

## ساخت نانوذرات $\text{CaF}_2$ با ناخالصی $\text{Tl}$ و بررسی خصوصیات دزیمتری آن

احسان صادقی<sup>۱</sup> و مصطفی زاهدی فر<sup>۱\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده فیزیک، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

<sup>۲</sup> پژوهشکده علوم و فناوری نانو، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

\* کاشان، دانشگاه کاشان، پژوهشکده علوم و فناوری نانو، کد پستی: ۵۱۱۶۷-۸۷۳۱۷

پست الکترونیکی: zhdf@kashanu.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Tl}$  به روش هیدروترمال ساخته شدند. ساختار، اندازه و شکل نانوذرات توسط دستگاه پراکندگی اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. اندازه ذرات با توجه به نتایج به دست آمده از پراکندگی پرتو ایکس در حدود ۴۵ نانومتر است که با نتایج حاصل از آنالیز SEM در توافق است. تعداد قله‌ها در منحنی تابش ترمولومینسانس و پارامترهای سینتیک مربوط به هر قله به وسیله برنامه کامپیوتری مبتنی بر سینتیک مرتبه عام تعیین شدند. منحنی تابش این نانوذره دارای ۳ قله است. مقدار بهینه ناخالصی  $\text{Tl}$  برای بیشینه پاسخ ترمولومینسانس نسبت به پرتوهای گاما چشمه  $^{60}\text{Co}$ ، ۱ مول درصد به دست آمد. نمونه‌های ساخته شده دارای پاسخ ترمولومینسانس خطی تا بالای ۱۰۰۰ گری نسبت به تابش گاما چشمه  $^{60}\text{Co}$  می‌باشند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند که این نانوفسفر دارای شرایط بسیار مناسبی برای استفاده در دزیمتری در سطح دز بالاست. دیگر خواص دزیمتری این ماده نیز برای اولین بار بررسی شدند.

کلیدواژه‌گان: نانوذرات، ترمولومینسانس، سنتز، کلسیم فلوراید، روش هیدرو ترمال.

### ۱. مقدمه

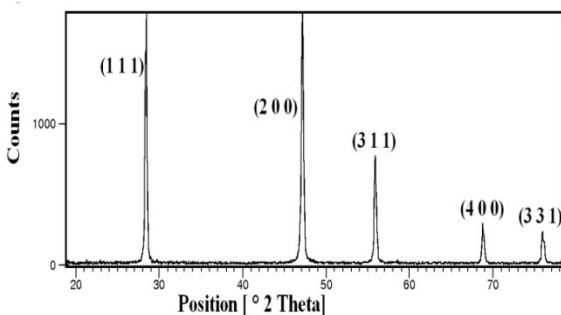
(200)،  $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$  (TLD-100)،  $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$  (TLD-900) و  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  (TLD-500) بدین منظور تولید شده‌اند و مطالعات زیادی روی آن‌ها انجام گرفته است [۱-۳]. فسفر  $\text{CaF}_2$  نیز یکی از مواد ترمولومینسانس است که با ناخالصی‌های دیسپروسیم، منگنز و تولیم به شکل گسترده‌ای در دزیمتری انواع پرتوها استفاده می‌شود [۴-۶]. در سال‌های اخیر استفاده از نانومواد در شاخه‌های مختلف علمی و صنعتی رشد بسیار زیادی یافته است. با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم این مواد افزایش می‌یابد. این امر باعث ایجاد تفاوت در خصوصیات مختلف آن‌ها مانند خواص اپتیکی نانومواد نسبت به حالت توده‌ای آن‌ها می‌شود. مطالعات انجام شده بر روی نمونه‌های نانومواد ترمولومینسانس نشان می‌دهند که خواص دزیمتری و پارامترهای سینتیک این مواد تا حد

امروزه پرتوهای یونساز به شکل گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف علمی و عملی همچون مراکز پزشکی، مراکز هسته‌ای و آزمایشگاه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شوند. تخمین صحیح مقدار دز جذب شده ناشی از این پرتوها یکی از دغدغه‌های اصلی استفاده از آن‌ها می‌باشد. دزیمتری ترمولومینسانس (Thermoluminescence) یکی از روش‌های شناخته شده در تعیین دقیق مقدار دز جذب شده است. از جمله مهم‌ترین کاربردهای مواد ترمولومینسانس، استفاده از آن‌ها برای اهداف دزیمتری (dosimetry) و عمرسنجی (dating) است. استفاده از این پدیده در دزیمتری، به قدری گسترش یافته که مواد ترمولومینسانس تجاری گوناگونی همچون  $\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P}$  (GR-

عکس‌های SEM با استفاده از یک دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل PhilipsXL-30 ESEM تهیه شد. همه پرتودهی‌ها با استفاده از یک چشمه  $^{60}\text{Co}$  انجام شد. برای خوانش نمونه‌های پرتودهی شده از خوانشگر Harshaw, TLD، مدل  $4500$  استفاده شد. نمونه‌ها با آهنگ گرمادهی  $1^\circ\text{C/s}$  از دمای  $50^\circ\text{C}$  تا  $300^\circ\text{C}$  خوانده شدند. گرمادهی نمونه‌ها توسط یک کوره با دقت  $\pm 1$  درجه سانتی‌گراد انجام شد و بلافاصله بعد از گرمادهی نمونه‌ها تا دمای اتاق سرد شدند (با آهنگ  $75^\circ\text{C/min}$ ). جرم نمونه‌ها در کل مراحل آزمایش با استفاده از یک ترازو با دقت  $0.00001\text{ g}$  ثابت نگه داشته شد.

### ۳. نتایج و بحث

بیناب XRD نانوذرات ساخته شده در شکل (۱) نشان داده شده است. این طیف مربوط به نانوذرات  $\text{CaF}_2$  می‌باشد که به خوبی با طیف مرجع به شماره کارت  $060368$  مطابقت دارد که نشان‌دهنده تولید بلور  $\text{CaF}_2$  با ساختار مکعبی است.



شکل (۱): نمودار XRD نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$

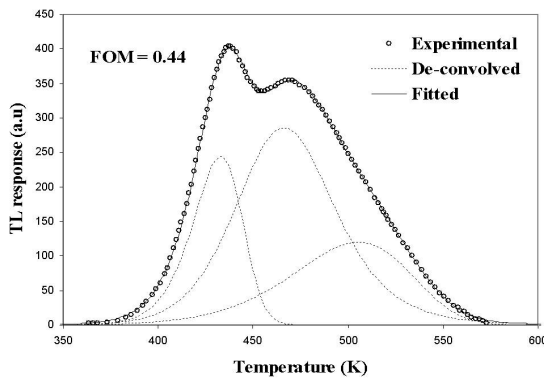
همچنین از روی طیف XRD با استفاده از فرمول شرر می‌توان اندازه تقریبی نانوکریستال‌ها را به دست آورد. در این تحقیق، اندازه ذرات  $45$  نانومتر تخمین زده شد. تصویر SEM نمونه‌های ساخته شده در شکل (۲) دیده می‌شود. با توجه به این شکل، سایز ذرات با نتایج به دست آمده از نمودار XRD در توافق است و نانوذرات از همگنی مناسبی برخوردارند.

زیادی با حالت توده‌ای آن‌ها متفاوت است [۹-۷]. نانوذرات  $\text{CaF}_2$  به روش‌های هم‌رسوبی و هیدروترمال ساخته شده‌اند که اندازه ذرات به دست آمده با روش هیدروترمال، کوچک‌تر از ذرات تولید شده به روش هم‌رسوبی گزارش شده است [۱۰]. همچنین اخیراً نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Mn}$  نیز سنتز شده است که نتایج به دست آمده خواص دزیمتری متفاوتی نسبت به حالت توده‌ای این ماده را نشان می‌دهند [۱۱]. در این تحقیق، نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  برای اولین بار در جهان ساخته شده و خصوصیات دزیمتری آن مورد مطالعه قرار گرفته است.

### ۲. مراحل آزمایش

برای سنتز نانوذرات  $\text{CaF}_2$  با ناخالصی  $\text{Ti}$  ابتدا  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  در مخلوطی از آب و اتانول حل شد (محلول نیترات کلسیم). سپس  $\text{NH}_4\text{F}$  را در بشر دیگری ریخته و به آن مقادیری از آب یون‌زدایی و اتانول اضافه شد (محلول آمونیم). پس از آن، مقدار  $4/5\text{ gr}$  بریج  $35$  را وزن، و به آن آب  $\text{DI}$  اضافه شد و روی همزن قرار گرفت. وقتی بریج کاملاً حل شد، قطره قطره به محلول حاوی کلسیم نیترات در حالی که بر روی همزن برقی قرار دارد، اضافه شد. در این لحظه، مقادیر مختلفی از تالیم استات به آن افزوده و در آخر محلول  $\text{NH}_4\text{F}$  را نیز به محلول حاوی کلسیم به صورت قطره قطره اضافه کرده و چند دقیقه بر روی همزن برقی قرار داده شد، هیچ واکنشی صورت نگرفت و محلول رنگ ثابت و شفاف داشت. محلول به دست آمده داخل اتوکلاو قرار گرفت و به مدت  $12$  ساعت در کوره با دمای  $180^\circ\text{C}$  قرار داده شد. پس از سرد شدن اتوکلاو تا دمای اتاق، محلول را از اتوکلاو بیرون آورده و با سانتریفیوژ کردن، رسوب حاوی نانو ذرات  $\text{CaF}_2$  با ناخالصی تالیم از حلال جدا شده و چند مرتبه با آب  $\text{DI}$  شسته و سانتریفیوژ شد. پس از آن رسوب به دست آمده به مدت  $2$  ساعت در دمای  $90^\circ\text{C}$  در کوره خشک می‌شود. ذرات حاصل نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  هستند. پس از آن، رسوب خشک شده به مدت  $1$  ساعت در دمای  $150^\circ\text{C}$  در کوره قرار داده شد تا بریج باقی‌مانده تبخیر شود. ساختار نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه پراکندگی اشعه ایکس (XRD) مدل RigakuDmaxcIII diffractometer تعیین شد.

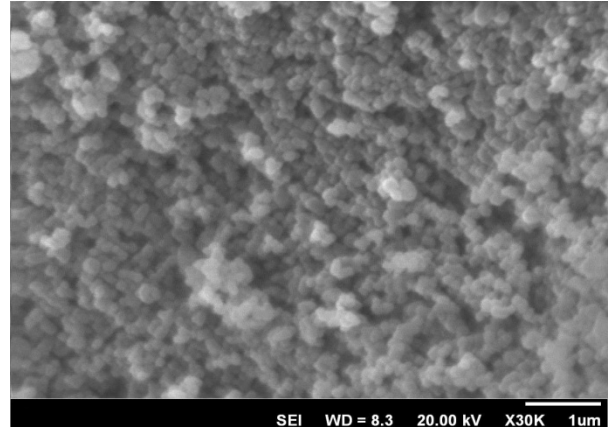
تجربی نشان می‌دهد. هر چه این مقدار کوچک‌تر باشد، انطباق بیشتری بین منحنی تئوری و تجربی وجود دارد. اگر مقدار FOM کمتر از ۲/۵ درصد باشد، انطباق خوبی وجود دارد و مقادیر به دست آمده برای پارامترهای گیراندازی دقیق هستند. فرآیند گرمادهی هر بار قبل از پرتودهی در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. در خوانشگر TLD، فوتون‌های ساطع شده در پدیده ترمولومینسانس به وسیله دستگاه تکثیرکننده فوتون به جریان الکتریکی تبدیل می‌شود. شکل (۳) پیک‌های مربوط به نانوبلورهای  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  پرتودهی شده با پرتو گاما با استفاده از چشمه  $^{60}\text{Co}$  به مقدار  $5\text{ Gy}$  را که با برنامه کامپیوتری برازش شده‌اند، نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، منحنی درخشش نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  از ۳ قله همپوش تشکیل شده است که در دماهای ۴۳۳، ۴۶۶ و ۵۰۵ کلوین قرار گرفته‌اند. مقدار FOM به دست آمده ۰/۴۴ است که نشان می‌دهد که برازش با دقت بسیار بالایی انجام شده است. جدول (۱)، نتایج پارامترهای سینتیک را که از برازش این منحنی به دست آمده‌اند، نشان می‌دهد.



شکل (۳): منحنی درخشش نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  با  $5\text{ Gy}$  پرتودهی گاما

جدول (۱): پارامترهای گیراندازی منحنی درخشش نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$

پیک	b	E (eV)	$T_m$ (K)	$I_m$ (a.u)
۱	۱/۱۶	۱/۳۱	۴۳۳	۲۴۴
۲	۱/۸۸	۰/۹۷	۴۶۶	۲۸۶
۳	۱/۰۳	۰/۷۲	۵۰۵	۱۲۰



شکل (۲): عکس SEM نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$

برای تعیین پارامترهای سینتیک نانوذرات، از مدل سینتیک مرتبه عام استفاده شد. برازش منحنی‌های درخشش به وسیله برنامه کامپیوتری انجام شد که مبتنی بر الگوریتم Levenberg-Marquart می‌باشد. این برنامه مبتنی بر تکرار است و از پارامترهای هندسی قله تجربی از قبیل  $I_m$  و  $T_m$  استفاده می‌کند و با انطباق دادن با نتایج تئوری پیک تجربی را برازش می‌کند. معادله استفاده شده برای تعیین پارامترهای سینتیک که تابعی از شدت بیشینه و دمای بیشینه است، به صورت زیر می‌باشد [۱۲]:

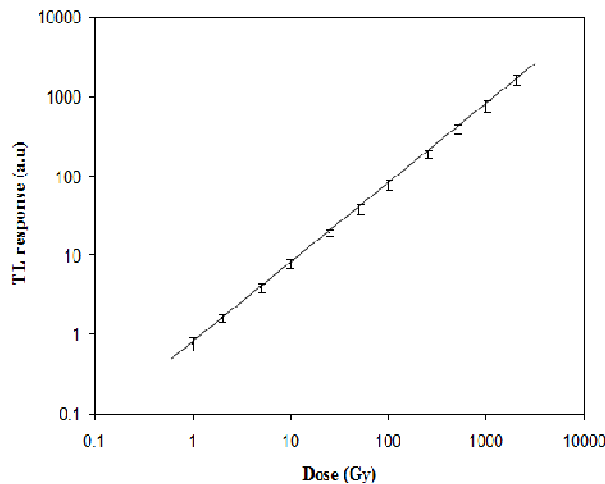
$$I(T) = I_m b^{b-1} \exp\left(\frac{E(T-T_m)}{kTT_m}\right) \times \quad (1)$$

$$\left\{ \frac{T^2}{T_m^2} (b-1) \left(1 - \frac{2kT}{E}\right) \exp\left(\frac{E(T-T_m)}{kTT_m}\right) + 1 + (b-1) \frac{2kT_m}{E} \right\}^{-\frac{b}{b-1}}$$

که در آن،  $b$  (پارامتر سینتیک) بین ۱ و ۲ است،  $E$  انرژی فعال‌سازی،  $T$  دما بر حسب کلوین،  $T_m$  دمای بیشینه و  $k$  ثابت بولتزمن است. برای تعیین میزان انطباق منحنی ترمولومینسانس تئوری و تجربی از رابطه FOM به صورت زیر استفاده شد:

$$FOM = \frac{\sum |y_i - f_i|}{\sum y_i} \times 100 \quad (2)$$

که در آن،  $y_i$  مربوط به مقادیر اصلی یا داده‌های تجربی است و  $f_i$  بهترین مقداری است که از طریق این انطباق به دست می‌آید [۱۳]. FOM میزان خطا را در انطباق منحنی تئوری و



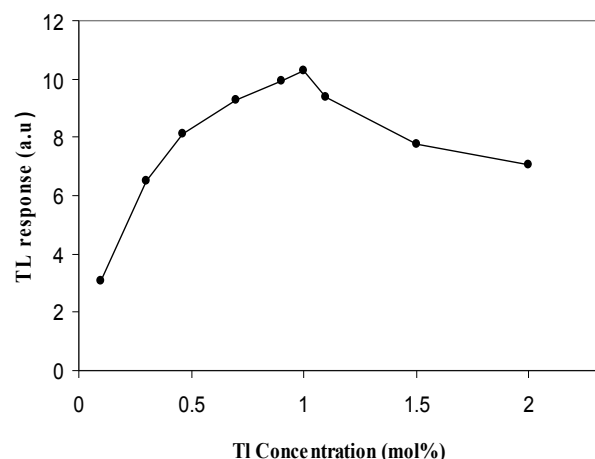
شکل (۵): منحنی درخشش نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Tl}$  به ازای دزهای مختلف

یکی از ویژگی‌های یک دزیمتر خوب پایداری پیک ترمولومینسانس بر اثر گذشت زمان است. با کاهش دمای پیک و نزدیک شدن به دمای اتاق، الکترون‌های موجود در گیراندازهای کم‌دما راحت‌تر می‌توانند انرژی مورد نیاز خود را کسب کنند و از گیراندازها خارج شوند و این عامل باعث افزایش محوشدگی گرمایی و در واقع ناپایداری پیک‌های ترمولومینسانس می‌شود. در ادامه به مطالعه محوشدگی این نانوذره پرداخته شد. بدین منظور، نمونه‌های یکسان به میزان ۵ Gy با پرتو گاما پرتو دهی شده و در فواصل زمانی ۰، ۱، ۷، ۱۵، ۲۱ و ۳۰ روز پس از پرتو دهی و نگهداری در محیط تاریک در دمای اتاق، در شرایط یکسان خوانده شدند. نتایج به دست آمده در شکل (۶) مشاهده می‌شوند. طبق نتایج به دست آمده پاسخ ترمولومینسانس پس از ۳۰ روز فقط به اندازه ۸ درصد کاهش داشته است، در صورتی که برای نمونه‌های تجاری توده‌ای معروف مقادیر بالاتری از محوشدگی گزارش شده است [۱۷].

مقدار ناخالصی به کار رفته در مواد ترمولومینسانس، تأثیر فراوانی بر خصوصیات دزیمتری و حساسیت این نمونه‌ها دارد [۱۴].

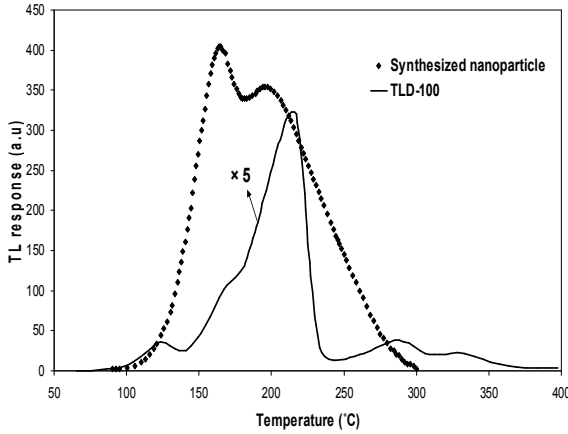
بنابراین در ادامه، تأثیر مقدار ناخالصی  $\text{Tl}$  بر حساسیت نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Tl}$  بررسی شد. بدین منظور، مقادیر مختلفی از تالیپ استات در مرحله سنتز به کار برده شد. شکل (۴)، اثر میزان ناخالصی  $\text{Tl}$  را بر میزان حساسیت نانوذرات ساخته شده به پرتوهای گاما نشان می‌دهد. با توجه به شکل می‌توان نتیجه گرفت که مقدار ۱ مول درصد از ناخالصی  $\text{Tl}$  بهترین میزان ناخالصی برای بالاترین حساسیت در نمونه‌های سنتز شده است.

داشتن یک پاسخ خطی برای دامنه وسیع‌تر دزهای مربوط به پرتوهای مختلف، یکی از اساسی‌ترین شرایط برای هر ماده‌ای است که در دزیمتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ادامه، پاسخ ترمولومینسانس نانوذرات ساخته شده نسبت به پرتوهای گاما بررسی شد. برای پرتو دهی نمونه‌ها از منبع  $^{60}\text{Co}$  استفاده شد. نمونه‌های ساخته شده در دزهای مختلف از ۱ تا ۱۰۰۰ Gy پرتو دهی شدند. شکل (۵) نمودار پاسخ این نانوذرات را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، نانوذرات ساخته شده تا دز ۱۰۰۰ Gy دارای پاسخ کاملاً خطی می‌باشند که در مقایسه با بسیاری از مواد تجاری توده‌ای، از حساسیت بیشتری برخوردار است [۱۵ و ۱۶].



شکل (۴): تغییر میزان حساسیت با تغییر مقدار ناخالصی  $\text{Tl}$

توجه به این شکل دیده می‌شود که نانوذرات دارای یک پاسخ تقریباً ثابت پس از چندین بار استفاده پی‌درپی است. مقایسه حساسیت نمونه ساخته شده با TLD-100 (LiF:Mg,Ti) نیز انجام شد که در شکل (۸) دیده می‌شود.

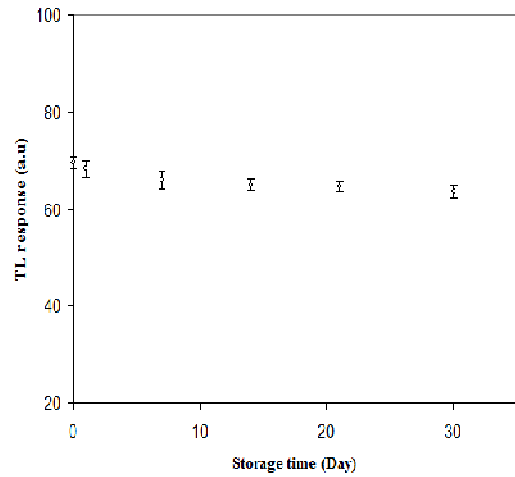


شکل (۸): نمودار مقایسه حساسیت ترمولومینسانس نانو ذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  با  $\text{TLD-100} (\text{LiF}:\text{Mg,Cu,P})$

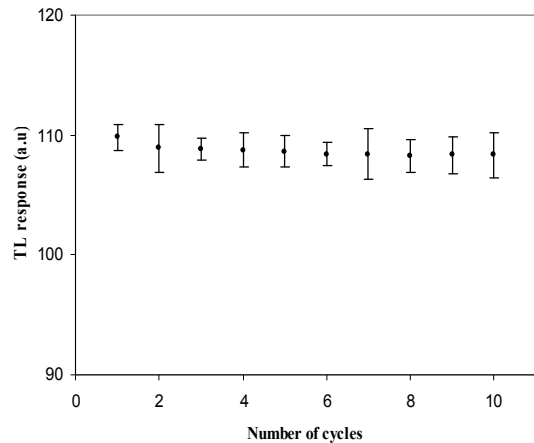
مشاهده می‌گردد که حساسیت نمونه ساخته شده ۵ برابر TLD-100 است.

#### ۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  با هدف استفاده در دزیمتری به روش ترمولومینسانس ساخته شدند. در بررسی‌های به عمل آمده مشخص شد نمونه‌های با ۱ مول درصد ناخالصی  $\text{Ti}$  بیشترین پاسخ ترمولومینسانس را به پرتوهای گاما دارند. منحنی درخشش نانوذرات ساخته شده شامل ۳ پیک در دماهای ۴۳۳، ۶۶۶ و ۵۰۵ کلوین است. نتایج نشان دادند که دامنه پاسخ خطی آن بسیار بیشتر از برخی از نمونه‌های تجاری توده‌ای است. همچنین محوشدگی نمونه ساخته شده فقط ۸ درصد پس از ۳۰ روز است که این مقدار برای اهداف دزیمتری بسیار مناسب است. تکرارپذیری نمونه نانوذرات ساخته شده نیز برای کاربردهای دزیمتری مناسب است. در کل می‌توان گفت نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  برای دزیمتری در سطح دز خیلی بالا بسیار ایده‌آل‌اند.



شکل (۶): نمودار محوشدگی نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  پس از گذشت ۰، ۱، ۷، ۱۵، ۲۱ و ۳۰ روز



شکل (۷): تکرارپذیری نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  برای ده مرتبه پی‌در پی از گرمادهی، پرتودهی و قرائت

یکی دیگر از خصوصیات مهم مواد ترمولومینسانس که باید بررسی شود، تکرارپذیری یک نمونه برای چندین مرتبه استفاده و دزیمتری است. این امر مستلزم آن است که با تکرار فرآیند گرمادهی، پرتودهی و قرائت نمونه‌ها، قله‌های ترمولومینسانس اصلی با حساسیت اولیه ظاهر شوند. اگر در هر بار فرآیند گرمادهی، پرتودهی و خوانش حساسیت قله‌های دزیمتری کاهش پیدا نکند، نمونه برای کاربردهای دزیمتری تکرارپذیر است و باید بررسی کرد که یک نمونه تا چند مرتبه تکرارپذیر است. در اینجا تکرارپذیری نمونه نانوذرات  $\text{CaF}_2:\text{Ti}$  را بررسی کردیم. برای این کار، نمونه‌هایی یکسان را ۱۰ مرتبه پی‌درپی گرمادهی، پرتودهی و قرائت کردیم. نتایج در شکل (۷) مشاهده می‌شوند. با

## مراجع

- [1] A.M. Noh, Y.M. Amin, R.H. Mahat, D.A. Bradley. Investigation of some commercial TLD chips/discs as UV dosimeters. Radiat. Phys. Chem. 61 (2001) 497.
- [2] S.W.S. McKeever. Thermoluminescence of Solids. Cambridge University Press, Cambridge. (1985)
- [3] P.J. Fox, R.A. Akber, J.R. Prescott. Spectral characteristics of six phosphors used in thermoluminescencedosimetry. J. Phys. D 21 (1988) 189.
- [4] T. K. Wang, P.C hsu and P. S. Weng. Application of TLD-200 dosimeters to the discrimination of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  radiation. Radiat. Prot. Dosim. Vol 16 No. 3pp. (1986) 225-230.
- [5] M. Danilkin, A. Lust, M. Kerikmae, V. Seeman, H. Mandar, M. Must.  $\text{CaF}_2$  :Mn extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties. Radiat. Meas 41 (2006) 677–681.
- [6] M. Hajek, T. Berger, R. Bergmann, Vana, Y. Uchihori, N. Yasuda, H. Kitamura. LET dependence of thermoluminescent efficiency and peak height ratio of  $\text{CaF}_2$ :Tm. Radiation Measurements. 43, (2008) 1135-1139.
- [7] N. Salah. Nanocrystalline materials for the dosimetry of heavy charged particles: A review. Radiation Physics and Chemistry. 80 (2011) 1-10.
- [8] M. Zahedifar, M. Mehrabi, S. Harooni. Synthesis of  $\text{CaSO}_4$ : Mn nanosheets with high thermoluminescence sensitivity. Applied radiation and isotopes 69 (2011) 1002-1006.
- [9] S.C. Prashantha, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushan. Photoluminescence and thermoluminescence studies of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ :  $\text{Eu}^{+3}$  nano phosphor. J. Alloys Compd. 509 (2011) 10185–10189.
- [10] C. Pandurangappa, B.N. Lakshminarasappa, B.M. Nagabhushana. Synthesis and characterization of  $\text{CaF}_2$  nanocrystals. Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 592–595.
- [11] M. Zahedifar, E. Sadeghi, Z. Mohebbi. Synthesis and thermoluminescence characteristics of Mn doped  $\text{CaF}_2$  nanoparticles. Nucl. Instr. Meth B274 (2012) 162–166.
- [12] G. G. Kitis, J.M. Gomez Ros, J.W.N. Tuyn. Thermoluminescence glow curve deconvolution functions for first, second and general orders of kinetics, J. Phys. D: Appl. Phys. 31(1998) 2636-2641.
- [13] H. G. Balian, N. W. Eddy. Figure of merit (FOM), an improved criterion over the normalized chisquared test for assessing goodness-of-fit of gamma-ray spectra peaks. Nucl. Instr. Meth. 145 (1977) 389-393.
- [14] M. Danilkin, A. Lust, M. Kerikmae, V. Seeman, H. Mandar, M. Must.  $\text{CaF}_2$  :Mn extreme dosimeter: Effects of Mn concentration on thermoluminescence mechanisms and properties. Radiat. Meas 41 (2006) 677–681.
- [15] V. E. Kafadar, A. N. Yazici, R. G. Yildirim. The effects of heating rate on the dose response characteristics of TLD-200, TLD-300 and TLD-400. Nucl. Instr. Meth B 267 (2009) 3337–3346.
- [16] C. Furetta, C Y. K. Lee. Further studies of the dosimetric properties of  $\text{CaF}_2$ : Tm (TLD-300). Radiat. Pro. Dosim. 11, ( 1985) 101-105.
- [17] C. Bacci, C. Furetta, B. Rispoli, G. Roubaud and J. W. N. Tuyn. The effect of storage temperature on the thermoluminescence response of some phosphors. Radiat. Prot. Dosim. Vol 25 No 1pp (1988) 43-48.