezonatora. Praksom je ustanovljena najviša vrijednost maksimalne frekvencije modulacije 100 kHz.

Omjer signal-šum, S/N , (engl. *Signal to Noise ratio*), je veličina koja ukazuje na preciznost mjerenja. Signal, S , i šum, N , imaju različitu ovisnost o parametrima spektrometra. Sljedećim izrazom opisana je ovisnost signala S , odnosno I_{pp} amplitude, u spektroskopiji CW-ESR o parametrima mjerenja:

$$\Delta I_{pp} \propto t \cdot B_{mod} \cdot \eta \cdot Q \cdot \sqrt{P} \quad (4.2.5.1)$$

Ovaj izraz vrijedi ukoliko je snaga mikrovalova dovoljno niska da ne dođe do saturacije te je frekvencija modulacije, B_{mod} mnogo manja od vrh-vrh širine linije, ΔB_{pp} . Tokom vremena mjerenja, t , I_{pp} amplituda signala se integrira te signal raste linearno s vremenom. η je faktor kojega je potrebno je maksimizirati uzimajući u obzir ograničenja rezonatora te dostupnost uzorka. Q faktor kvalitete je karakteristika šupljine, na njega utječe geometrija rezonatora te dielektrična svojstva uzorka. Operativna frekvencija spektrometra također utječe na preciznost i osjetljivost očitavanja ESR signala. S većom frekvencijom veći broj spinova elektrona može biti

detektiran, u slučaju kada je dostupna mala količina uzorka, poželjno je raditi na višoj frekvenciji.

Šum, N , većinom potječe od mikrovalnih komponenti instrumenta, te ne ovisi o snazi mikrovalova niti o amplitudi modulacije. Šum N je statističke prirode te ovisi o vremenu mjerenja i širini pojasa detekcije prema izrazu:

$$N \propto \sqrt{t \cdot BW} \quad (4.2.5.2)$$

Omjer šuma i signala ovisi o \sqrt{t} , što znači da će dulje vrijeme mjerenja dati manji šum.

Šum također ovisi o korijenu širine pojasa detekcije \sqrt{BW} . Širina pojasa detekcije regulira se vremenskom konstantom t_c , a prema izrazu $\sqrt{BW} \propto \frac{1}{t_c}$. To znači da povećavanjem vremenske konstante dobivamo manji šum, no ograničenje na vremensku konstantu je vrijeme posmicanja. Vremenska konstanta određuje reakciju instrumenta na bilo kakvu promjenu amplitude signala što znači da u slučaju da je vremenska konstanta veća od vremena trajanja posmaka magnetskog polja, tj. snimanja, oblik linije signala će biti uvelike distorziran.

Ostali izvori šuma su tehničke nepravilnosti u radu instrumenta, okolišni uvjeti i moguće pogreške u radu operatera. Najčešći uzorci ovog šuma su sljedeći: nestabilnosti vezane za rashladni uređaj/vodu kao što su tlak, temperatura te brzina toka, mehaničke vibracije uzorka, mehaničke vibracije rezonatora, nestabilnost temperature uzorka pri mjerenjima s različitim temperaturama, nestabilnost rezonatora zbog prevelike amplitude modulacije i drugo.

Neka ESR mjerenja zahtijevaju vrlo precizno određivanje temperature uzorka. Niska temperature se postiže korištenjem tekućeg dušika (do 77 K) ili tekućeg helija (do 4,2 K). U eksperimentima u kojim je potrebno odrediti ovisnost I_{pp} amplitude ESR signala o temperaturi ne smije se zanemariti utjecaj temperature na Q vrijednost rezonatora. Q vrijednost rezonatora ovisi o električnoj vodljivosti stijenci rezonatora, kako vodljivost raste s nižom temperaturom, Q vrijednost također raste. Povećanje amplitude signala snižavanjem temperature je stoga posljedica i Boltzmannovog zakona, (3.2.3.8), kao i povećanje vrijednosti Q faktora rezonatora.

Najjednostavniji model ovisnosti spektralnih parametara o temperaturi slijedi Curiev zakon prema kojemu je:

$$\chi \propto \frac{1}{T} \quad (4.2.5.3)$$

gdje je χ magnetska susceptibilnost kojoj je obrnuto proporcionalna temperatura T .

Iz izraza (4.2.5.3) slijedi da umnožak $\chi \cdot T$ mora biti neovisan o temperaturi. ESR I_{pp} amplituda slijedi Currijev zakon i može se opisati izrazom:

$$I_{pp} \propto \chi \propto \frac{1}{T} \quad (4.2.5.4)$$

4.3. Mjerna nesigurnost

Nesigurnost mjerenja je parametar koji se pridružuje rezultatu mjerenja, a karakterizira disperziju izmjerenih vrijednosti. Doprinosi mjerne nesigurnosti se računaju na dva načina u ovisnosti kojem tipu mjerne nesigurnosti pripadaju, tipu A ili tipu B prema [76]. Tip A mjerna nesigurnost se određuje statističkom analizom niza mjerenja. U ovom slučaju, mjerna nesigurnost je eksperimentalna standardna devijacija srednje vrijednosti mjerenja. Tip B mjerna nesigurnost je ocjena sustavne greške eksperimenta te ćemo o ocjeni standardne devijacije ovog tipa mjerne nesigurnosti reći nešto kasnije.

4.3.1. Tip A mjerne nesigurnosti

Raspršenje izmjerene vrijednosti n statistički nezavisnih zapažanja oko njihove srednje vrijednosti \bar{x} se može okarakterizirati, za svaki pojedini rezultat x_i standardnom devijacijom:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i) \quad (4.3.1)$$

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.3.2)$$

Najčešće nas zanima standardna devijacija srednje vrijednosti $s(\bar{x})$ za koju vrijedi opći izraz:

$$s(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{n}} s(x_i) \quad (4.3.3)$$

Standardna mjerna nesigurnost tipa A, označena s u_A , identificirana je sa standardnom devijacijom srednje vrijednosti $u_A = s(\bar{x})$. Za nekorelirane veličine vrijedi

$$u_A = \sqrt{\sum_i u_{A,i}^2} \quad (4.3.4)$$

4.3.2. Tip B mjerne nesigurnosti

Tip B mjerne nesigurnosti određuje se na temelju raspodjele koja se pretpostavlja za određenu veličinu na temelju iskustva mjeritelja. Često se pretpostavlja pravokutna raspodjela tipa B mjerne nesigurnosti tj. da svaka mjerena vrijednost ima jednaku vjerojatnost da se nalazi bilo gdje između određene minimalne, $-M$, i maksimalne granice, $+M$. Uz ovu pretpostavku, tip B mjerne nesigurnosti u_B dan je izrazom $M/\sqrt{3}$. Pravokutna raspodjela je razumna pretpostavka u odsustvu svih drugih informacija osim granica varijabilnosti. Ako postoji pouzdana informacija da su vrijednosti bliže središta intervala vjerojatniji nego bliže granicama intervala, trokutasta ili normalna distribucija je prihvatljiviji model. Za nekorelirane mjerne nesigurnosti vrijedi:

$$u_B = \sqrt{\sum_i u_{B,i}^2} \quad (4.3.2.1)$$

Kombinirana standardna mjerna nesigurnost za nekorelirane veličine dana je izrazom:

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (4.3.2.2)$$

Intervali pouzdanosti definirani su faktorom pokrivenosti k . Jedna standardna devijacija odgovara pouzdanosti 68% ako mjerena veličina ima Gaussovu raspodjelu. Proširena mjerna nesigurnost, U , koja odgovara granicama pouzdanosti 95% se dobije kada je standardna nesigurnost pomnožena s faktorom pokrivenosti $k=1,96$ koja se najčešće zaokružuje na 2.

Često se za mali broj mjerenja koristi student t -raspodjela, u svrhu određivanja proširene mjerne nesigurnosti i u tom slučaju faktori pokrivenosti su određeni efektivnim stupnjevima slobode.

U slučaju malog broja stupnjeva slobode, odnosno u slučaju malog broja n , kao što je slučaj u ESR mjerenjima, raspodjelu ponovljenih mjerenja ne možemo aproksimirati normalnom raspodjelom već koristimo student t -raspodjelu.

Što je veći broj stupnjeva slobode pouzdanija je ocjena mjerne nesigurnosti tipa A. Efektivni broj stupnjeva slobode također može biti pridružen tipu B mjerne nesigurnosti pod uvjetom da doprinosi tipa B nisu dominantni u kombiniranoj mjernoj nesigurnosti, dovoljno je razlikovati utjecaj pojedine komponente te u skladu s ocjenom pridijeliti broj efektivnih stupnjeva slobode [77].

Broj stupnjeva slobode, v_x , pridružen mjernoj nesigurnosti tipa A dan je izrazom:

$$v_x = n - 1 \quad (4.3.2.3)$$

pri čemu je n broj mjerenja.

Indirektna mjerenja čiji rezultat ovisi o nizu različitih uvjeta kao što su temperatura, tlak, itd. ima standardnu mjernu nesigurnost u koja se može zapisati:

$$u^2 = \sum_x (c_x u_x)^2 \quad (4.3.2.4)$$

gdje su c_x koeficijenti osjetljivosti.

Efektivan broj stupnjeva slobode pridružen kombiniranoj standardnoj mjernoj nesigurnosti dan je Welsch-Satterhwaite formula [78]:

$$v_{eff} = u^4 / (\sum_x (c_x u_x)^4 / v_x) \quad (4.3.2.5)$$

Mjerna nesigurnost određivanja kerme u zraku određena je u Sekundarnom standardnom dozimetrijskom laboratoriju Instituta Ruđer Bošković, HMI/IRB-SSDL.

4.3.3. Mjerna nesigurnost ESR mjerenja

Pri ESR mjerenjima prisutne su različite komponente mjerne nesigurnosti. Fattibene i Callens [79] su istaknuli utjecaj različitih komponenti za mjerenja na zubnoj caklini: anizotropija uzorka, parametri dobivanja spektra, nestabilnost spektrometra, masa uzorka, metode procesiranja spektra, mjerna nesigurnost vezana za kalibracijsku krivulju itd. Prema preporukama IAEA [80] svi doprinosi mogu se razvrstati u pet doprinosa: doprinos zbog slabljenja (engl. *fadinga*) signala, σ_F , doprinos od pripreme uzorka, σ_S , doprinos od eksperimentalnog postava, σ_E , matematičke obrade mjerenja, σ_C , te kalibracijske krivulje, σ_T .

Ukupna mjerna nesigurnost određenja doze spektroskopijom ESR, $\sigma_{ESR DOZA}$, može se odrediti prema izrazu:

$$\sigma_{ESR DOZA} = \sqrt{(\sigma_F^2 + \sigma_S^2 + \sigma_E^2 + \sigma_C^2 + \sigma_T^2)} \quad (4.3.3.1)$$

Utjecaj slabljenja (engl. *fadinga*) signala ovisi o materijalu detektora koji se koristi u analizi. Za našu metodu pokazano je da slabljenje signala nema utjecaja. Doprinosi mjernoj nesigurnosti od pripreme uzorka, matematičke obrade podataka, kalibracijske krivulje utječu na sveukupnu mjernu nesigurnost kroz mjerenja i procesiranje podataka kao i σ_E ovisi o složenosti ESR spektrometra [2, 81].

4.3.4. Doprinosi mjernoj nesigurnosti eksperimenta

Tip A i tip B mjerne nesigurnosti izračunate su za očitano magnetsko polje, $B_{g_{eff}}$, na položaju maksimuma spektralne linije zračenjem induciranih radikala, ESR RIS_{max} , iz koje će se odrediti g -efektivna vrijednost. Prema izrazu (4.3.3.3) određena je je kombinirana mjerna nesigurnost, u_c , te nakon toga proširena s faktorom pokrivenosti $k=2$, tj. s razinom pouzdanosti 95%.

Tip A mjerne nesigurnosti, $u_A(B_{g_{eff}})$, određen je za tri ponovljena mjerenja $B_{g_{eff}}$ za svaki uzorak i za svaku dozu, te prikazan kao aritmetička sredina prema izrazu:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.3.3.1)$$

Pridružena standardna devijacija određena je prema relaciji:

$$s(\bar{x}) = \frac{1}{\sqrt{n}} s(x_i) \quad (4.3.3.2a)$$

$$s(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.3.3.2b)$$

Intervali pouzdanosti određeni su student t -test raspodjelom za $\nu=2$ ($\nu=3-1$) i 95% razine pouzdanosti ($\mu \pm 4,303 \sigma$).

Tip B mjerne nesigurnosti određivanja $B_{g_{eff}}$, $u_B(B_{g_{eff}})$, sadrži komponente eksperimentalnog postava, odnosno homogenosti magnetskoga polja. Položaj $B_{g_{eff}}$ ovisi o uzorku, odnosno o njegovoj homogenosti, sastavu, masi i pripremi uzorka kao i o apsorbiranoj dozi odnosno

apsorpcijskim koeficijentima. Također je potrebno uzeti u obzir i rezoluciju odnosno preciznost očitavanja $B_{g_{eff}}$. Na temelju ovih komponenti izračunata je $u_B(B_{g_{eff}})$ za faktor pokrivenosti $k=1$. Nakon toga je određena kombinirana mjerna nesigurnost:

$$u_c^2(B_{g_{eff}}) = u_A^2(B_{g_{eff}}) + u_B^2(B_{g_{eff}}) \quad (4.3.3.3)$$

g -efektivne vrijednosti određene su preko $B_{g_{eff}}$ korištenjem kalibracijskog standarda Mn^{2+}/MgO poznate g -vrijednosti i pridružene mjerne nesigurnosti [75]. U tu svrhu koristili smo izraz:

$$g_{eff}(B_{g_{eff}}) = g_{\frac{Mn^{2+}}{MgO}} \cdot \frac{B_{\frac{Mn^{2+}}{MgO}}}{B_{g_{eff}}} \quad (4.3.3.4)$$

gdje je $g_{eff}(B_{g_{eff}})$ g -efektivna vrijednosti za spektralnu ESR RIS liniju na položaju $B_{g_{eff}}$.

$\frac{g_{Mn^{2+}}}{MgO}$ je poznata g -vrijednost korištenog standarda na položaju magnetskog polja $\frac{B_{Mn^{2+}}}{MgO}$.

Izraz (3.3.4) izveden je iz temeljne jednadžbe spektroskopije ESR, odnosno uvjeta rezonancije:

$$h \cdot \nu = g|\mu_B|B_0, \quad \nu = g|\mu_B|B_0/h \quad (4.3.3.5)$$

$$g_{eff}(B_{g_{eff}}) = \frac{h \cdot \nu}{B_{g_{eff}} \cdot |\mu_B|} \quad (4.3.3.6)$$

Unošenjem izraza za frekvenciju (4.3.3.5) u izraz (4.3.3.6) dobivamo izraz (4.3.3.4).

Kombinirana standardna mjerna nesigurnost za g -efektivne vrijednosti, $u_c^2(g_{eff})$, određena je izrazom:

$$u_c^2(g_{eff}) = \sum_{i=1}^3 (c_{xi})^2 u^2(x_i) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial g_{eff}}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) \quad (4.3.3.7)$$

Pri čemu su c_{xi} koeficijenti osjetljivosti iz izraza (4.3.2.4).

$$u_c^2(g_{eff}) = \left(\frac{\partial g_{eff}}{\partial \frac{g_{Mn^{2+}}}{MgO}}\right)^2 u^2\left(\frac{g_{Mn^{2+}}}{MgO}\right) + \left(\frac{\partial g_{eff}}{\partial B_{g_{eff}}}\right)^2 u^2(B_{g_{eff}}) + \left(\frac{\partial g_{eff}}{\partial \frac{B_{Mn^{2+}}}{MgO}}\right)^2 u^2\left(\frac{B_{Mn^{2+}}}{MgO}\right) \quad (4.3.3.8)$$

Mjerna nesigurnost rekonstruirane nepoznate (engl. *blind*) doze određena je iz zakona za propagaciju mjernih nesigurnosti [76].

Nepoznata doza određena je iz izraza :

$$g_{eff}(D) = y_0 + a(1 - e^{-bd}) \quad (4.3.3.9)$$

$$D(g_{eff}) = \frac{1}{b} \cdot \ln\left(\frac{a}{a - (g_{eff, blind\ dose} - y_0)}\right) \quad (4.3.3.10)$$

a pridružena mjerna nesigurnost:

$$u_c^2(D) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial D}{\partial x_i} u(x_i)\right)^2. \quad (4.3.3.11)$$

Pod pretpostavkom da ulazne veličine nisu korelirane, možemo pisati:

$$u_c^2(D) = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial D}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) \quad (4.3.3.12a)$$

$$u_c^2(D) = \left(\frac{\partial D}{\partial b}\right)^2 u^2(b) + \left(\frac{\partial D}{\partial a}\right)^2 u^2(a) + \left(\frac{\partial D}{\partial g_{eff}}\right)^2 u^2(g_{eff, blind\ dose}) + \left(\frac{\partial D}{\partial y_0}\right)^2 u^2(y_0) \quad (4.3.3.12b)$$

Točnost mjerenja definira se kao bliskost dogovora između rezultata mjerenja i dogovorene prave vrijednosti mjerene veličine. Ta je točnost određena utjecajnim veličinama koje spadaju u tip B mjerne nesigurnosti jer tip A mjerne nesigurnosti utječe na preciznost ali ne i na približavanje dogovorenoj pravoj vrijednosti mjerene veličine.

Točnost mjerenja nepoznate doze odredili smo Taylorovim razvojem funkcije $D(g_{eff})$ oko očekivanih vrijednosti ulaznih veličina, $E(z_i)$. U prvom redu razvoja dobivamo:

$$(D - E(D)) = \sum_{i=1}^4 \frac{\partial f}{\partial z_i} (z_i - E(z_i)) \quad (4.3.3.13)$$

Kvadrat očekivane vrijednosti devijacije nepoznate doze od prave vrijednosti doze, isporučene doze, $D_{ozračenja}$, iz izraza (4.3.3.13) vodi na izraz:

$$\sigma^2(D) = \sum_{i=1}^4 \left(\frac{\partial D}{\partial z_i}\right)^2 \sigma^2(z_i) \quad (4.3.3.14)$$

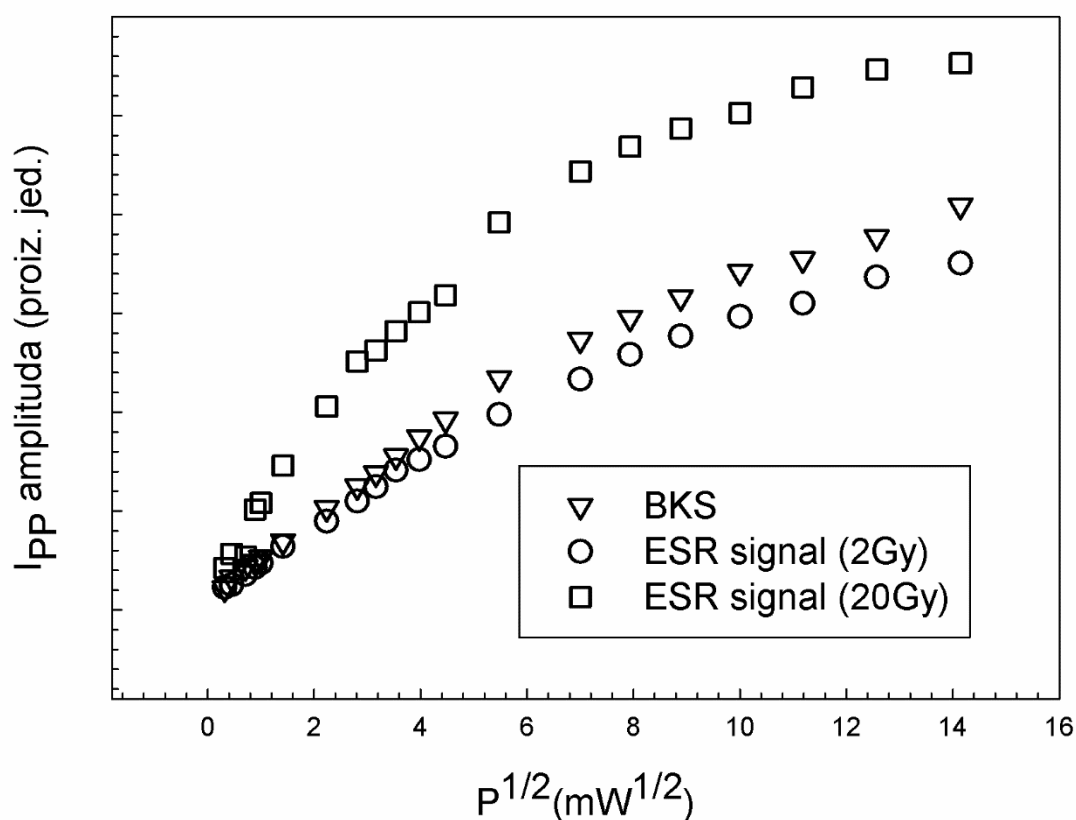
Također, pretpostavka je da su sve ulazne veličine nekorelirane. Konačan izraz za točnost određivanja nepoznate doze slijedi:

$$E(D - D_{delivered}) = \sqrt{\frac{\partial D^2}{\partial a} \sigma^2(a) + \frac{\partial D^2}{\partial b} \sigma^2(b) + \frac{\partial D^2}{\partial y_0} \sigma^2(y_0) + \frac{\partial D^2}{\partial g_{eff}} \sigma^2(g_{eff})} \quad (4.3.3.15).$$

5. REZULTATI I RASPRAVA

Kao što je objašnjeno u prethodnom poglavlju, kako bi mjerenja ESR spektrometrom bila što preciznija, potrebno je optimizirati parametre spektrometra. Prema izrazu (4.2.5.1) parametri o kojima ovisi vrh-vrh amplituda, I_{PP} , su vrijeme mjerenja, t , amplituda modulacije, snaga mikrovalova, P , te Q faktor rezonatora i faktor η , koji su određeni svojstvima korištene rezonantne šupljine spektrometra.

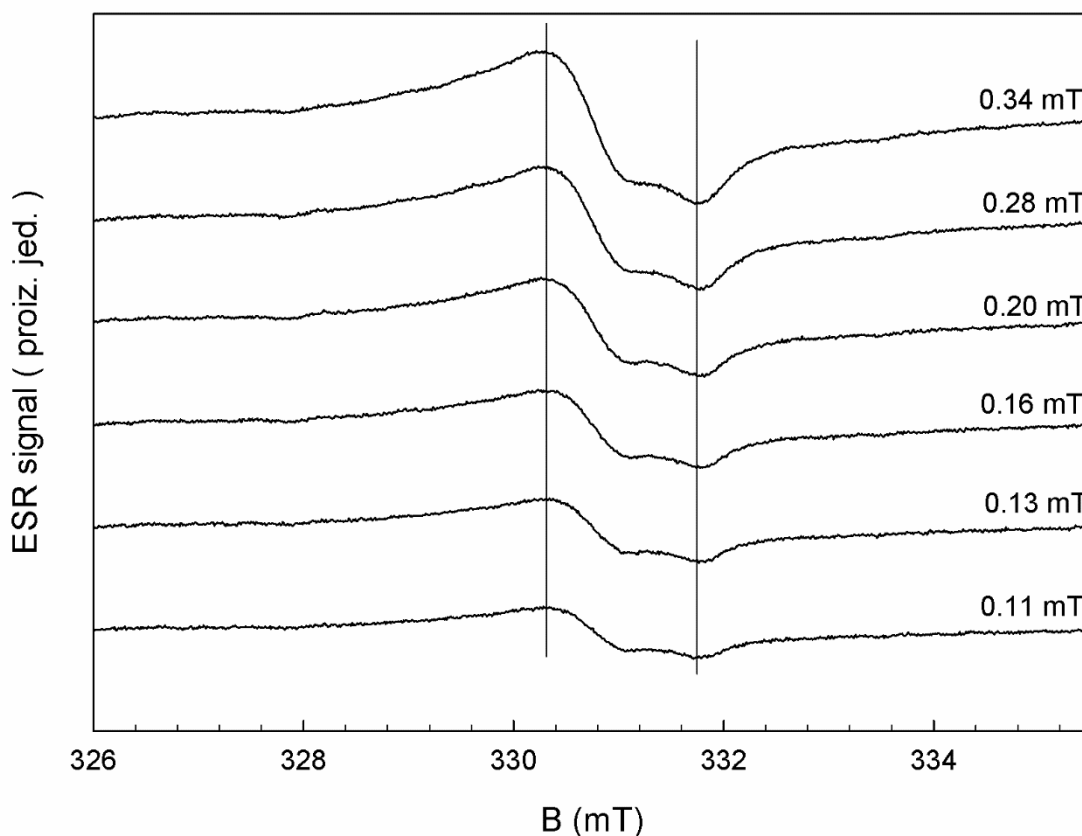
Mjerenjem ovisnosti ESR signala o snazi mikrovalova za uzorke ozračene s 2 Gy i 20 Gy te ESR BKS signala neozračenog uzorka, određena je optimalna snaga od 7,9 mW. Pri snazi od 7,9 mW, RIS signal je dovoljno pojačan, a ujedno smo još uvijek u linearnom režimu za ESR signale ozračenih uzoraka i ESR BKS. Slika 5.1. prikazuje ovisnost I_{PP} amplitude o korijenu snage odnosno saturacijska svojstva gdje je funkcionalna ovisnost dana izrazom (3.2.3.14).



Slika 5.1. Ovisnost vrh-vrh amplitude, I_{PP} , ESR signala kao funkcije korijena snage mikrovalova za neozračen uzorak i uzorke ozračene dozom od 2 i 20 Gy.

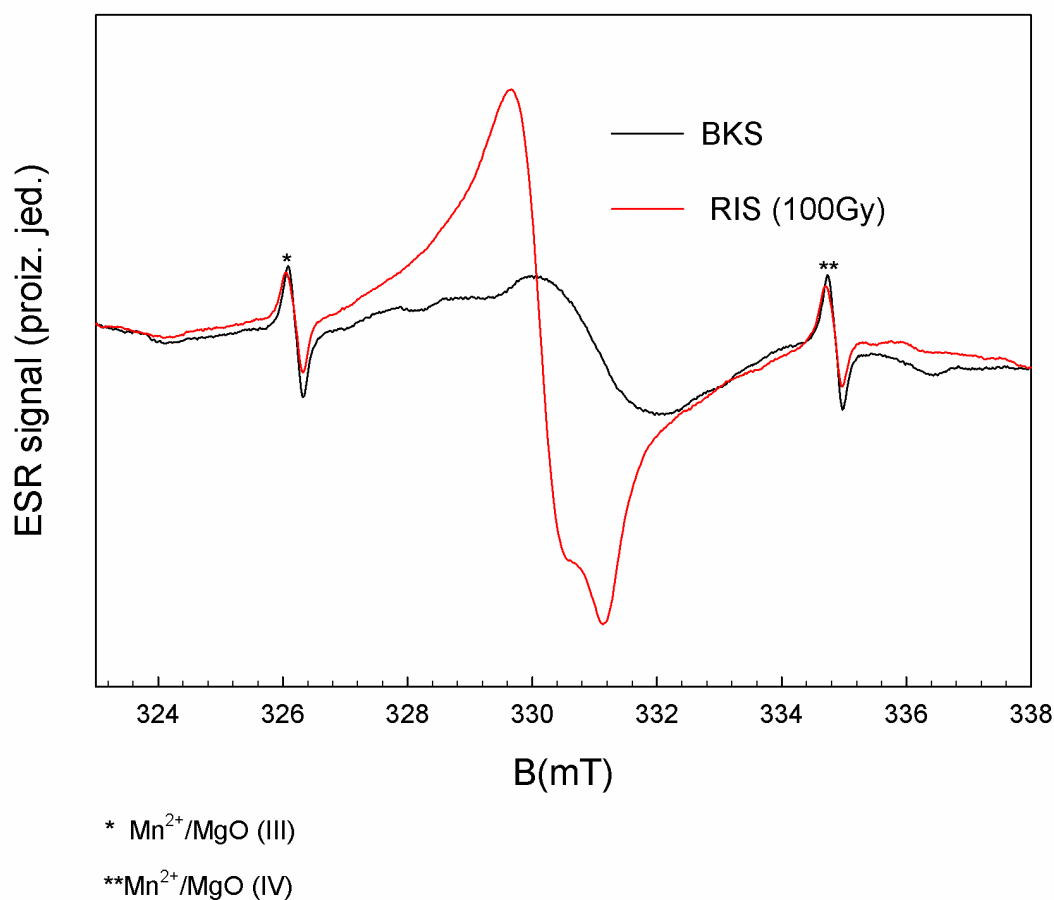
Pojedine komponente ESR spektra mogu imati različitu ovisnost o snazi mikrovalova i na tome se temelji metoda selektivne saturacije [67, 68]. Kako je već objašnjeno u poglavlju teorijska osnovica, metodom selektivne saturacije traži se raspon snaga mikrovalova na kojima BKS signal saturira, a RIS signal i dalje raste. Mjerenjem na snazi iz tog intervala smanjuje se doprinos pozadinskog signala u ozračenom uzorku. Prema slici 5.1., vidimo da ukupan ESR signal ozračenih uzoraka saturira prije BKS signala te stoga za lijevano kalcijevo natrijevo silikatno staklo metoda selektivne saturacije nije prikladna.

Na slici 5.2. prikazan je utjecaj amplitude modulacije, u rasponu od 0,11 do 0,34 mT na ESR spektar uzorka ozračenoga dozom od 100 Gy pri snazi od 7,9 mW. Prema slici 5.2., širina spektralne linije u ovom rasponu modulacijskih amplituda se ne mijenja.



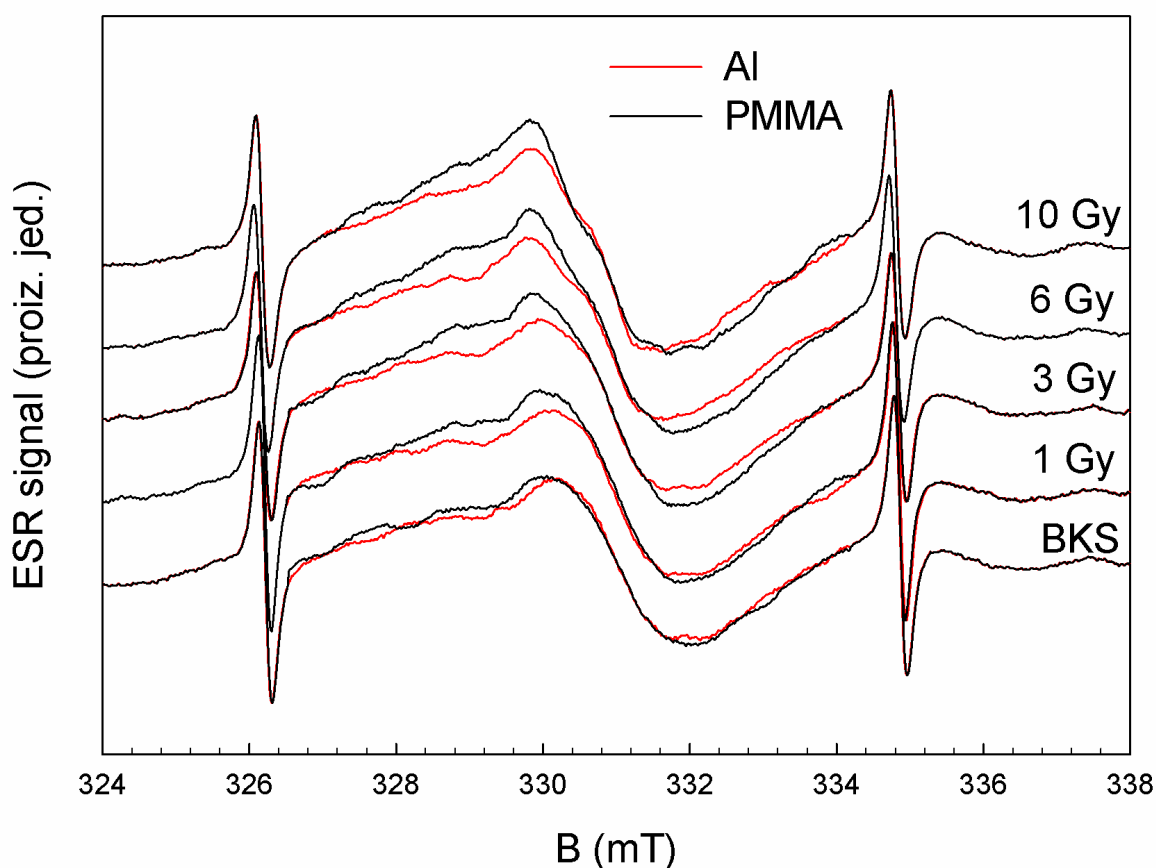
Slika 5.2. Ovisnost ESR spektra uzorka ozračenog dozom od 100 Gy pri snazi mikrovalova od 7.9 mW o amplitudi modulacije.

Budući da je širina spektralnih linija standarda, $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ (III) i $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ (IV), uža od spektralnih linija RIS i BKS signala kao što je prikazano na slici 5.3., te iznosi 0,886 mT, odabrana je amplituda modulacije 0,16 mT. Odabrana amplituda modulacije pomnožena s faktorom 2,5, što je preporučeni kriterij [75], iznosi 0,4 mT te je korištenjem vrijednosti 0,16 mT osigurano da ne dolazi do distorziju satelitskih linija kalibracijskog standarda, a time su sačuvana i sva svojstva promatranih spektralnih linija RIS i BKS signala.



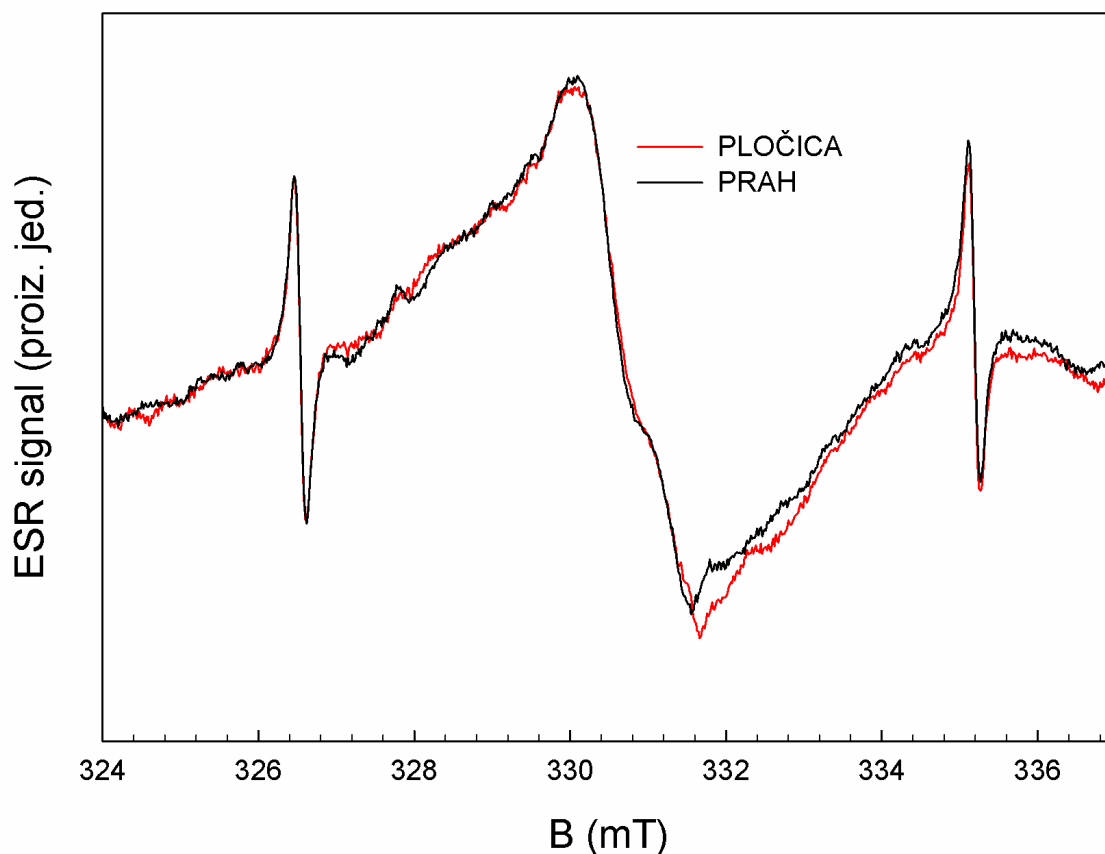
Slika 5.3. ESR signal za neozračeni uzorak i za uzorak ozračen na 100 Gy snimljen pri amplitudi modulacije 0.16 mT i mikrovalnoj snazi od 7.9 mW. Vanjski signali prikazuju signale $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ standarda, na nižem polju treću liniju, $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ (III) i na višem polju četvrtu, $\text{Mn}^{2+}/\text{MgO}$ (IV).

Kako bi iz podataka doze ozračenja u jedinicama kerme u zraku, K_a , dobili apsorbiranu dozu uzorka lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla, D , potrebno je ispuniti uvjet ravnoteže nabijenih čestica, CPE. CPE ravnotežu moguće je postići s različitim materijalima koji se postavljaju između izvora zračenja i dozimetra. U tu svrhu ispitan je ESR odziv uzoraka pri uvjetima CPE ravnoteže postignute upotrebom dva različita materijala, postavljanjem pločice PMMA (Poly(methyl methacrylate)) debljine 2 mm te postavljanjem pločice aluminijske, Al, debljine 2 mm ispred uzoraka tijekom zračenja. Uzorci su ozračeni dozama 1, 3, 6 te 10 Gy. Rezultati prikazani na slici 5.4. pokazuju da spektar nema značajne promjene oblikom u oba slučaja, no I_{PP} amplituda ESR signala je značajno smanjena zbog procesa apsorpcije i raspršenja u pločici aluminijske te se za daljnja mjerenja uvjet CPE ravnoteže postizao pločicom PMMA debljine 2 mm.



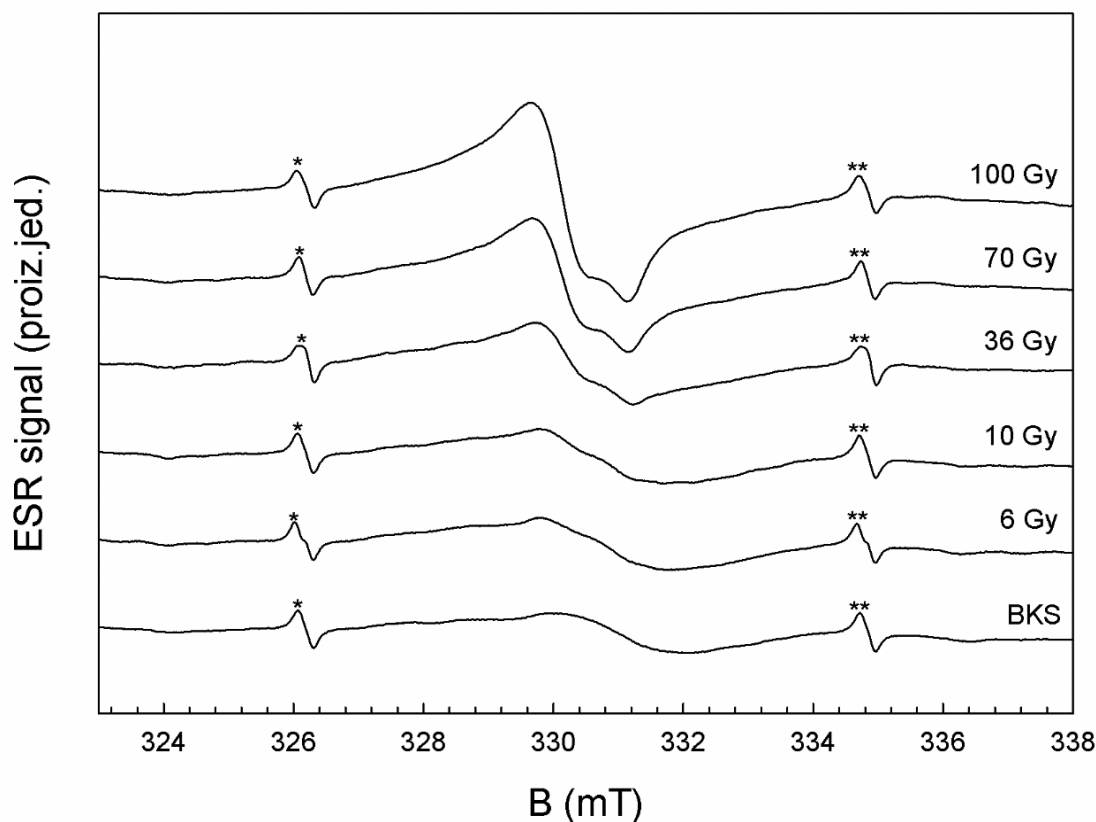
Slika 5.4. CPE ravnoteža uspostavljena pločicom PMMA i Al debljine 2 mm za doze ozračenja 1, 3, 6 i 10 Gy.

Utjecaj granulometrije na odziv uzorka je određen tako što je usitnjeno nekoliko uzoraka u prah te su uspoređeni ESR signali. Pločica i prah jednake mase su ozračeni dozom od 20 Gy. Na spektrima nisu uočene značajne razlike kao što je prikazano na slici 5.5. kao što je i očekivano jer je lijevano natrijev kalcijevo silikatno staklo amorfne strukture.



Slika 5.5. Utjecaj granulometrije na ESR odziv za uzorke u obliku praha i pločice jednake mase ozračene dozom od 20 Gy.

Dobiveni rezultati slažu se s objavljenim istraživanjima Bassinet, C. i dr. [18]. Također je uočeno da pri vrlo malim česticama uzorka, dimenzija manjih od 300 μm , ESR spektar daje lažni signal [18]. Zbog toga smo uzorke u daljnjim mjerenjima koristili u obliku pločica. Budući da veći uzorci jače pokazuju anizotropna svojstva, uzorke smo mjerili u šest različitih orijentacija. Prikazani spektri na slici 5.5. su usrednjene vrijednosti ESR signala za šest različitih orijentacija.



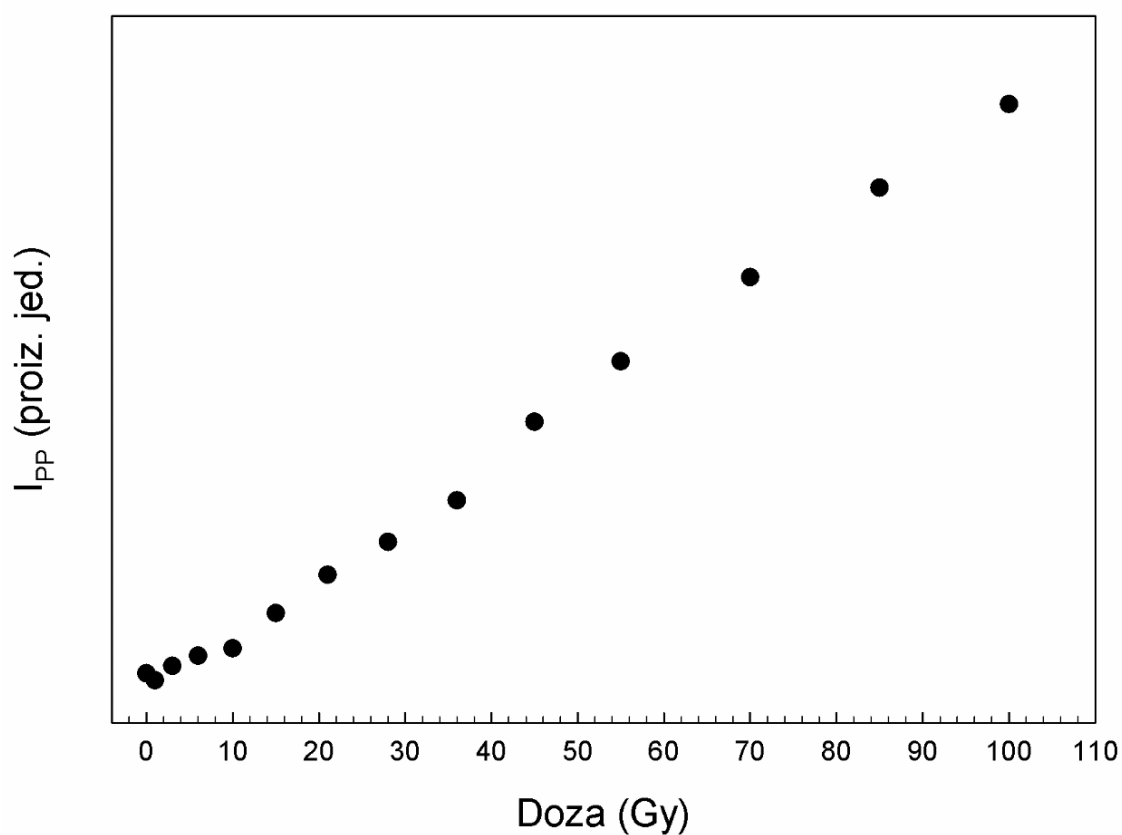
* standard $\text{Mn}^{2+} / \text{MgO (III)}$
 ** standard $\text{Mn}^{2+} / \text{MgO (IV)}$

Slika 5.6. ESR spektar uzoraka s apsorbiranom dozom do 100 Gy te neozračenog uzorka.

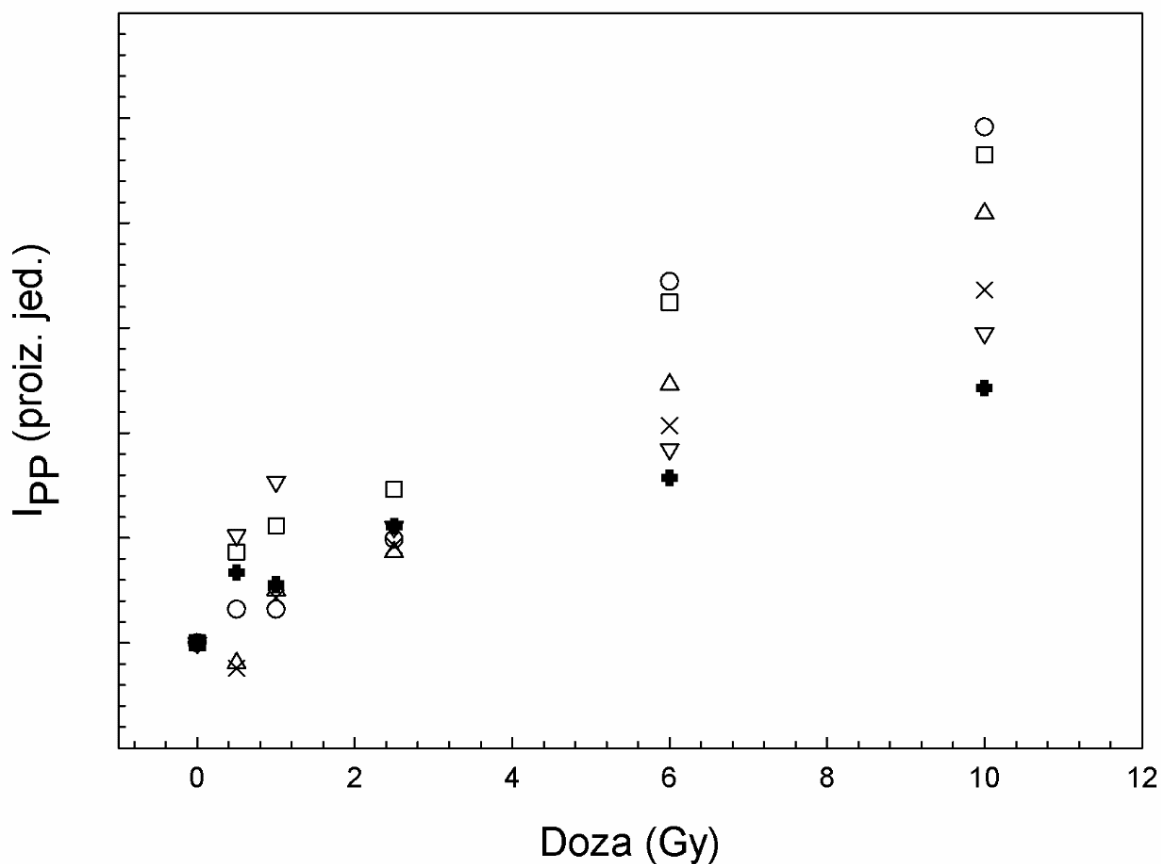
Uzorak lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla mase 100 g ozračen je metodom dozračivanja do 100 Gy [58] te su pripadni ESR signali prikazani na slici 5.6. Metodom subtrakcije dobivena kalibracijska krivulja ovisnosti razlike RIS i BKS I_{PP} amplituda o apsorbiranoj dozi uzorka, prikazana na slici 5.7. Kao što je već napomenuto, metoda subtrakcije je metoda najčešćeg izbora u polju ESR retrospektivne dozimetrije.

Apsorbirana doza, D , je iz K_a , određena iz izraza (3.1.9). Omjer masenih koeficijenata apsorpcije energije za lijevano natrijevo kalcijevo silikatno staklo u odnosu na zrak [55, 82] varira u rasponu 99,4-99,7%. Varijacije su posljedica sastava uzorka prikazanom u tablici 4.1. Kao što je vidljivo prema slici 5.7. u rasponu doza ispod 10 Gy razlika RIS i BKS I_{PP} amplituda nema linearnu ovisnost o dozi. Na slici 5.8. ponovljena su mjerenja za šest uzoraka

proizvedenih u različitim serijama te je vidljiva raspršenost vrijednosti, posebno za doze ispod 2,5 Gy. Stoga je iz te vrste kalibracijske krivulje otežano odrediti dozu prema I_{PP} amplitudi. Metoda subtrakcije daje dovoljno precizne rezultate u slučajevima kada su pozadinski signal uzoraka kao i drugi prirodni doprinosi ESR signalu zanemarivi u odnosu na RIS [60]. Dozni raspon u kojemu želimo poboljšati točnost očitavanja inducira ESR signal usporediv s pozadinskim zračenjem.

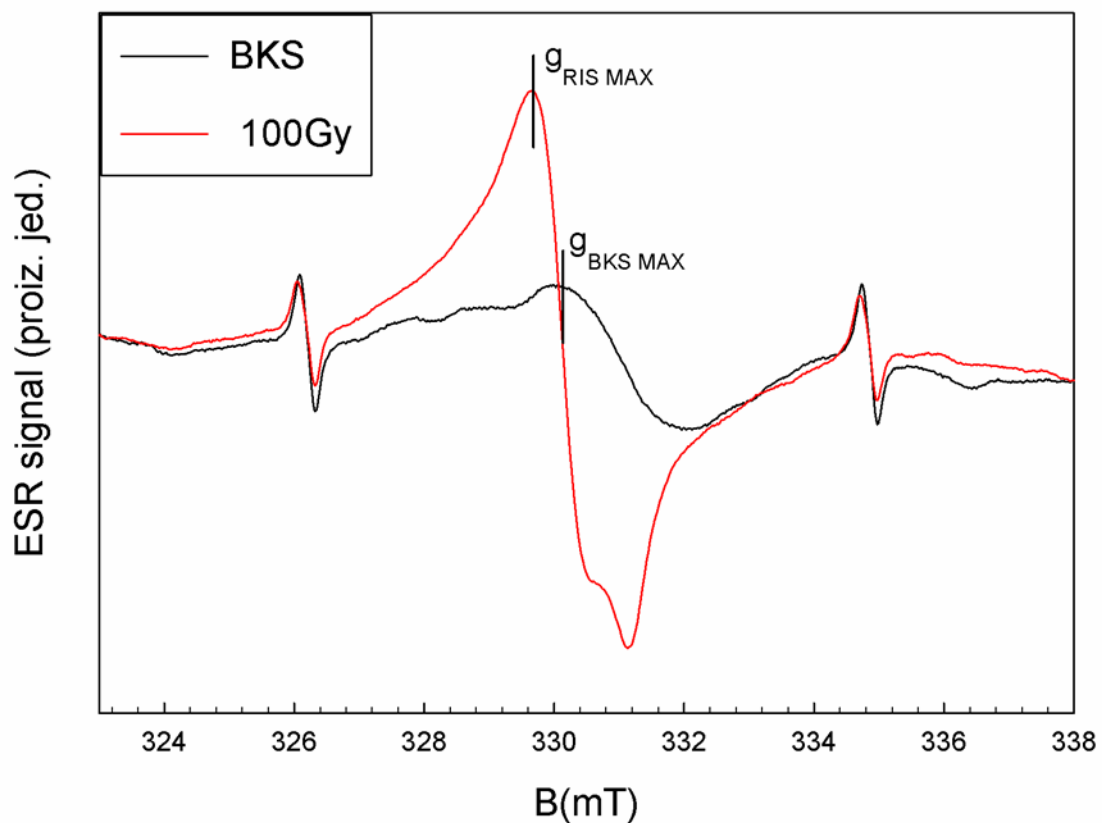


Slika 5.7. Ovisnost razlika RIS i BKS I_{PP} amplituda o apsorbiranoj dozi uzorka u doznom rasponu od 1 do 100 Gy, kalibracijska krivulja dobivena metodom subtrakcije.



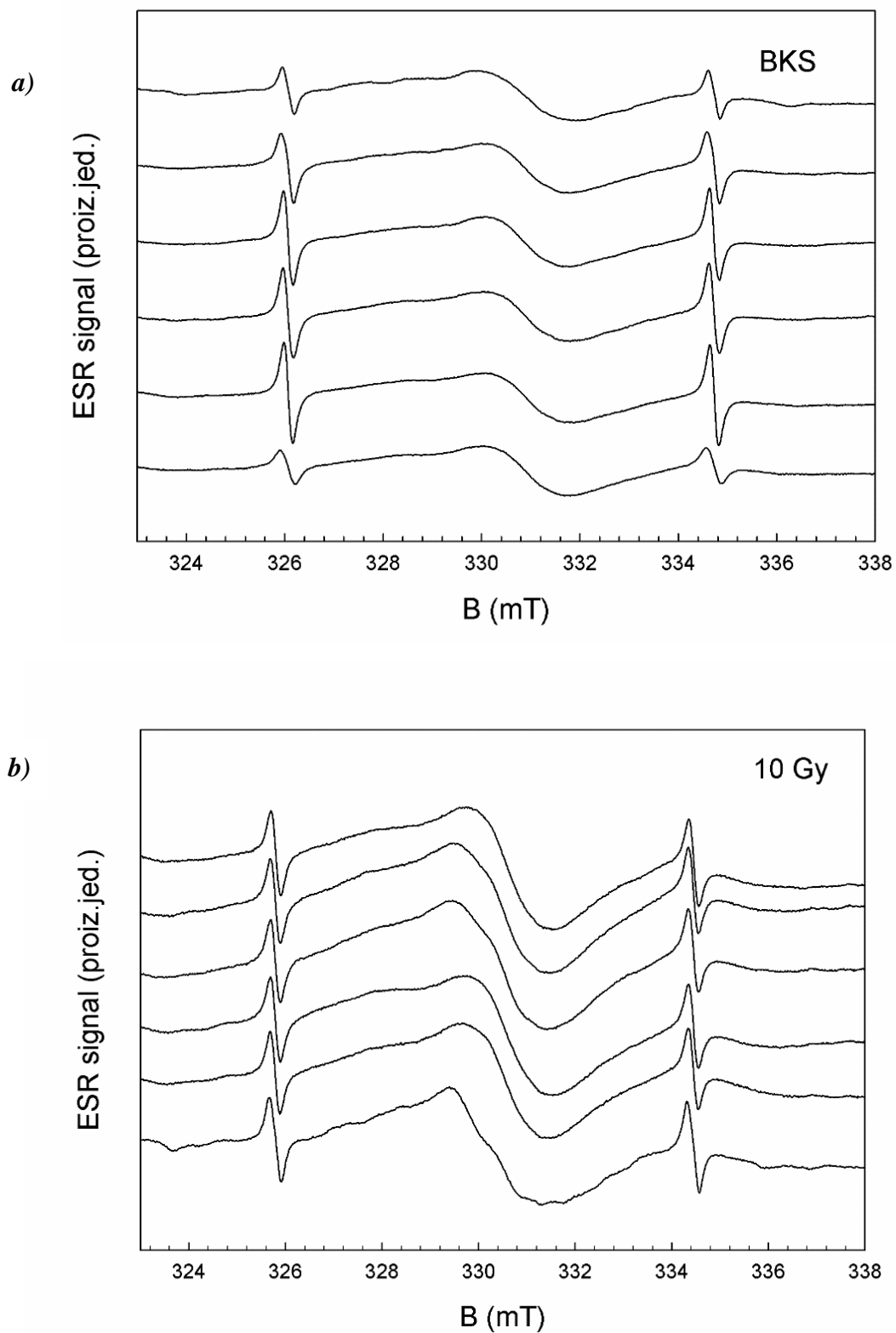
Slika 5.8. Ovisnost razlika RIS i BKS I_{PP} amplituda o apsorbiranoj dozi za šest uzoraka iz različitih serija proizvodnje (○, □, ▼, ◇, ▲, ●) o apsorbiranoj dozi u rasponu od 0 - 10 Gy.

Svi uzorci lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla imaju nehomogen pozadinski spektar BKS te homogeni spektar nastao od radikala induciranih zračenjem RIS. Slika 5.9. prikazuje nehomogeni, pozadinski BKS signal neozračenog uzorka lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla te homogeni, RIS signal uzorka apsorbirane doze od 100 Gy.



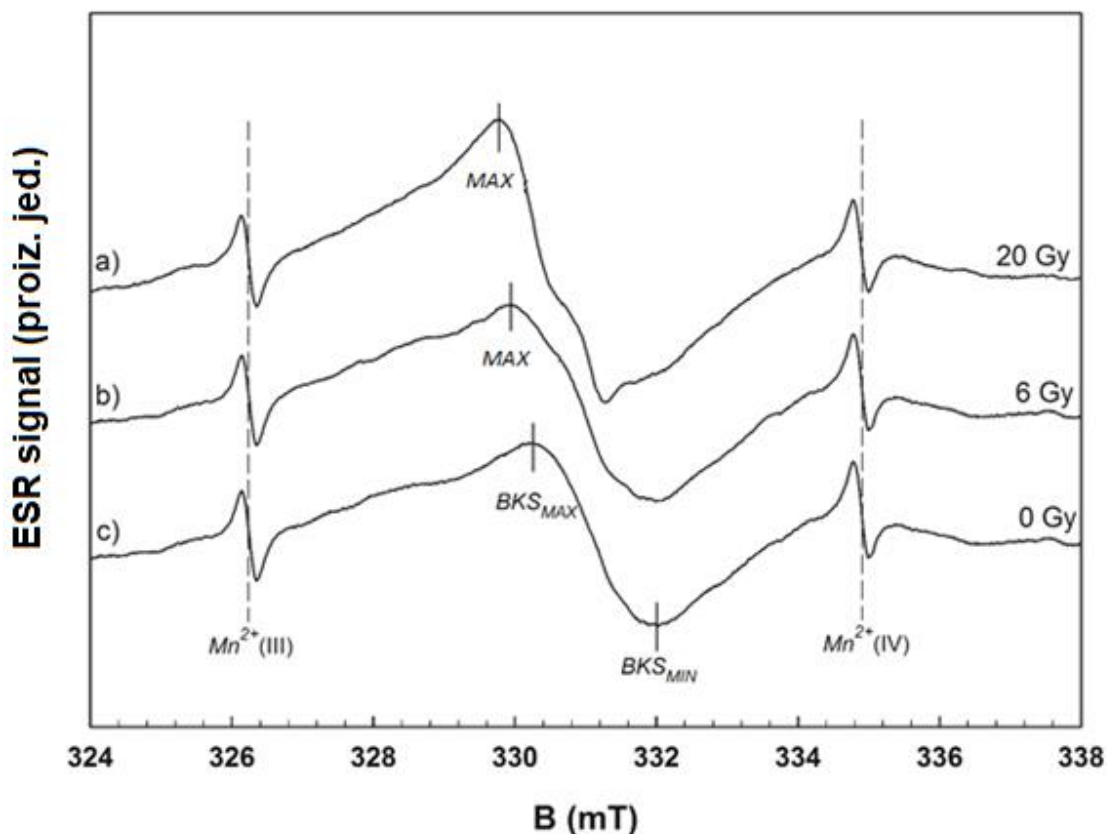
Slika 5.9. BKS i RIS referentni signali. Nehomogeni, pozadinski BKS signal neozračenog uzorka lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnog stakla te homogeni, dozimetrijski RIS signal uzorka apsorbirane doze od 100 Gy.

Na slici 5.10. su prikazani ESR spektri šest uzoraka, na slici 5.10. a) prikazan je BKS signal a na slici 5.10. b) ukupni ESR signal koji se sastoji od BKS i RIS signala, nakon ozračenja dozom od 10 Gy. Kao što je vidljivo na slikama 5.10. a) i b), razlike u obliku spektra kao i u I_{pp} amplitudama za šest različitih uzoraka su male.



Slika 5.10. Varijacija oblika i I_{PP} amplitude ESR spektara a) neozračenih uzoraka te pod b) uzoraka ozračenih s 10 Gy.

Male razlike u obliku i I_{PP} amplitudi ESR spektara ozračenih i neozračenih uzoraka ostavlja mogućnost standardizacije kalibracijske krivulje za uzorke lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnog stakla što bi ubrzalo rekonstrukciju doze u realnim situacijama preozračenja.



Slika 5.11. ESR spektar uzorka apsorbirane doze od 20 Gy (a), 6 Gy (b) i neozračenog uzorka (c) lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla. Dvije satelitske linije na lijevoj i desnoj strani su treća i četvrta linija ESR spektra kalibracijskog standarda Mn^{2+}/MgO .

Ako promotrimo sliku 5.9., uočavamo g -vrijednosti referentnih signala, pozadinskog, BKS, i dozimetrijskog, RIS. Na slici 5.11. prikazan je ESR spektar uzorka apsorbirane doze od 20 Gy, 6 Gy te neozračenog uzorka. Vidljivo je da se maksimumi ukupnog ESR signala koji se sastoji od pozadinskog i dozimetrijskog, odnosno g -vrijednosti na položaju maksimuma mijenjaju u ovisnosti o apsorbiranoj dozi uzorka. Dvije satelitske linije na lijevoj i desnoj strani su treća i četvrta linija ESR spektra kalibracijskog standarda Mn^{2+}/MgO između kojih je širina 8,2 mT. Na slici 5.11. b) vidljivo je da se ESR signal uzorka apsorbirane doze 6 Gy preklapa s BKS

signalom, ali su g -vrijednosti pomaknute. Efektivni pomak između g -vrijednosti neozračenog i ozračenog uzorka je lakše uočljiv na položaju maksimuma nego na položaju minimuma signala. Na području minimuma signala jače je miješanje i preklapanje BKS i RIS signala kao što se može vidjeti na slici 5.11. te je zbog toga za daljnju analizu izabrani sljedeći položaj g -vrijednosti: položaj maksimuma I_{PP} amplitude BKS, $g(\text{BKS})$, te položaj maksimuma I_{PP} amplitude ozračenog uzorka, $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$, za razliku od referentne g -vrijednosti dozimetrijskog signala na položaju maksimuma, $g(\text{RIS})$, prikazanog na slici 5.9.

Definirana je efektivna vrijednost pomaka $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ kao rezultat miješanja RIS i BKS signala koji su prisutni u ESR spektru nakon izlaganja uzorka zračenju. Stoga je istraživna efektivna vrijednost $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ pomaka u odnosu na nepromjenjivu vrijednost $g(\text{BKS})$. Vrijednosti $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ i $g(\text{BKS})$ su određene iz eksperimentalnih podataka. Budući da se vrijednost $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ mijenja zbog smanjenja utjecaja BKS signala u spektru s povećanjem doze, pretpostavljeno je da $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ ima ovisnost eksponencijalnog rasta do maksimuma, čiste dozimetrijske g -vrijednosti, $g(\text{RIS})$, s povećanjem doze, dok je za utjecaj pozadinskog signala, $g(\text{BKS})$, pretpostavljen eksponencijalni pad s porastom doze kako je prikazano izrazom:

$$g(D) = g(\text{BKS}) \cdot e^{-b_{\text{uzorka}} \cdot D} + g(\text{RIS}(D_{\text{MAX}})) \cdot (1 - e^{-b_{\text{uzorka}} \cdot D}) \quad (5.1)$$

gdje je D doza koju je apsorbirao uzorak, a D_{MAX} maksimalna apsorbirana doza s maksimalnom izmjerenom vrijednosti $g(\text{RIS}_{\text{MAX}})$. Ovisnost o preciznom sastavu uzorka reflektira se u parametru b_{uzorka} .

Uz takvu pretpostavku, prilagodili smo eksperimentalne rezultate na krivulju oblika prikazano na slici 5.12. b) :

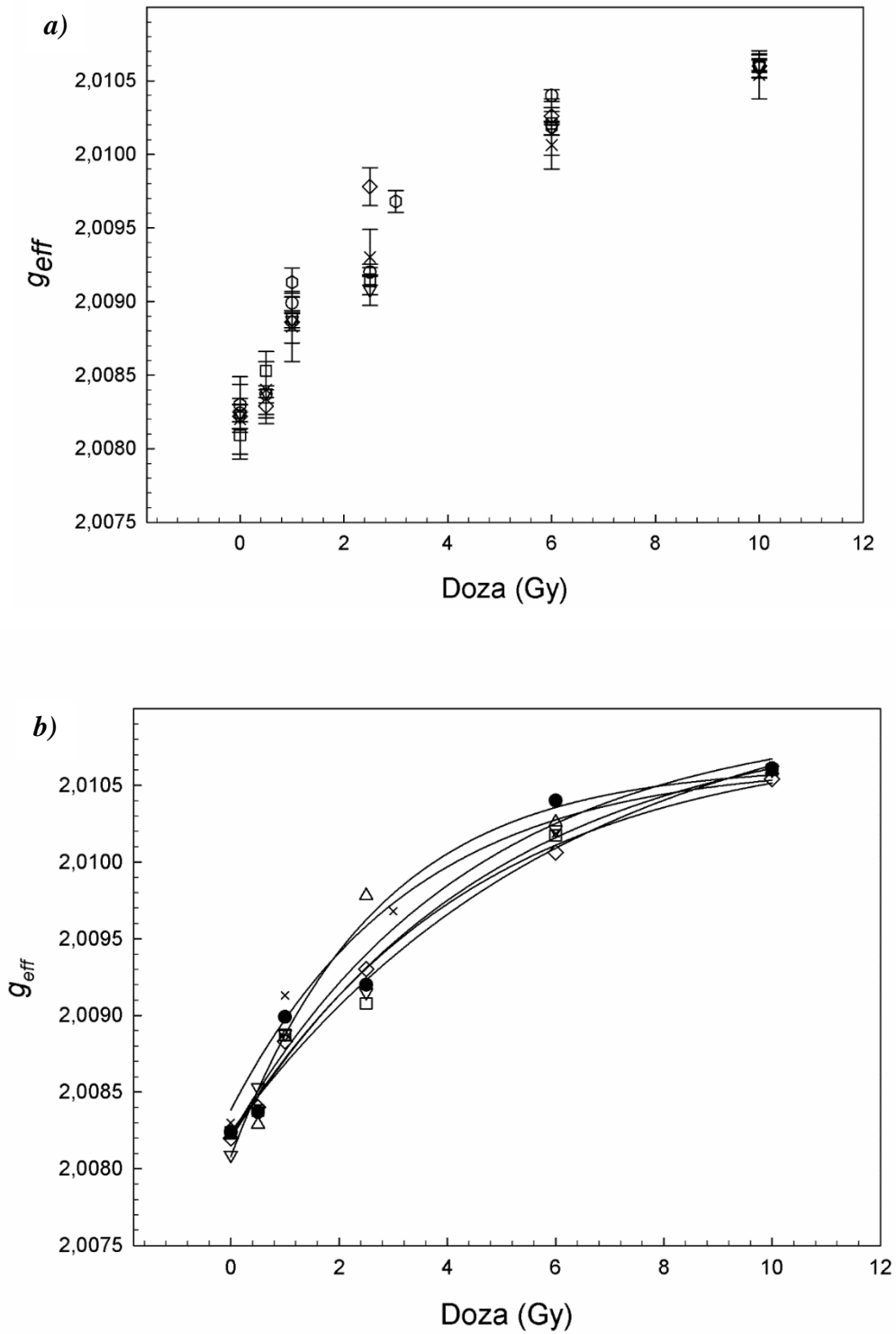
$$g_{\text{eff}}(D) = y_0 + a(1 - e^{-bD}) \quad (5.2)$$

odnosno :

$$y(D) = y_0 + a(1 - e^{-bD}) \quad (5.3)$$

$$D = x + \sum_i d_i \quad (5.4)$$

Prema našim podacima $g_{\text{eff}}(10 \text{ Gy})$ predstavlja $g(\text{RIS}(D_{\text{MAX}}))$, a $g_{\text{eff}}(0 \text{ Gy})$ predstavlja karakteristični pozadinski signal neozračenih uzoraka, $g(\text{BKS})$, x je oznaka za nepoznatu dozu te d_i za dozračene doze [11]. Slika 5.12. a) prikazuje eksperimentalne vrijednosti $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ u ovisnosti o dozi.



Slika 5.12. a) Ovisnost $g(RIS)$ o dozi; eksperimentalni podaci te b) krivulje dobivene prilagodbom na izraz (5.2), parametri prilagodbe prikazani su u tablici 5.1.

Svaki uzorak iz šest serija je dozračivan kako bi dobili apsorbirane doze 0,5 Gy, 1 Gy, 2,5 Gy, 6 Gy i 10 Gy dok je uzorak iz jedne serije dozračivan dozama 1 Gy, 3 Gy, 6 Gy i 10 Gy. Podaci na krivulji prikazani na slici 5.12. a) su izračunate srednje vrijednosti s pripadnim pogreškama, tj. 1 standardna devijacija tri ponovljena mjerenja za svaki uzorak iz svake serije i pojedinu apsorbiranu dozu. Standardna devijacija $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ tri ponovljena mjerenja za svaki uzorak varira od 2 to 15% za različite uzorke i doze.

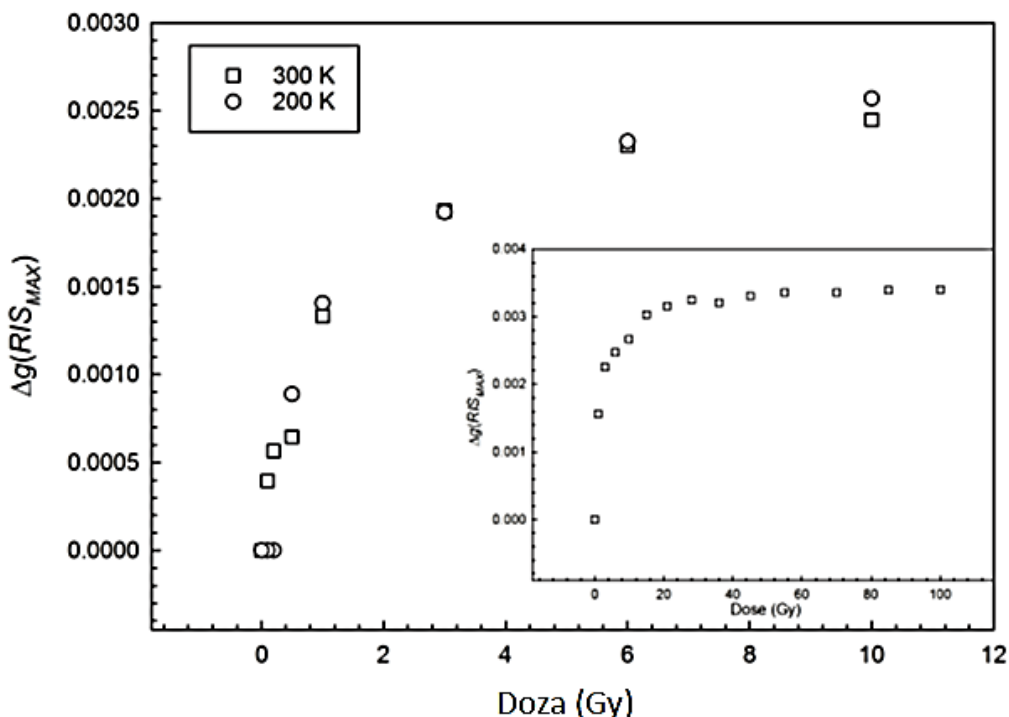
Uočen fenomen primjenjen je i na uzorku iz nasumično odabrane serije, ozračenim nepoznatom (engl. *blind*), dozom. Za ovo istraživanje ona je iznosila 0,3 Gy. Budući su za šest uzoraka iz različitih serija proizvodnje ESR spektri bliskog oblika nepoznata doza je ocjenjena iz svake kalibracijske krivulje. Svrha ovakvog postupka je standardizacija ovakve kalibracijske krivulje za sva lijevana natrij kalcij silikatna stakla bez obzira na seriju proizvodnje i proizvođača. Standardizacija bi omogućila vrlo brzu rekonstrukciju nepoznate doze iz uzoraka lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla u blizini ili kod unesrećenih u nuklearnim i radiološkim nesrećama. Rezultati rekonstrukcije nepoznate doze iz pet kalibracijskih krivulja prikazani su u tablici 5.1. Jedna kalibracijska krivulja nije dala dobru ocjenu nepoznate doze zbog nečistoća u proizvodnji te je zbog toga nepoznata doza određena iz pet različitih kalibracijskih krivulja. Nepoznata apsorbirana doza dobivena je unutar 20% odstupanja neovisno o korištenoj kalibracijskoj krivulji. Kombinirana mjerna nesigurnost s faktorom pokrivenosti $k=2$ iznosi između 25% i 45% kako je prikazano u tablici.

Tablica 5.1. Rezultati ocjene nepoznate doze od 0,3 Gy koristeći parametre krivulja prilagodbe iz izraza $y(D) = y_0 + a(1 - e^{-bD})$. Mjerne nesigurnosti određene su zakonom propagacije kombinirane mjerne nesigurnosti.

Serija uzorka	Ocjena nepoznate doze (Gy)	Parametri krivulje prilagodbe			
		y_0	a	b (Gy ⁻¹)	R_{sqr}
1	0,24±0,11	2,0082±0,0002	0,0027±0,0004	0,2260±0,0925	0,9734
2	0,29±0,13	2,0082±0,0001	0,0030±0,0006	0,1612±0,0661	0,9837
3	0,25±0,06	2,0082±0,0001	0,0028±0,0004	0,2058±0,0674	0,9849
4	0,25±0,08	2,0082±0,0001	0,0026±0,0002	0,2202±0,0386	0,9952
5	0,27±0,09	2,0081±0,0002	0,0025±0,0002	0,3724±0,0985	0,9800

Dobiveni rezultati pokazuju da predstavljeni kalibracijski model efektivnih g -vrijednosti može biti koristan alat u rekonstrukciji doza u rasponu ispod 2,5 Gy gdje je veliki utjecaj pozadinskog ESR signala za uzorke lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla te zbog čega je trenutno donja granica detekcije lijevanog natrijeva kalcijeva silikatnog stakla 2 Gy.

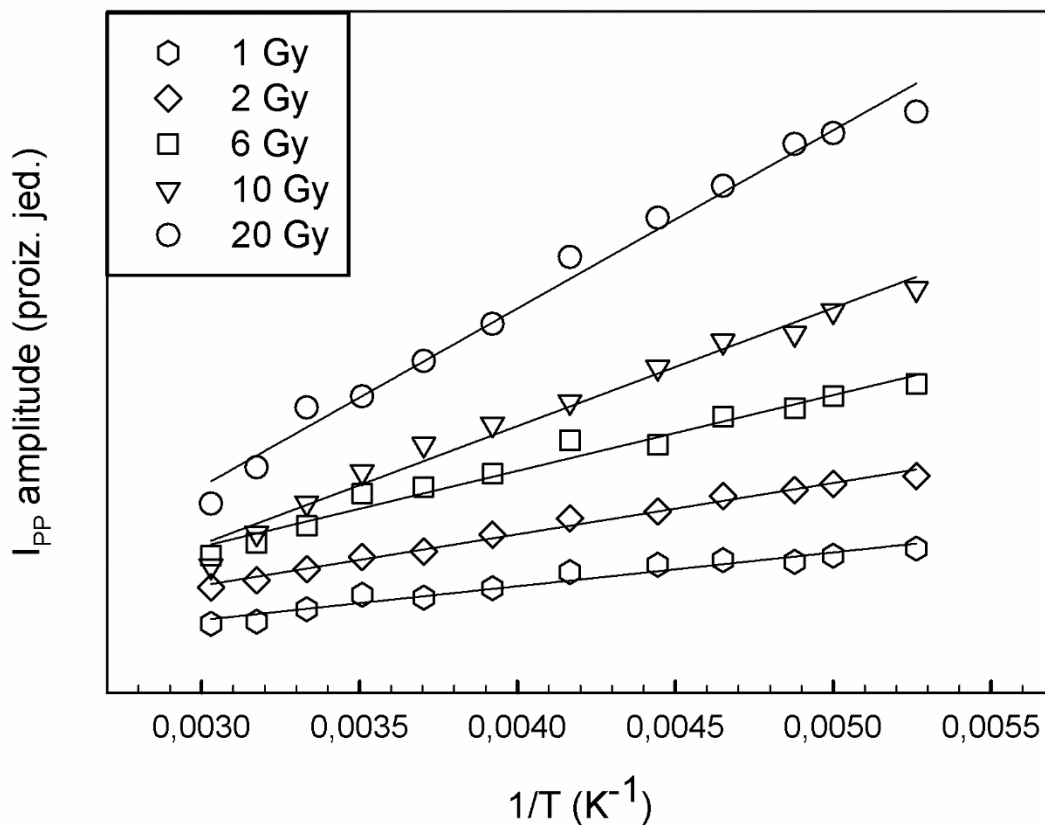
Kao što je navedeno u teorijskom uvodu na ESR spektar utječe temperatura. Zbog toga smo ispitali temperaturnu ovisnost našega modela. Na slici 5.13. prikazani su rezultati mjerenja razlike g -vrijednosti kumulativnog i pozadinskog signala na položaju maksimuma spektralne ESR linije, $\Delta g(\text{RIS}) = g_{\text{eff}}(\text{RIS}) - g(\text{BKS})$, mjereni na sobnoj temperaturi, 300 K, te temperaturi 200 K za apsorbirane doze od 0-10 Gy. Dodatak, umetak u slici 5.13. prikazuje $\Delta g(\text{RIS})$ za apsorbirane doze od 0-100 Gy na temperaturi 300 K. Iz slike je vidljivo da nakon 20 Gy $\Delta g(\text{RIS})$ saturira i postiže vrijednost $\Delta g(\text{RIS}) = g(\text{RIS}) - g(\text{BKS})$, što znači da BKS prestaje imati utjecaja na ESR spektar ozračenih uzoraka te $g_{\text{eff}}(\text{RIS})$ postaje čisti dozimetrijski doprinos $g(\text{RIS})$.



Slika 5.13. Apsolutna vrijednost pomaka g -vrijednosti ESR signala ozračenih uzoraka i BKS signala, $\Delta g(\text{RIS}) = g(\text{RIS}) - g(\text{BKS})$ kao funkcija doze pri temperaturama 200 K i 300 K. Umetak prikazuje dozni raspon od 0-100 Gy pri temperaturi od 300 K. Nadalje, za vrijednosti doze iznad 20 Gy, vrijednost $\Delta g(\text{RIS})$ saturira te ostaje nepromijenjen za više doze.

Nadalje, na slici 5.13. vidimo da efektivne g -vrijednosti odnosno $\Delta g(\text{RIS})$ signala ne ovise o temperaturi mjerenja iako se na nižim temperaturama, prema Curiev-om zakonu obrnuto proporcionalno temperaturi povećava I_{PP} amplitudu ESR signala te poboljšava šum ESR spektra. Dobiveni rezultati doprinose važnosti predloženog kalibracijskog modela jer pokazuju da ga je moguće upotrijebiti na bilo kojoj temperaturi mjerenja.

Daljnja mjerenja temperaturne ovisnosti ESR signala pokazala su doznu ovisnost ESR I_{PP} amplitude o temperaturi, $I_{PP} \left(\frac{1}{T}\right)$. Slika 5.13. prikazuje dobivenu temperaturnu ovisnost RIS $I_{PP} \left(\frac{1}{T}\right)$ amplituda za različite doze.

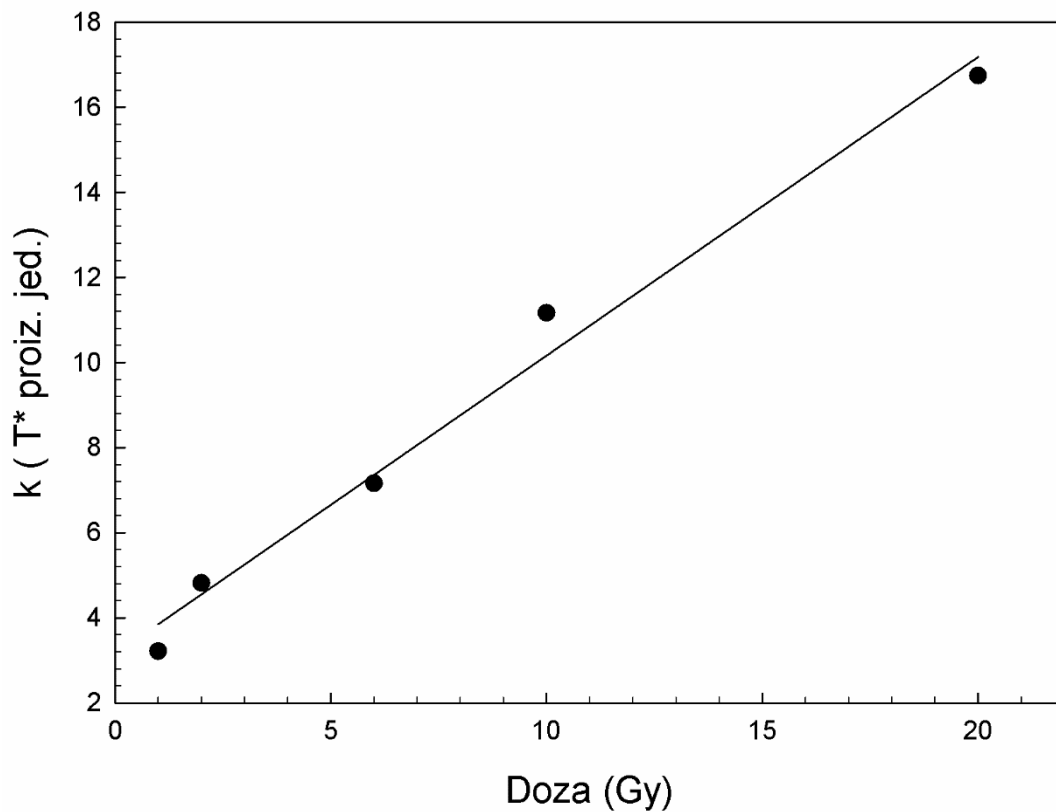


Slika 5.14. I_{PP} amplituda za različite doze, 1 Gy, 2 Gy, 6 Gy, 10 Gy i 20 Gy u ovisnosti o recipročnoj vrijednosti temperature.

I_{PP} amplituda raste obrnuto proporcionalno temperaturi prema Curievom zakonu. Nagibi pojedinih pravaca, k , pokazali su doznu ovisnost prikazanu na slici 5.15. Izmjerene podatke prilagodili smo na pravac:

$$I_{PP} \left(\frac{1}{T} \right) = k \cdot \frac{1}{T} + l \quad (5.6)$$

Koeficijenti linearne prilagodbe dani su u tablici 5.2.



Slika 5.15. Nagibi pravaca temperaturene ovisnosti I_{PP} amplitude, $I_{PP} \left(\frac{1}{T} \right) = k \cdot \frac{1}{T} + l$, mijenjaju se s dozom.

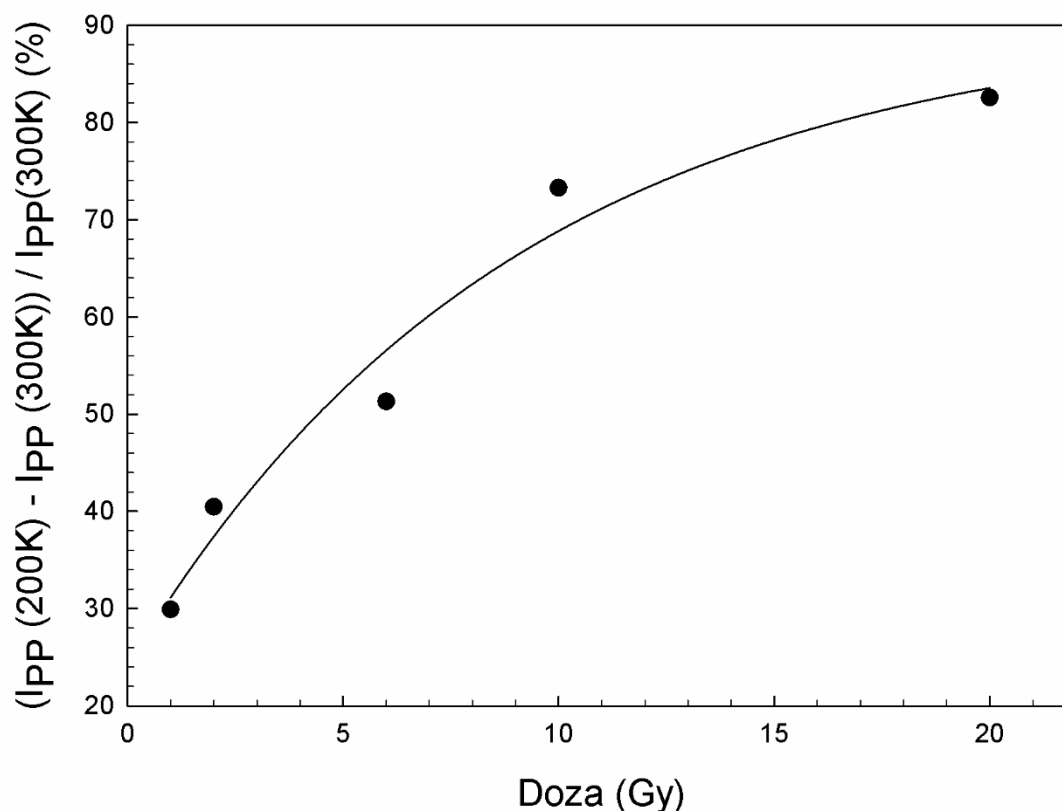
Tablica 5.2. Parametri linearnog fita $I_{PP} \left(\frac{1}{T} \right) = k \cdot \frac{1}{T} + l$ za različite doze.

Doza (Gy)	k (T * proiz. jed.)	l (proiz. jed.)	R^2
1	$-3,2 \pm 0,2$	1955 ± 38	0,9768
2	$-4,8 \pm 0,1$	2675 ± 36	0,9914
6	$-7,2 \pm 0,3$	3651 ± 68	0,9866
10	$-11,2 \pm 0,2$	4948 ± 58	0,9960
20	$-16,7 \pm 0,5$	7078 ± 131	0,9908

Dobiveni rezultati točnog prirasta I_{PP} amplitude u ovisnosti o dozi na temperaturi 200 K u odnosu na temperaturu 300 K prikazani su u tablici 5.3. i na slici 5.16. Prirasti I_{PP} amplitude na 200 K kreću se od od 30% za dozu od 1 Gy do 85% za dozu od 20 Gy. Temperaturna ovisnost ESR signala upućuje da je korisno provoditi mjerenja na nižim temperaturama gdje se povećava I_{PP} amplituda ESR signala radi preciznosti očitavanja g -vrijednosti.

Tablica 5.3. Prirast $I_{PP} \left(\frac{1}{T} \right)$ amplitude na temperaturi 200 K u odnosu na 300 K.

Doza (Gy)	Prirast $I_{PP} \left(\frac{1}{T} \right)$ mjerene na 200 K u odnosu na 300 K (%)
1	29,9
2	40,5
6	51,3
10	73,3
20	82,5

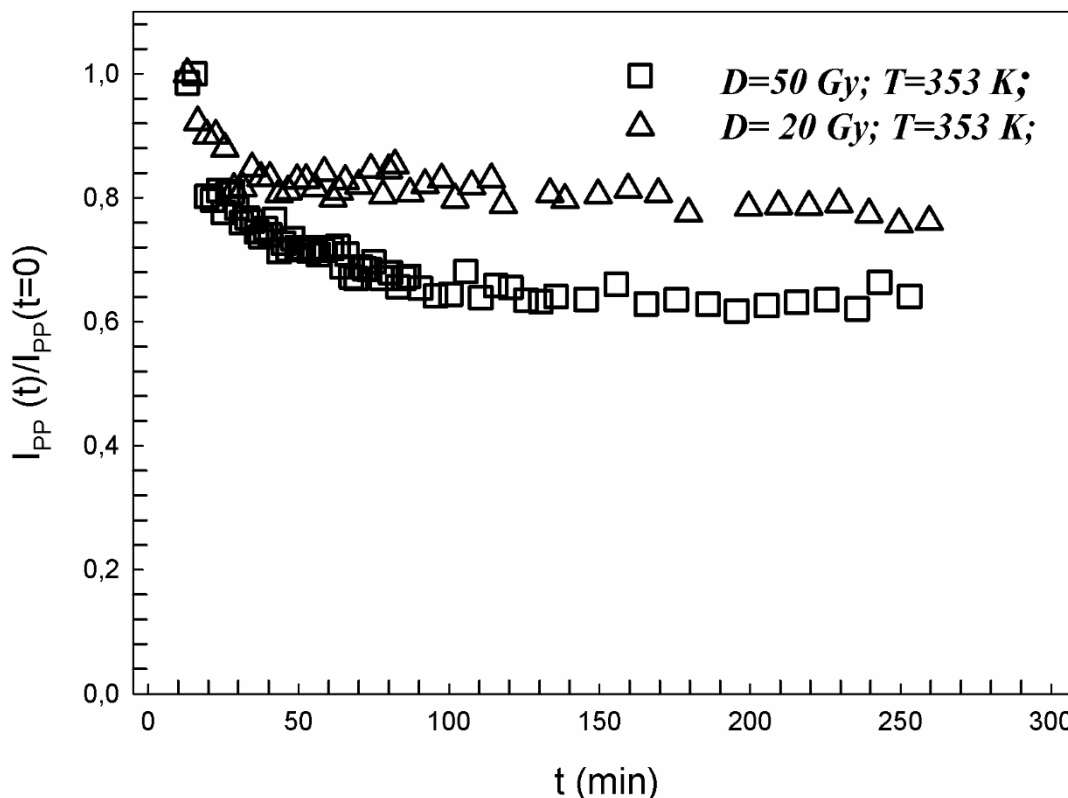


Slika 5.16. Dozna ovisnost prirasta I_{PP} amplitude (%) na dvije različite temperature, 200 i 300 K. Brojčane vrijednosti postotaka dane se u tablici 5.3.

Iako rezultat i izraz (5.6) pokazuju ovisnost koeficijenata smjera pravaca o dozi prema izrazu (5.6) prikazano na slici 5.15., što bi moglo značiti rekonstrukciju doze iz krivulje (5.6), to se dosad uobičajeno nije koristilo u praksi budući da su precizna spektroskopska ESR mjerenja na niskim temperaturama dugotrajan postupak dok je za primjene retrospektivne dozimetrije ključna brzina ocjene doze radi pružanja medicinske pomoći žrtvama nuklearnih i radioloških nesreća te prevencija katastrofalnih posljedica, odnosno smrt unesrećenih.

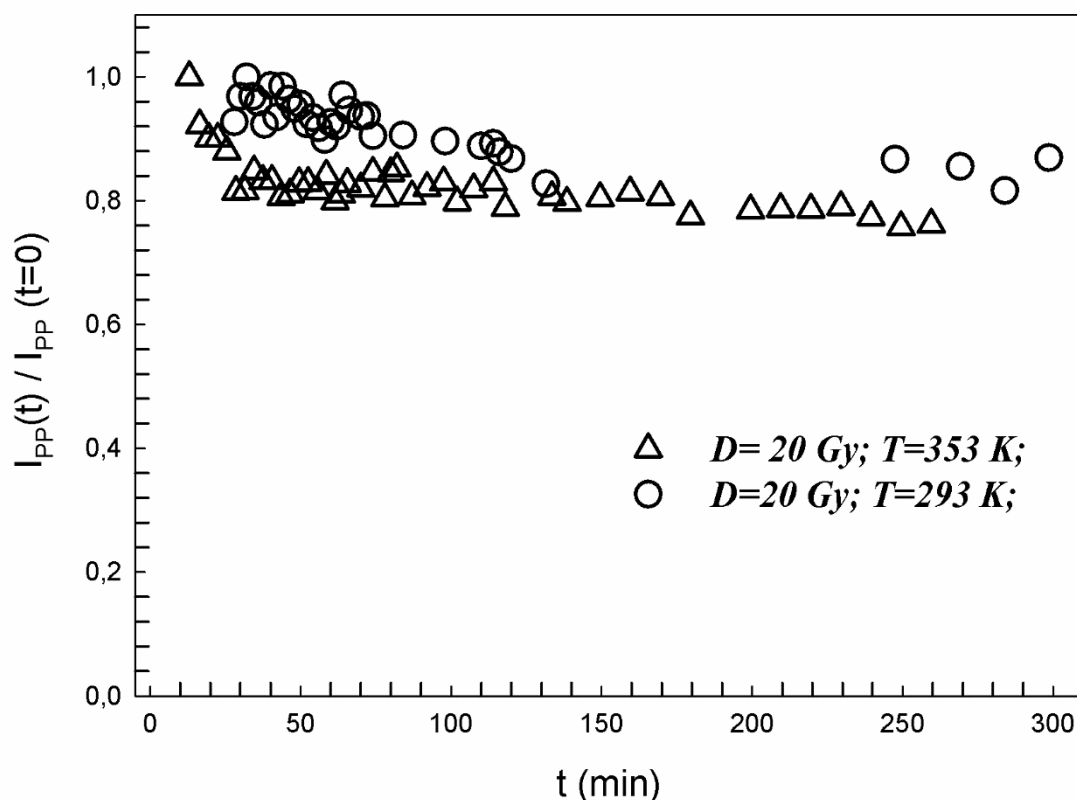
Nadalje istražen je utjecaj slabljenja signala, (engl. *fading*), na ESR spektar. Istraženo je slabljenje signala s vremenom u ovisnosti o apsorbiranoj dozi uzorka te o temperaturi uzorka. Mjerenja su pokazala, prikazano na slikama 5.17. i 5.18., da slabljenje ESR signala u vremenu ovisi o dozi i temperaturi.

Nakon dva sata od ozračenja, I_{PP} amplituda ozračenog uzorka dozom od 50 Gy pri temperaturi mjerenja 353 K se smanjila za 35,9%. Pri istoj temperaturi, I_{PP} amplituda ozračenog uzorka dozom od 20 Gy smanjila se za 24,3%.



Slika 5.17. Slabljenje ESR signala u vremenu u ovisnosti o dozi. Dva sata nakon zračenja, I_{PP} amplituda uzorka ozračenog dozom od 50 Gy pri temperaturi mjerenja 353 K se smanjila za 35,9%. Pri istoj temperaturi, I_{PP} amplituda uzorka ozračenog dozom od 20 Gy nakon dva sata smanjila se za 24,3%.

Pri temperaturi, 353 K, I_{PP} amplituda ozračenog uzorka dozom od 20 Gy nakon 2 h smanjila se za 24,3% dok se pri mjerenjima na sobnoj temperaturi, 293 K, I_{PP} amplituda ozračenog uzorka dozom od 20 Gy nakon dva sata smanjila se za 18,4% kao što je prikazano na slici 5.19.



Slika 5.18. Slabljenje ESR signala u vremenu u ovisnosti o temperaturi. Dva sata nakon zračenja, I_{PP} amplituda uzorka ozračenog dozom od 20 Gy smanjila se za 24,3%, dok se I_{PP} amplituda uzorka s istom dozom pri temperaturi mjerenja 293 K smanjila za 18,4%.

Kako smo već pokazali na slici 5.13. pri mjerenjima na temperaturama 200 K i 300 K, smanjenje I_{PP} amplitude ne utječe na g -vrijednosti, stoga slabljenje signala neće imati utjecaja na samu g -vrijednost ali veća I_{PP} amplituda doprinosi preciznosti očitavanja g -vrijednosti. Radi toga istražena svojstva slabljenog signala upućuju da je korisno uzorak čuvati na niskoj temperaturi u svrhu očuvanja broja radikala, nadalje ESR signal se pokazao stabilnim nakon 2 h mjerenja što je vrlo korisno u situacijama kada nije moguće očitati uzorak odmah nakon ozračenja.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu predstavljeni su rezultati istraživanja odziva lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla u niskom doznom rasponu gama zračenja ispod 20 Gy metodom elektronske spinske rezonancije u svrhu retrospektivne dozimetrije.

Ispitani su komercijalni uzorci lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla nabavljeni od proizvođača iz različitih serija proizvodnje s certificiranim sastavom prema istim standardima te je utvrđena vrlo mala promjena uzoraka po apsorpcijskim svojstvima gama zračenja s obzirom na promjenljiv sastav deklariran certifikatom. Apsorpcijska svojstva variraju unutar 0,3% što omogućuje da se ESR odziv uzoraka, odnosno kalibracijska krivulja, lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla standardizira.

Postupak standardizacije uvelike bi pomogao u slučajevima neplaniranih radioloških i nuklearnih nesreća gdje je potrebno vrlo brzo procijeniti doze unesrećenih. Pri korištenju dosadašnjih materijala u svrhu retrospektivne dozimetrije u velikom broju slučajeva koristi se metoda aditivnih doza što znači da se radi jedna kalibracijska krivulja za jedan uzorak retrospektivnog dozimetra. Ovo uzrokuje vremensku odgodu pružanja pomoći unesrećenima te u skladu s time i postoje potencijalne smrtne posljedice akutnog radijacijskog sindroma.

Također, standardizirana kalibracijska krivulja za ESR retrospektivni dozimetar uvelike pomaže i kod mjerenja ESR spektrometrom. U takvom slučaju optimizaciju parametara za ESR spektrometar potrebno je načiniti samo jednom što uvelike ubrzava postupak ocjene doze budući su mjerenja ESR spektrometrom vrlo zahtjevna i dugotrajna.

Usporedili smo nekoliko različitih modela kalibracijskih krivulja za ispitivane uzorke te se model na temelju g -vrijednosti pokazao najpreciznijim u niskom doznom rasponu ispod 10 Gy. Posebno, model rješava dosadašnji problem velikoga pozadinskoga signala lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla kao ESR retrospektivnog dozimetra.

Pokazali smo kroz postupak optimizacije snage mikrovalova i mjerenja saturacije snage mikrovalova na neozračenom uzorku te uzorcima ozračenima s dozama 2 Gy i 20 Gy da metoda selektivne saturacije nije primjenjiva na uzorke lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla. Ovom metodom se istražuje snaga na kojoj saturira pozadinski signal pri kojoj signal od radikala induciranih zračenjem i dalje raste te se tako razdvaja pozadinski signal od signala od radikala induciranih zračenjem. Budući se pokazalo da signal od zračenja saturira na nižim

snagama od pozadinskog signala takovo razdvajanje ova dva signala nije moguće na ispitivanim uzorcima.

Kako bismo mogli odrediti apsorbiranu dozu ispitivanih uzoraka iz kerme ispitana su svojstva ravnoteže nabijenih čestica, CPE, te je pokazano da je moguće uspostaviti CPE pozicioniranjem ploče PMMA debljine 2 mm ispred uzoraka tokom ozračivanja.

Jedno od najpogodnijih svojstava uzoraka lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla u svrhu retrospektivne dozimetrije je rasprostranjenost ovoga materijala. Zbog lake dostupnosti kod i u blizini žrtava nesreće uvijek je moguće naći različite veličine uzoraka ovih materijala što olakšava određivanje nepoznate doze. Ispitana je ovisnost ESR odziva o veličini uzoraka odnosno o tome je li uzorak u obliku praha ili pločice jednake mase. Rezultati su pokazali da su signali vrlo sličnih svojstava. No, zbog dosadašnjih pokazanih ispitivanja za veličine čestica manjih od 300 μm kada postoji vjerojatnost pojavljivanja lažnog signala, daljnja mjerenja su rađena na uzorcima u obliku pločice mase 100 mg. S obzirom na rasprostranjenost i dostupnost materijala, ovo ne znači ograničenje na daljnju primjenu rezultata pokazanih ovim istraživanjem.

Kalibracijska krivulja ovisnosti amplitude ESR signala od radikala induciranih zračenjem, ESR RIS, o dozi nastala metodom subtrakcije gdje je od RIS signala oduzet pozadinski signal, pokazala je linearna svojstva na dozama iznad 10 Gy, no u niskom doznom rasponu, krivulja daje raspršene rezultate te nije moguće jednoznačno odrediti apsorbiranu dozu retrospektivnog dozimetra.

Glavni doprinos ovog istraživanja predstavlja kalibracijski model utemeljen na promjeni efektivne g -vrijednosti na položaju maksimuma spektralne ESR linije u ovisnosti o apsorbiranoj dozi ispitivanih uzoraka. Uočeno je da efektivne g -vrijednosti pokazuju ponašanje eksponencijalnog rasta do maksimalne vrijednosti kada ESR pozadinski signal postaje zanemariv u odnosu na ESR signal od radikala induciranih zračenjem. Stoga je maksimalna vrijednost stvarna g -vrijednost čistog dozimetrijskog ESR RIS signala. Efektivne g -vrijednosti se mijenjaju s dozom zbog promjene udjela visokog doprinosa ESR pozadinskog signala koji opada eksponencijalno s povećanjem doze.

Navedenim modelom rekonstruirana je nepoznata doza od 0,3 Gy korištenjem kalibracijskih krivulja uzoraka iz različitih serija proizvodnje lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla. Mjerna nesigurna doza nižih od 0,3 Gy u ovom istraživanju pokazala se vrlo velikom, što dovodi u pitanje preciznost određivanja razlike efektivne g -vrijednosti od vrijednosti $g(\text{BKS})$,

te stoga niže doze od 0,3 Gy nisu istraživane. Doza je rekonstruirana unutar 20% točnosti koristeći navedene kalibracijske krivulje. Rekonstruirana doza od 0,3 Gy predstavlja poboljšanje od 85% u odnosu na dosadašnju donju granicu detekcije lijevanoga natrijeva kalcijeva silikatnoga stakla od 2 Gy.

Nadalje, pokazano je da model ne ovisi o temperaturi mjerenja. Rezultati istraživanja temperaturne ovisnosti ukazuju na porast I_{PP} amplitude ESR RIS signala obrnuto proporcionalno s temperaturom. Također porast I_{PP} amplitude s padom temperature pokazuje i doznu ovisnost.

Pokazano je da se mjerenjima na nižoj temperaturi povećava I_{PP} amplituda ESR RIS spektralne linije te je stoga tako moguće povećati preciznost očitavanja g -vrijednosti te povećati točnost rekonstrukcije nepoznate doze. Ujedno, slabljenje signala kao ni temperaturna ovisnost ne utječe na efektivnu g -vrijednost. 2 h nakon ozračenja ESR signal se pokazao stabilnim neovisno o dozi i temperaturi zračenja. S obzirom na činjenicu da se I_{PP} amplituda kroz prva 2 h smanjila manje na nižoj temperaturi što upućuje na to da je poželjno ozračeni uzorak čuvati na nižoj temperaturi kako bi I_{PP} amplituda ESR signala ostala što viša te bi se tako moglo utjecati na poboljšanje preciznosti očitavanja g -vrijednosti.

7. LITERATURA

- [1] EURATOM, *Council Directive 2013/59/EURATOM*. 2013.
- [2] E. A. Ainsbury *et al.*, "Uncertainty on radiation doses estimated by biological and retrospective physical methods.," *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 178, no. 4, pp. 382–404, Mar. 2018.
- [3] A. Jaworska *et al.*, "Operational guidance for radiation emergency response organisations in Europe for using biodosimetric tools developed in EU MULTIBIODOSE project.," *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 164, no. 1–2, pp. 165–169, Apr. 2015.
- [4] S. J. Morin, J. Eccles, A. Iturriaga and R. S. Zimmerman, "Translocations, inversions and other chromosome rearrangements.," *Fertil. Steril.*, vol. 107, no. 19, 2017.
- [5] M. Sproull and K. Camphausen, "State-of-the-Art Advances in Radiation Biodosimetry for Mass Casualty Events Involving Radiation Exposure.," *Radiat. Res.*, vol. 186, no. 423, 2016.
- [6] G. E. Pantelias and H. D. Maillie, "A Simple Method for Premature Chromosome Condensation Induction in Primary Human and Rodent Cells Using Polyethylene-Glycol", *Somat. Cell Genet.*, vol. 9, no. 533, 1983.
- [7] S. Barnard, S. Bouffler and K. Rothkamm, "The shape of the radiation dose response for DNA double-strand break induction and repair.," *Genome Integr.*, vol. 4, no. 1, 2013.
- [8] S. W. S. McKeever and M. Moscovitch, "On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry.," *Radiat. Prot. Dosim.* vol. 104, no. 263, 2003.
- [9] C. Woda, C. Bassinet, F. Trompier, E. Bortolin, S. Della Monaca and P. Fattibene, "Radiation-induced damage analysed by luminescence methods in retrospective dosimetry and emergency response.," *Ann I Super Sanita.* vol. 45, no. 297, 2009.
- [10] F. Trompier *et al.*, "Radiation-induced signals analysed by EPR spectrometry applied to fortuitous dosimetry.," 2009.

- [11] M. Vojnić Kortmiš and N. Maltar-Strmečki, “ESR response of soda–lime glasses irradiated with gamma radiation in the 0.5–20.0 Gy range.,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 173, no. 11–12, pp. 978–985, Dec. 2018.
- [12] V. Gancheva, N. D. Yordanov, and Y. Karakirova, “EPR investigation of the gamma radiation response of different types of glasses,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 63, no. 4, pp. 875–878, Mar. 2006.
- [13] D. L. Griscom, “Electron spin resonance in glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 40, no. 1–3, pp. 211–272, Jul. 1980.
- [14] A. Wieser and D. F. Regulla, “Ultra High Level Dosimetry by ESR Spectroscopy of Crystalline Quartz and Fused Silicate,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 34, no. 1–4, pp. 291–294, Dec. 1990.
- [15] B. Engin, C. Aydaş, and H. Demirtaş, “ESR dosimetric properties of window glass,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 243, no. 1, pp. 149–155, Jan. 2006.
- [16] M. I. Teixeira, G. M. Ferraz, L. V. Caldas, J. Tadeu, and S. Paulo, “EPR dosimetry using commercial glasses for high gamma doses.,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 62, pp. 365–370, 2005.
- [17] K. Wu, C. P. Sun, and Y. M. Shi, “Dosimetric Properties of Watch Glass: A Potential Practical ESR Dosemeter for Nuclear Accidents.,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 59, no. 3, pp. 223–225, May 1995.
- [18] C. Bassinet, F. Trompier, and I. Clairand, “Radiation accident dosimetry on glass by TL and EPR spectrometry.,” *Health Phys.*, vol. 98, no. 2, pp. 400–405, Feb. 2010.
- [19] P. Fattibene *et al.*, “EPR dosimetry intercomparison using smart phone touch screen glass,” *Radiat. Environ. Biophys.*, vol. 53, Mar. 2014.
- [20] G. Hütt, L. Brodski, and V. Polyakov, “Gamma-ray dose assessment after the 1994 radiation accident in Kiisa (Estonia): preliminary results.,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1329–34.
- [21] D. F. Regulla and U. Deffner, “Dose estimation by ESR spectroscopy at a fatal radiation

- accident,” *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 40, no. 10–12, pp. 1039–1043, Jan. 1989.
- [22] IAEA, “The Radiological Accident in Samut Prakarn,” Vienna, 2002.
- [23] E. Sagstuen, H. Theisen, and T. Henriksen, “Dosimetry by ESR spectroscopy following a radiation accident.,” *Health Phys.*, vol. 45, no. 5, pp. 961–8, Nov. 1983.
- [24] V. Kamenopoulou, J. Barthe, C. Hickman, and G. Portal, “Accidental Gamma Irradiation Dosimetry Using Clothing,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 17, no. 1–4, pp. 185–188, Dec. 1986.
- [25] J. Barthe, V. Kamenopoulou, B. Cattoire, and G. Portal, “Dose evaluation from textile fibers: a post-determination of initial ESR signal.,” *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part A. Appl. Radiat. Isot.*, vol. 40, no. 10–12, pp. 1029–1033, Jan. 1989.
- [26] E. D. Klashenko, “Reconstruction of personal doses and its distribution on the body surface of persons suffered by accidental irradiation by the EPR method.,” in *Proceedings of the 10th International Congress of the International Radiation Association. Hiroshima.*, 2000.
- [27] S. Frantz *et al.*, “Effect of Humidity on the Supramolecular Structure of Cotton, Studied by Quantitative Spin Probing.,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 23, pp. 11572–11579, Jun. 2005.
- [28] M. C. R. Symons, H. Chandra, and J. L. Wyatt, “Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Irradiated Finger-nails: A Possible Measure of Accidental Exposure.,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 58, no. 1, pp. 11–15, Jan. 1995.
- [29] H. Chandra and M. C. R. Symons, “Sulphur radicals formed by cutting α -keratin.,” *Nature*, vol. 328, no. 6133, pp. 833–834, Aug. 1987.
- [30] Ikeya, Hassan, Sasaoka, Kinoshita, Takaki, and Yamanaka, “Strategy for finding new materials for ESR dosimeters,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 52, no. 5, pp. 1209–15, May 2000.
- [31] A. Romanyukha *et al.*, “EPR dosimetry in chemically treated fingernails.,” *Radiat. Meas.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1110–1113, Aug. 2007.

- [32] R. A. Reyes *et al.*, “Electron paramagnetic resonance in human fingernails: the sponge model implication,” *Radiat. Environ. Biophys.*, vol. 47, no. 4, pp. 515–526, Nov. 2008.
- [33] F. Trompier *et al.*, “Protocol for emergency EPR dosimetry in fingernails,” *Radiat. Meas.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1085–1088, Aug. 2007.
- [34] F. Trompier *et al.*, “Electron paramagnetic resonance radiation dosimetry in fingernails,” *Radiat. Meas.*, vol. 44, no. 1, pp. 6–10, Jan. 2009.
- [35] M. Brustolon and G. Giamello, *Electron paramagnetic resonance: a practitioner’s toolkit*. New Jersey, US: Wiley, 2009.
- [36] R. Kudynski, J. Kudynska, and H. A. Buckmaster, “The decay constant for irradiated human hair using EPR spectroscopy,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 45, no. 6, pp. 645–50, Jun. 1994.
- [37] T. Herrling, K. Jung, and J. Fuchs, “The role of melanin as protector against free radicals in skin and its role as free radical indicator in hair,” *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 69, no. 5, pp. 1429–1435, May 2008.
- [38] M. Rózanowska, T. Sarna, E. J. Land, and T. G. Truscott, “Free radical scavenging properties of melanin interaction of eu- and pheo-melanin models with reducing and oxidising radicals,” *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 26, no. 5–6, pp. 518–25, Mar. 1999.
- [39] ICRU, “Report 68: Retrospective assessment of exposure to ionizing radiation,” Bethesda, 2002.
- [40] D. A. Schauer, M. F. Desrosiers, P. Kuppusamy, and J. L. Zweier, “Radiation dosimetry of an accidental overexposure using EPR spectrometry and imaging of human bone,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 47, no. 11–12, pp. 1345–50.
- [41] F. Trompier *et al.*, “EPR dosimetry for actual and suspected overexposures during radiotherapy treatments in Poland,” *Radiat. Meas.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1025–1028, Jul. 2007.
- [42] I. Clairand, F. Trompier, J.-F. Bottollier-Depois, and P. Gourmelon, “EX vivo ESR measurements associated with Monte Carlo calculations for accident dosimetry: application to the 2001 Georgian accident,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 119, no. 1–4,

- pp. 500–505, Sep. 2006.
- [43] I. Clairand, C. Huet, F. Trompier, and J.-F. Bottollier-Depois, “Physical dosimetric reconstruction of a radiological accident due to gammagraphy equipment that occurred in Dakar and Abidjan in summer 2006,” *Radiat. Meas.*, vol. 43, no. 2–6, pp. 698–703, Feb. 2008.
- [44] IAEA, *The radiological accident in Tammiku*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1998.
- [45] V. G. Skvortsov *et al.*, “Application of EPR retrospective dosimetry for large-scale accidental situation.,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 52, no. 5, pp. 1275–82, May 2000.
- [46] A. Wieser *et al.*, “Comparison of EPR occupational lifetime external dose assessments for Mayak nuclear workers and film badge dose data,” *Radiat. Environ. Biophys.*, vol. 44, no. 4, pp. 279–288, Mar. 2006.
- [47] H. Ishii and M. Ikeya, “An Electron Spin Resonance System for In-vivo Human Tooth Dosimetry,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 29, no. Part 1, No. 5, pp. 871–875, May 1990.
- [48] F. Trompier *et al.*, “Overview of physical dosimetry methods for triage application integrated in the new European network RENEB,” *Int. J. Radiat. Biol.*, vol. 93, no. 1, pp. 65–74, Jan. 2017.
- [49] Military Medical Operations, “Medical management of radiological casualties.,” Bethesda, 2013.
- [50] IAEA, “The Information Channel on Nuclear and Radiological Events.” .
- [51] “Uredba o mjerama zaštite od ionizirajućeg zračenja te postupanjima u slučaju izvanrednog događaja, NN 24/18.”
- [52] IAEA, “Safety Standards Series No. GSR Part 7: Preparedness and response for a nuclear or radiological emergency : general safety requirements.,” Vienna, 2015.
- [53] E. B. Podgorsak, “Radiation Oncology Physics: A Handbook for Teachers and Students,” Vienna, 2005.
- [54] IAEA, “TRS 469: Calibration of Reference Dosimeters for External Beam

- Radiotherapy.," Vienna, 2009.
- [55] J. H. Hubbell, "National Standard Reference Data Series (NSRDS): Photon cross sections, attenuation coefficients, and energy absorption coefficients from 10 keV to 100 GeV," 1969.
- [56] J.A.Weil, J.R.Bolton and J.E.Wertz, "Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications.", Wiley, New York 1994.
- [57] D.R. Vij, "Handbook of Applied Solid State Spectroscopy.", Springer Science & Business Media, 2007.
- [58] A. Lund, M. Shiotani, and S. Shimada, "Principles of ESR," in *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, pp. 3–28.
- [59] Håkan Gustafsson, "Development of Sensitive EPR Dosimetry Methods," Linköping University, 2008.
- [60] S. Sholom and V. Chumak, "Decomposition of spectra in EPR dosimetry using the matrix method," *Radiat. Meas.*, vol. 37, no. 4–5, pp. 365–370, Aug. 2003.
- [61] M. Marrale, A. Longo, M. C. D'Oca, A. Bartolotta, and M. Brai, "Watch glasses exposed to 6 MV photons and 10 MeV electrons analysed by means of ESR technique: A preliminary study," *Radiat. Meas.*, vol. 46, no. 9, pp. 822–826, Sep. 2011.
- [62] Engin, B., Aydas, C. and Demirtas, H. ESR dosimetric properties of window glass. *Nucl Instrum Meth B*. 243(1), 149-155 (2006).
- [63] V. Chumak, S. Sholom, and L. Pasalskaya, "Application of High Precision EPR Dosimetry with Teeth for Reconstruction of Doses to Chernobyl Populations," *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 84, no. 1, pp. 515–520, Aug. 1999.
- [64] E. H. Haskell *et al.*, "Achievable Precision and Accuracy in EPR Dosimetry of Tooth Enamel," *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 84, no. 1, pp. 527–535, Aug. 1999.
- [65] V. .Skvortzov, A. Ivannikov, and U. Eichhoff, "Assessment of individual accumulated irradiation doses using EPR spectroscopy of tooth enamel," *J. Mol. Struct.*, vol. 347, pp. 321–329, Mar. 1995.

- [66] V. Gancheva and Y. Karakirova, "EPR investigation of the gamma radiation response of different types of glasses," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 63, no. 4, pp. 875–878, Mar. 2006.
- [67] E. A. Ignatiev, A. A. Romanyukha, A. A. Koshta, and A. Wieser, "Selective saturation method for EPR dosimetry with tooth enamel.," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 47, no. 3, pp. 333–7, Mar. 1996.
- [68] I. A. Moroz, V. A. Serezhenkov, G. A. Klevezal', D. S. Burbaev, and A. F. Vanin, "[New prospects in assessing the absorbed radiation dose by electron paramagnetic resonance].," *Biofizika*, vol. 39, no. 6, pp. 1075–81.
- [69] IAEA, "Safety Reports Series no. 2: Diagnosis and treatment of radiation injuries.," Vienna, 1998.
- [70] European Committee for Standardization (CEN), "CEN - EN 572-1 - Glass in building - Basic soda-lime silicate glass products Definitions and general physical and mechanical properties | Engineering360." Brussels, Belgium, p. 18, 2012.
- [71] European Committee for Standardization (CEN), "CEN - EN 572-1 - Glass in building - Basic soda lime silicate glass products - Part 1: Definitions and general physical and mechanical properties | Engineering360," Brussels, Belgium, 2004.
- [72] C. European Committee for Standardization, "EN 572-2:2012 - Glass in building. Basic soda lime silicate glass products. Float glass." Brussels, Belgium, p. 16, 2012.
- [73] IAEA, "IAEA TRS 398: Dosimetry and Medical Radiation Physics Section," Vienna, 2006.
- [74] SEONGHOON KIM et al., "Polarity and Ion Recombination Correction Factors of a Thimble Type Ionization Chamber with Depth in Water in the Megavoltage Beams," *J. Radiat. Prot.*, vol. 34, no. 2, 2009.
- [75] G. R. E. Dave Barr, Sandra Eaton, "Workshop on Quantitative EPR," Breckenridge, Colorado, 2008.
- [76] JCGM, "Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM).," 2008.

- [77] IAEA, "IAEA-TECDOC-1585: Measurement Uncertainty A Practical Guide for Secondary Standards Dosimetry Laboratories," Vienna, 2008.
- [78] E. European Accreditation, "EA-4/02 Evaluation of the Uncertainty of Measurement In Calibration," 2013.
- [79] P. Fattibene and F. Callens, "EPR dosimetry with tooth enamel: A review," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 68, no. 11, pp. 2033–2116, Nov. 2010.
- [80] IAEA, "IAEA-TECDOC-1331 Use of electron paramagnetic resonance dosimetry with tooth enamel for retrospective dose assessment," Vienna, 2002.
- [81] Nagy, "Accuracy considerations in EPR dosimetry," *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 52, no. 5, pp. 1039–50, May 2000.
- [82] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, "NIST: X-Ray Mass Attenuation Coefficients," *Physical Reference Data*, 1996. [Online]. Available: <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/>. [Accessed: 22-Nov-2018].

ŽIVOTOPIS

Maja Vojnić Kortmiš rođena je 04. studenog 1981.godine u Subotici, R. Srbija. Inženjerski smjer fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu završila je 2011. godine. Poslijediplomski studij iz fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, smjer Medicinska fizika upisala je 2011. godine. 2012. godine završava „Postgraduate Education Course on Radiation Protection and the Safety of Radiation Sources (PGEC)“ Aghia Pareskevi, Atena, Grčka, 10. listopada 2011.-30. ožujka 2012. u organizaciji Međunarodne agencije za atomsku energiju (engl. *International Atomic Energy Agency, IAEA*). Od 2011. godine zaposlena je na Institutu Ruđer Bošković kao stručni savjetnik Odjelu zaštite na radu, zaštite od požara i zaštite od zračenja. Od 2016. godine, u sklopu istog radnog mjesta, postaje i voditeljica Sekundarnog standardnog dozimetrijskog laboratorija instituta Ruđer Bošković, HMI/IRB – SSDL, Nacionalnog umjernog laboratorija za ionizirajuće zračenje. Članica je međunarodnih i domaćih strukovnih udruga i to European Radiation Dosimetry Group, Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja, udruge Hrvatski laboratoriji “CROLAB” te je kontakt osoba za HMI/IRB – SSDL pri EURAMET-u (engl. *European Association of National Metrology Institutes*).

POPIS RADOVA:

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

M. Vojnić Kortmiš and N. Maltar-Strmečki, “ESR response of soda–lime glasses irradiated with gamma radiation in the 0.5–20.0 Gy range”, *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 173, no. 11–12, pp. 978–985, Dec. 2018.

M. Vojnić Kortmiš and N. Maltar-Strmečki, “Dose Reconstruction from ESR Signal of Gamma-Irradiated Soda-Lime Glass for Triage Application”, *Radiat. Prot. Dosimetry*, ncy290, <https://doi.org/10.1093/rpd/ncy290>

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunar.rec.:

M. Vojnić Kortmiš, R. Bernat, N. Mišak, B. Vekić, “ Uniformity and Dose Profiles of IEC 61267 RQT-8, RQT-9 and RQT-10 Radiation Qualities.”// *7th AAMP MEETING; Alpe-Adria Medical Physics Meeting: Proceedings: CRPA/CROMBES, 2016/* H. Hršak;

M. Budanec (ur.). 2016. 133-138 (predavanje, međunarodna recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom:

R. Bernat, N. Mišak, M. Vojnić Kortmiš, “ Izloženost ionizirajućem zračenju u dentalnoj medicini.”// *Zbornik radova Jedanaestog simpozija Hrvatskoga društva za zaštitu od zračenja, CRPA Proceedings of the 11th Symposium of the Croatian Radiation Protection Association, 2017/* V. Radolić, M. Poje Sovilj, I. Krajcar Bronić (ur.). Zagreb: HDZZ – CRPA, 2017. 128-133 (predavanje, domaća recenzija, objavljeni rad, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

M. Vojnić Kortmiš, “ EPR investigations of float soda-lime glass as a retrospective dosimeter,” // *Book of Abstracts, V School for young scientists, Magnetic Resonance and Magnetic Phenomena in Chemical and Biological Physics, 15 – 20 September 2018, St. Petersburg, Russia.* pp. 47.

M. Vojnić Kortmiš and N. Maltar-Strmečki, “ Reconstruction of low dose electron spin resonance (ESR) response in soda-lime glasses,” // *Abstracts, The Joint International Symposium on EPR dosimetry and dating (EPR) and the International Conference on Biological Dosimetry (BioDose), 11 – 15 June 2018, Munich, Germany.* Munich: Helmholtz Centre Munich, 2018. pp.113.

M. Vojnić Kortmiš and N. Maltar-Strmečki, “EPR study on soda-lime glass as radiation- sensitive material for retrospective dosimetry // *Solid-State Science & Research, Zagreb, 28-30 June 2017, Book of Abstracts and Programme /* M. Juribašić Kulcsar; I. Halasz (ur.). Zagreb, Ruđer Bošković Institut, 2017. pp. 98.