

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



**ЗБОРНИК
РАДОВА**

**XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Сребрно језеро
27- 29. септембар 2017. године**

**Београд
2017. године**

**SOCIETY FOR RADIATION PROTECTION OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXIX SYMPOSIUM DZZSCG
Srebrno jezero
27- 29. September 2017**

**Belgrade
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
27-29.09.2017.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

METODE MERENJA ^{222}Rn U VODI

Jovana NIKOLOV¹, Nataša TODOROVIĆ¹, Ivana STOJKOVIĆ², Branislava TENJOVIĆ¹, Andrej VRANIČAR¹, Jovana KNEŽEVIĆ¹ i Srđan VUKOVIĆ¹

1) Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija,
jovana.nikolov@df.uns.ac.rs

2) Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija

SADRŽAJ

Radon ^{222}Rn nastaje kao produkt raspada ^{226}Ra , rastvorljiv je u vodi i predstavlja jedan od najzastupljenijih prirodnih izvora zračenja. Monitoring ^{222}Rn u vodi za piće je važno kontinuirano sprovoditi kako zbog hidrogeoloških studija tako i zbog procene radiološkog rizika. Postoje različite metode merenja radona u vodi. Alfa spektrometrijske metode su najzastupljenije, posebno se izdvaja RAD7 kao portabilni alfa spektrometar koji omogućava merenja na terenu. Tečna scintilaciona spektrometrija (LSC) se često preferira kao tehnika merenja ^{222}Rn u uzorcima vode. Sama metoda se sprovodi mešanjem uzoraka vode sa organskim scintilacionim koktelom, koktel izaziva difuziju radona iz vodenog rastvora u organsku fazu jer radon ima veći afinitet ka organskoj fazi, čime se sprečava emanacija radona iz vode. Pored pomenutih metoda, i gama spektrometrijska metoda koja koristi sekularnu radioaktivnu ravnotežu radona i njegovih potomaka daje zadovoljavajuće rezultate. U ovom radu biće prikazane prednosti i mane četiri različite metode merenja radona u vodi: dve LSC metode (monofazna i dvofazna), RAD7 i gama spektrometrijska metoda. Pored različitih tehnika merenja, u radu će biti prikazano i poređenje dve metode uzorkovanja voda za analizu.

1. UVOD

Radon nastaje radioaktivnim raspadom prirodnog uranijuma i radijuma. Relativno jednostavno dospeva u podzemne vode koje prolaze kroz stene i zemljište koje sadrži ove radioaktivne izotope; samim tim može biti prisutan i u vodi za piće posebno ako se koristi bunarska voda [1]. Evropska Komisija je preporučila za ^{222}Rn u vodi da referentni nivo bude za koncentracije aktivnosti radona u vodi iznad 100 Bq l^{-1} , a kada je koncentracija aktivnosti radona iznad 1000 Bq l^{-1} opravdano je primenjivati mere sanacije [2]. Monitoring koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi predstavlja deo rutinske analize laboratorija koje se bave ispitivanjem prirodnih nivoa radioaktivnosti [3].

Prilikom merenja ^{222}Rn u vodi glavni uzrok nepouzdanosti dobijenih rezultata predstavlja način odnosno tehnika uzorkovanja vode za analizu [1] kao i efikasnost izvršenih analiza (vreme koje protekne od momenta uzorkovanja i sama metoda merenja). U ovom radu biće prikazano koliko realno pomenuti parametri utiču na dobijanje tačnih rezultata merenja aktivnosti ^{222}Rn u vodi. Poređenjem rezultata analiza pomoću četiri različite tehnike merenja (gama-spektrometrija, alfa spektrometrija RAD7 detektorom i dve metode alfa spektrometrije na tečnom scintilacionom detektorom – monofazna i dvofazna). Metoda tečne scintilacione detekcije (LSC – *Liquid Scintillation Counting*) je često preferirana za merenje radona u vodi, njena glavna prednost je što omogućava automatsku analizu više uzoraka i uz relativno kratko vreme merenja (oko 50 minuta) može se dostići izuzetno niska minimalna detektabilna aktivnost (MDA). Još jedna od

prednosti ove metode je što je potrebna izuzetno mala zapremina uzorka (svega 10 ml vode), kao i što scintilacioni koktel „zarobi“ ^{222}Rn što pomaže merenju realnih koncentracija obzirom da su gubici usled emanacije radona iz vode u okolni vazduh minimalni ukoliko se uzorkovanje vode i priprema uzoraka adekvatno sprovedu [4]. Sa druge strane, RAD7 instrument je zbog svojih malih dimenzija pogodan portabilni detektor što omogućava merenje na terenu.

2. METODE MERENJA

Za testiranje metoda merenja, uzorci voda su uzeti sa tri lokacije u radonskoj banji Niška banja, kao i sa dve javne česme u Novom Sadu. Pored poređenja metoda merenja, na lokacijama u Novom Sadu primenjeno je uzorkovanje na dva načina pa je upoređeno i koliko tehnika uzorkovanja utiče na dobijene rezultate.

2.1 ALFA SPEKTROMETRIJA - RAD7

Alfa spektrometrija je metoda koja se zasniva na detekciji emitovanih alfa čestica nastalih raspadom radona, a kao detektor je korišćen RAD7. RAD7 detektor je uređaj proizvođača DURRIDGE COMPANY Inc. koji se pokazao kao izuzetno dobar instrument za merenje koncentracije radona u uzorcima vode [5]. Prema uputstvu proizvođača, donja granica detekcije koja se može postići je niža od $0,37 \text{ Bq l}^{-1}$. Oprema je prenosiva, radi na baterije i merenja su relativno brza. Ukoliko se koristi unapred definisan i od strane proizvođača preporučen protokol merenja, nakon 20 min dobijaju se rezultati (4 ciklusa po 5 minuta). Brojni faktori utiču na tačnost merenja, od kojih najveći uticaj ima sam proces uzorkovanja, a pored toga i koncentracija uzorka, veličina uzorka, vreme merenja, temperatura i relativna vlažnost.

Merenja radona u vodi se sprovodi koristeći nastavke za merenje. U cilju određivanja minimalne detektibilne aktivnosti, uzorak destilovane vode je sipan u staklenu bočicu za merenje i ostavljen da stoji četiri nedelje, kako bi sav radon difundovao. Prema proizvođaču, moguće je dostići nisku aktivnost “blanck” uzorka (uzorak koji sigurno ne sadrži radon) ukoliko su pre merenja u potpunosti eliminisan radon i svi njegovi potomci. Pre merenja neophodno je obezbediti da nema radona u RAD7 detektoru i smanjiti vlagu u uređaju. To se postiže produvanjem odgovarajućim odvlaživačem vazduha. Relativna vlažnost u uređaju mora biti ispod 6%, što osigurava da će ostati ispod 10% tokom čitavog merenja. Protokol RAD7-H₂O zahteva korišćenje odvlaživača tokom merenja, kako bi vazduh koji ulazi u uređaj bio сув. Merna bočica u koju se sipa uzorak vode se cevčicom povezuje sa uređajem. Vazduh cirkuliše kroz vodu i izvlači radon dok se ne postigne stanje ravnoteže. Sistem postiže ravnotežu za oko 5 minuta, nakon čega se novi radon ne izvlači iz vode. Pumpa uređaja radi automatski tokom 5 minuta, distribuirajući radon koji se nalazi u vodi. Tokom tih 5 minuta više od 95% radona je uzeto iz vode. RAD7 čeka još 5 minuta dok brzina brojanja ^{218}Po ne dostigne ravnotežu i potom meri u 4 ciklusa po 5 minuta. Koncentracija aktivnosti radona u vodi se računa direktno i prikazuje se na monitoru instrumenta.

2.2 GAMA SPEKTROMETRIJA

Za gama spektrometrijsku metodu merenja radona u vodi prema standardnoj test metodi [6] korišćen je gama detektor visoke rezolucije – HPGe detektor proizvođača CANBERRA. Relativna efikasnost uređaja je 36%, a energijska rezolucija je 1,79 keV.

Detektor se nalazi unutar olovne zaštite debljine 12 cm, sa 3 mm Cu unutar sloja zaštite. Analiza spektra se vrši softverom Canberra Genie 2000. Merne nesigurnosti su procenjene sa 95% tačnosti.

Određivanje koncentracije aktivnosti radona u vodi korišćenjem direktne gama spektrometrije se bazira na:

- sakupljanju i skladištenju reprezentativnih uzoraka vode u odgovarajuće bočice
- detekciji i kvantifikovanju gama zračenja kratkoživećih radioizotopa koji nastaju raspadom radona u uzorku vode.

Koncentracija aktivnosti ^{222}Rn je izračunata na osnovu gama linija iz spektra koje emituju potomci radona ^{214}Pb i ^{214}Bi , pod uslovom da je radon u sekularnoj radioaktivnoj ravnoteži sa svojim potomcima (što se dostiže merenjem 2,5 - 3 sata nakon uzorkovanja). Uzorci vode se mere u Marineli posudi tako što se voda nalije do vrha same posude i dobro zatvori da bi se sprečila difuzija radona iz vode. Vreme merenja je bilo oko 20 sati.

2.3 ALFA SPEKTROMETRIJA - TEČNIM SCINTILACIONIM DETEKTOROM

Merenje radona na niskofonskom tečnom scintilacionom detektoru Quantulus 1220TM, Perkin Elmer, vršeno je prema standardnom test metodi EPA Method 913.0(7) [7]. Spektri se snimaju softverom WinQ, a analiziraju u Easy View softveru proizvođača Perkin Elmer. Kalibracija sistema i testiranje ove metode detaljno je prikazano u referenci [8]. Testiranje ove metode korišćenjem različitih scintilacionih koktela (monofaznih i dvofaznih) prikazano je u referenci [9], u ovom radu su izneti osnovni zaključci za podešavanje sistema pri merenju. Uzorci su pripremani direktnim mešanjem 10 ml scintilacionog koktela sa 10 ml vode, glavni princip na kome bazira ova metoda je da scintilacioni koktel u potpunosti veže radon i na taj način sprečava njegovo difundovanje iz uzorka. Uzorci voda su pripremani sa četiri različita scintilaciona koktela (Mineral Oil, Ultima Gold F, Ultima Gold AB i Opti Fluor O).

2.4 TEHNIKE UZORKOVANJA

Glavni uzrok dobijanja nepouzdanih rezultata pri merenju koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi je sam način uzorkovanja vode [1], zbog toga se sve više pažnje posvećuje upravo tehnikama uzorkovanja. Prilikom uzimanja uzorka sa javne česme, izuzetno je važno da voda što je moguće manje bude u kontaktu sa okolnim vazduhom, zato što pri svakom kontaktu sa vazduhom radon vrlo jednostavno može da emanira iz vode, pa da bi se izmerile realne koncentracije aktivnosti radona u vodi uzorkovanje treba provesti što je efikasnije moguće. U ovom radu ispitivane su dve različite tehnike uzimanja uzoraka, jedna je sipanje vode direktno sa česme u boce (merne boce za RAD7, plastične i staklene boce za gama spektrometriju, staklene vialice za LSC tehniku) tako da se boca zatvara dok voda preliva preko otvora (slika 1a), druga metoda uzorkovanja je pomoću kofe koja se crevom direktno sa česme puni vodom, a boca se potopi u kofu dok voda preliva iz nje (slika 1b).



Slika 1. Dve tehnike uzimanja uzoraka vode za merenje radona (a) direktno punjenje boce, (b) posredno punjenje boce zaranjanjem u kofu koja se konstantno puni crevom

3. REZULTATI

Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) koja je dobijena je 0.672 Bq l^{-1} za RAD7 za vreme merenja od 20 minuta, a 0.45 Bq l^{-1} za gama spektrometriju za vreme merenja oko 72 000 sekundi (20 h). Minimalne detektabilne aktivnosti za LSC tehniku merenja radona u vodi prilikom korišćenja različitih scintilacionih koktela prikazane su u tabeli 1 za vreme merenja od 300 minuta.

Tabela 1. MDA vrednosti za LSC mernu tehniku za različite scintilacione koktele

<i>LSC koktel</i>	<i>MDA [Bq l⁻¹]</i>
UGAB	0,035
UGF	0,062
MOS	0,059
OFO	0,113

Sa ciljem poređenja različitih metoda merenja radona u vodi, uzorci su uzeti sa tri izvora u radonskoj banji Niška Banja poznatoj po povišenim koncentracijama aktivnosti radona u vodi i u vazduhu [10]. Dobijeni rezultati merenja prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Poređenje mernih tehnika

<i>Lokacija</i>	<i>LSC UGAB A [Bq l⁻¹]</i>	<i>LSC UGF A [Bq l⁻¹]</i>	<i>LSC MOS A [Bq l⁻¹]</i>	<i>LSC OFO A [Bq l⁻¹]</i>	<i>Gama spektrom. A [Bq l⁻¹]</i>	<i>RAD7 A [Bq l⁻¹]</i>
<i>Školska česma</i>	429 ± 5	612 ± 7	674 ± 11	586 ± 12	604 ± 14	601 ± 5
<i>Glavno vrelo</i>	$27,6 \pm 0,8$	$38,5 \pm 1,2$	$41,4 \pm 1,3$	$36,7 \pm 1,3$	$37,2 \pm 0,4$	$33,3 \pm 2,4$
<i>Tri kralja</i>	5.1 ± 0.3	7.1 ± 0.5	8.1 ± 0.5	6.9 ± 0.5	6.6 ± 0.3	-

Kao što se može videti iz rezultata prikazanih u tabeli 2, uzorak vode iz Niške banje sa lokacije Školska česma pokazuje značajno više koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi što se može objasniti specifičnom geologijom terena u Niškoj banji što je detaljno opisano u referencama [10] i [11].

U tabeli 3 prikazani su rezultati koncentracije aktivnosti radona u vodi za piće sa dve javne česme u Novom Sadu sa ciljem poređenja metoda uzorkovanja. Metoda I je direktno uzimanje sa česme, a metoda II je opisani metod uzimanja uzoraka upotrebom kofe i creva.

Tabela 3. Poređenje tehnika uzorkovanja

<i>Lokacija</i>	<i>LSC UGAB A [Bq l⁻¹]</i>	<i>LSC MOS A [Bq l⁻¹]</i>	<i>Gama spektrom. A [Bq l⁻¹]</i>	<i>RAD7 A [Bq l⁻¹]</i>
<i>Spens metod I</i>	18,4 ± 2,1	27,8 ± 2,5	21,0 ± 0,7	20,7 ± 1,1
<i>Spens metod II</i>	19,7 ± 1,7	28,6 ± 2,8	22,3 ± 1,2	21,3 ± 1,9
<i>Liman metod I</i>	25,9 ± 2,0	36 ± 3	25,7 ± 2,5	29,1 ± 0,8
<i>Liman metod II</i>	23,1 ± 1,3	40,1 ± 2,6	23,4 ± 1,7	25,2 ± 2,9

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih vrednosti za minimalne detektabilne aktivnosti, može se zaključiti da su sve tri metode merenja pogodne za merenje koncentracije aktivnosti radona u vodi. Prema EU preporukama [12], nivo radona u vodi za piće koji je prihvatljiv iznosi 100 Bq l⁻¹. U Republici Srbiji u ovom momentu ne postoji jasno definisana granica za ^{222}Rn u vodi za piće, ali se u radnoj verziji novog Pravilnika o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet nalazi upravo ova evropska preporuka.

Daljim poređenjem tri opisane metode, možemo zaključiti da su sve tri metode dale zadovoljavajuće poklapanje. Kod LSC metode postoji mogućnost pripreme uzorka vode sa različitim scintilacionim koktelima (monofaznim i dvofaznim) [9] pa je ovaj test ujedno pokazao i koji scintilacioni koktel se pokazao kao najpogodniji za merenje ^{222}Rn u vodi. Scintilacioni kokteli Opti Fluor O i Ultima Gold F (oba daju dvofazne uzorke) pokazali su najbolje slaganje sa rezultatima dobijenim pomoću druge dve metode (RAD7 i gama spektrometrija). Osnovna prednost metode merenja tečnom scintilacionom detekcijom je što je potrebna izuzetno mala količina uzorka - 10 ml i što se pokazalo da kad se uzorak pripremi celokupna količina radona se veže za scintilacioni koktel i nije moguća emanacija radona iz uzorka, zato se često preporučuje i da se uzorci uzimaju direktno u mernim vialima i odmah mešaju sa scintilacionim koktelom kako bi se izbegla bilo koja mogućnost da radon izađe iz vode u kontaktu sa vazduhom. Sa druge strane, RAD7 detektor je portabilan i omogućava merenja na terenu što

ponekad može biti izuzetno važno ukoliko nije moguće uzorak vode brzo doneti do laboratorije. Gama spektrometrijski metod takođe daje dobre rezultate i pogodan je posebno u laboratorijama koje nemaju druge tehnike merenja radona u vodi, a imaju razvijenu gama spektrometriju sa odgovarajućom kalibracijom za merenje vode.

Iz rezultata prikazanih u tabeli 3, ne može se jednoznačno odrediti koja je tehnika uzorkovanja vode bolja jer u slučaju česme "Spens" koja ima slabiji mlaz vode bolji rezultati se dobijaju kada se koristi kofa, međutim kod česme "Liman" iz koje voda izvire u jačem mlazu pokazalo se da se viša aktivnost dobije kada se uzorkovanje obavi direktnim punjenjem mernih boca na česmi, bez upotrebe creva i kofe. Iz ovih rezultata može se još zaključiti i da scintilacioni koktel Mineral Oil iako je od strane proizvođača definisan kao najpogodniji za merenje radona u vodi ipak pokazuje više rezultate u odnosu na ostale metode, što znači da nije pogodan za merenje radona u vodi ili je potrebno uraditi dodatna podešavanja tečnog scintilacionog detektora kako bi se popravila kalibracija sistema sa ovim scintilacionim koktelom.

Prikazani rezultati predstavljaju početak ispitivanja različitih tehnika merenja i tehnika uzorkovanja vode za određivanje aktivnosti ^{222}Rn , za dobijanje konačnih zaključaka neophodno je sprovesti dodatna merenja sa uzorcima koji pokrivaju širi opseg aktivnosti.

5. ZAHVALNICA

Autori zahvaljuju na finansijskoj podršci Pokrajinskom Sekretarijatu za visoko obrazovanje i naučno istraživačku delatnost AP Vojvodine u okviru projekta 114-451-2405/2016, kao i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru projekata br.171002 i 43002.

6. LITERATURA

- [1] N. Todorović, J. Nikolov, S. Forkapić, I. Bikit, D. Mrđa, M. Krmar, M. Vesković. Public exposure to radon in drinking water in SERBIA. *Appl.Radiat.Isot.* 70, 2012; 543-549.
- [2] Commission recommendation of 20th December 2001 on the protection of the public against exposure to radon in drinking water, European Commission (EC), 2001/982/Euratom, L344/85; 2001.
- [3] Salonen L. Comparison of two direct LS methods for measuring ^{222}Rn in drinking water using α/β liquid scintillation spectrometry, *Appl.Radiat.Isot.* 2010; 68:1970-1979.
- [4] Galan Lopez M, Martin Sanchez A, Gomez Escobar V. Application of ultra-low level liquid scintillation to the determination of ^{222}Rn in groundwater, *J Radioanal.Nucl.Chem.* 2004; 261(3): 631-636.
- [5] DURRIDGE RADON INSTRUMENTATION, RAD7 H₂O Manual (Stainless Steel Aerator), 2016.
- [6] Water quality-Radon-222-Part 2: Test method using gamma-ray spectrometry, BS ISO 13164-2:2013 (2013). pp. 3-4.
- [7] Determination of radon in drinking water by liquid scintillation counting, EPA Method 913.0., Radioanalysis Branch, Nuclear Radiation Assessment Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, U.S., Environmental Protection Agency, 89119, 1991.

- [8] N. Todorović, I. Jakonić, J. Nikolov, J. Hansman, M. Vesković, Establishment of a method for ^{222}Rn determination in water by low-level liquid scintillation counter, *Radiat. Prot. Dosim.* 2014; 162 (1-2): 110-114.
- [9] J. Nikolov, I. Stojković, N. Todorović, S. Vuković, Radon in water measurement – different LSC methods, *Zbornik radova jedanaestog Simpozija Hrvatskog Društva za zaštitu od zračenja*, ISSN 1849-5060, HDZZ – CRPA, Zagreb, 2017.
- [10] J. Nikolov, N. Todorovic, T. PetrovicPantic, S. Forkapic, D. Mrdja, I. Bikit, M. Krmar, M. Veskovic, Exposure to radon in the radon-spa Niska Banja, Serbia, *Radiat. Meas.* 47, 443–450 (2012).
- [11] N. Todorović, J. Nikolov, T. Petrović Pantić, J. Kovačević, I. Stojković, M. Krmar, Radon in water - hydrogeology and health implication, *Chapter in Book „Radon: Geology, Environmental Impact and Toxicity Concerns“*, January 01, 2015, Pages 163-187.
- [12] EC (European Commission). Proposal for council directive COM147, 2012/0074(NLE) (2012).

METHODS OF ^{222}Rn IN WATER MEASUREMENT

Jovana NIKOLOV¹, Nataša TODOROVIĆ¹, Ivana STOJKOVIĆ², Branislava TENJOVIĆ¹, Andrej VRANIČAR¹, Jovana KNEŽEVIĆ¹ i Srđan VUKOVIĆ¹

1) *University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Novi Sad, Srbija,*
jovana.nikolov@df.uns.ac.rs

2) *University of Novi Sad, Faculty of Technical Science, Novi Sad, Srbija*

ABSTRACT

Radon ^{222}Rn is formed as a product of decomposition of ^{226}Ra , it is radioactive isotope that is soluble in water and represents one of the most common natural sources of radiation. Monitoring of ^{222}Rn in drinking water is important to continuously implement due to hydrogeological studies and also radiological risk assessment. There are different methods of measuring radon in water. Alpha spectrometric methods are the most commonly used, especially RAD7 as a portable alpha spectrometer that allows on field measurements. Liquid scintillation spectrometry (LSC) is often preferred as a technique of measuring ^{222}Rn in water samples. The method itself is carried out by mixing water samples with an organic scintillation cocktail. The cocktail causes the radon diffusion from the aqueous solution to the organic phase because radon has a higher affinity for the organic phase, thus preventing the emission of radon from the water. In addition to the before mentioned methods, a gamma spectrometric method that uses the secular radioactive equilibrium of radon and its daughter products gave us satisfactory results. In this paper, the advantages and disadvantages of four different methods of measuring radon in water will be shown: two LSC methods (monophase and two-phase), RAD7 and gamma spectrometric method. All three methods have very low minimal detectable activity (MDA) values, lower than 1 Bq l^{-1} . In addition to the different measurement techniques, a comparison of two methods for sampling of water will be presented also on few examples.