

Radionuklidi u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik



**NATAŠA TODOROVIĆ
JOVANA NIKOLOV
IVANA STOJKOVIĆ
SANJA BIJELOVIĆ
SILVIJA LUČIĆ**

**PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET, UNIVERZITET U NOVOM SADU
2020.**

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотеке Матице српске, Нови Сад

556.3/.5(497.113):539.163

RADIONUKLIDI u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik [Elektronski izvor] /
[Nataša Todorović ... et al.]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, 2020.
- 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Bibliografija.

ISBN 978-86-7031-438-2

а) Пијаће воде - Радионуклиди - Војводина

COBISS.SR-ID 15759113

Predgovor

Monografsko bibliografska publikacija „Radionuklidi u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik“ nastala je kao produkt rada u okviru Projekta od značaja za nauku i tehnološki razvoj AP Vojvodine, finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost u periodu od 2016 – 2020.godine, broj: 142-451-2153.

Pored toga, u ovom rukopisu našli su se rezultati višegodišnjeg rada autora u oblasti razvoja nuklearnih analitičkih tehnika tečne scintilacione spektroskopije, analize radionuklida u vodi za piće, kao i primene radi procene potencijalnog rizika po zdravlje stanovništva.

Ova monografsko bibliografska publikacija namenjena je stručnjacima iz različitih naučnih disciplina, a pre svega iz oblasti nuklearne fizike, radioekologije, zdravstvene zaštite, hidrogeologije i zaštite životne sredine, kao i studentima fizike, zaštite životne sredine i drugima, a pogodan je i za širu javnost zainteresovanu za ovu tematiku.

Posebnu zahvalnost autori duguju recenzentima koji su svojim izuzetno korisnim komentrima i sugestijama doprineli da ova monografsko bibliografska publikacija poprimi svoj finalni oblik. Recenzenti ovog rukopisa bili su: Prof.dr Ištvan Bikit, profesor emeritus, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu; Prof.dr Milica Vučinić Vasić, redovni profesor, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu i dr Tanja Petrović Pantić, naučni saradnik, Geološki zavod Srbije.

Izvod iz recenzija:

Prof.dr Ištvan Bikit: „Kroz poglavlja posvećena značaju vode za piće i radiološkom riziku, metodama detekcije radionuklida u uzorcima pijaćih voda metodom tečne scintilacione spektroskopije i gama spektroskopijskoj metodi analiza vode za piće, autorke upoznaju čitaoce sa razvojem novih metoda za ispitivanje sadržaja radioizotopa u vodama sa ciljem da pruže uvid u procedure optimizacije i ispitivanja uticaja relevantnih parametara na detekcione limite, kao i na preciznost i tačnost ispitivanja ukupne alfa/beta aktivnosti, a zatim i sadržaja ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^3H , ^{90}Sr , ^{14}C , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs . Primena svih navedenih metoda obezbeđuje sveobuhvatnu i celovitu topološku studiju radioaktivnosti pijaćih voda, koja pruža pouzdanu i preciznu osnovu za ocenu radiološke bezbednosti pijaćih voda na teritoriji AP Vojvodine. U rezultate prikazane u ovoj monografiji uključeni su i rezultati analize podzemnih voda u cilju procene „starosti“ podzemnih voda, kao i zbog određivanja korelacije između starosti podzemne vode i hidrogeološkog sistema kojem ona pripada. Posebna pažnja posvećena je semikvantitativnoj proceni zdravstvenog rizika koja je urađena na osnovu učestalosti analiza sadržaja radionuklida u pijaćim vodama, i na osnovu koje je procenjen zdravstveni rizik za stanovništvo koje živi na teritoriji AP Vojvodine.“

Prof.dr Milica Vučinić Vasić: “Rukopis “Radionuklidi u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik” autora dr Nataše Todorović, dr Jovane Nikolov, dr Ivane Stojković, dr Sanje Bijelović i dr Silvije Lučić, daje sveobuhvatni pregled problematike, metoda i rezultata detekcije prisustva i određivanja koncentracije aktivnosti velikog broja različitih radionuklida u vodama sa naglaskom na vode za piće i utvrđivanje radijacionog rizika po zdravlja stanovništva Autonomne Pokrajine Vojvodine. Naučni značaj rukopisa ogleda se i u prvom mapiranju teritorije Vojvodine ispravnosti pijaćih voda s radiološkog aspekta.”

dr Tanja Petrović Pantić: *“Rukopis “Radionuklidi u pijaćim vodama Vojvodine i zdravstveni rizik” predstavlja kvalitetno, originalno i sveobuhvatno naučno delo, primenjeno za širok krug stručnjaka različitih naučnih disciplina. Ovako napisan rukopis, multidisciplinarnog karaktera, predstavlja sponu između visokog naučnog pristupa i praktične primene. Rukopis predstavlja veoma značajan dokument koji ukazuje na metode koje mogu da unaprede zdravlja ljudi, a na koje se do sada nije dovoljno obraćala pažnja.”*

Jun 2020.

Autori

Sadržaj

UVOD	2
1. Značaj vode za piće i radiološki rizik	4
1.1. <i>Monitoring vode za piće</i>	8
1.2. <i>Karakteristike metoda za ispitivanje radionuklida u vodi</i>	10
1.3. <i>Zdravstvena bezbednost vode za piće</i>	11
1.4. <i>Procena zdravstvenog rizika</i>	14
1.5. <i>Merenja radi procene usklađenosti sa indikativnom dozom</i>	16
1.6. <i>Izračunavanje efektivne doze</i>	18
1.7. <i>Određivanje rizika za dobijanje karcinoma usled izotopa radijuma u vodi</i>	18
2. Metode detekcije radionuklida u uzorcima voda tečnom scintilacionom spektrometrijom	18
2.1. <i>Tečni scintilacioni brojač Quantulus 1220TM</i>	19
2.2. <i>Merenje ukupne alfa/beta aktivnosti</i>	25
2.3. <i>Određivanje sadržaja tritijuma ³H</i>	46
2.4. <i>Određivanje koncentracije radona ²²²Rn i radijuma ²²⁶Ra</i>	61
2.5. <i>Određivanje sadržaja stroncijuma ⁹⁰Sr</i>	79
2.6. <i>Brza metoda za određivanje koncentracije aktivnosti ugljenika ¹⁴C</i>	91
2.7. <i>Procena koncentracije aktivnosti olova ²¹⁰Pb</i>	101
3. Gama spektrometrijska analiza vode za piće	112
3.1. <i>Priprema uzoraka</i>	114
4. Analiza vode za piće sa teritorije Autonomne Pokrajine Vojvodine	115
4.1. <i>Uzimanje, rukovanje i čuvanje uzoraka</i>	115
1.1. <i>Radioaktivnost pijaćih voda sa teritorije Autonomne Pokrajine Vojvodina i procena rizika</i>	117
1.2. <i>Geološke karakteristike Srema</i>	128
1.3. <i>Rezultati merenja radioaktivnosti pijaćih voda Vojvodine</i>	131
1.4. <i>Ispitivanje izotopskog sastava (²H, ³H, ¹⁸O) podzemnih voda sa teritorije Vojvodine</i>	134
ZAKLJUČAK	143
LITERATURA	145

UVOD

Pijaće vode mogu da sadrže radioaktivne izotope koji predstavljaju potencijalni rizik po zdravlje ljudi. Verovatnoća za nastanak karcinoma usled ingestije vode sa povećanim sadržajem radionuklida raste sa povećanjem doze zračenja.

Radioaktivnost u pijaćim vodama može biti prirodnog porekla (nastaje rastvaranjem gasova i minerala i uključuje izotope urana, torijuma i njihove potomke ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{222}Rn , ^{210}Pb , ^{210}Po) ili antropogenog (nastaje ispuštanjem radioaktivnog otpada ili kao posledica nuklearnih testova). Ispuštanjem radioaktivnog izotopa tricijuma iz nuklearnih postrojenja povećava se njegov sadržaj u okruženju, tako da se u pijaćim vodama može očekivati povećan sadržaj ^3H i povećan rizik od raznih vrsta karcinoma. ^{90}Sr se akumulira u kostima, usled čega se povećava rizik od karcinoma kostiju.

Zaštita od zračenja se bazira na pretpostavci da svako izlaganje jonizujućem zračenju nosi sa sobom rizik po zdravlje. Za dugotrajna izlaganja, kao što je to slučaj sa svakodnevnom ingestijom vode za piće, dokazano je da povećana incidenca karcinoma nastaje usled izlaganja dozama iznad 100 mSv (WHO, 2017; EC, 1998). Pretpostavlja se da je zavisnost između sadržaja radionuklida u vodi i rizika linearna, i da ne postoji prag ispod koga ne postoji rizik za incidencu karcinoma. Nemoguće je definisati „prihvatljivu“ granicu doze, i potrebno je uložiti razumne napore da se minimizira doza zračenja koju primi stanovništvo usled ingestije vode sa povećanom koncentracijom radionuklida. Na osnovu izloženog jasno se zaključuje da se radijacioni rizik koji nastaje usled unošenja radionuklida ingestijom vode može smanjiti ukoliko se ispita radioaktivnost vode. Narочito je važno ispitati vode u oblastima gde je već zabeleženo povećano oboljevanje stanovništva od karcinoma karakterističnih za konzumiranje voda sa povećanim sadržajem radionuklida.

U epidemiološkim studijama incidence karcinoma usled ingestije vode za piće sa povećanim sadržajem radionuklida, koje su dostupne u literaturi, ispitivana je zavisnost između sadržaja uranijuma, radijuma i radona u pijaćim vodama iz vodovoda i privatnih bunara i broja incidence karcinoma ili smrtnosti usled karcinoma.

Istraživanja su pokazala postojanje zavisnosti između koncentracija uranijuma u vodi za piće i pojave karcinoma bubrega, kao i izmene funkcije bubrega (Kurtio et al., 2002, 2006). Stopa smrtnosti usled raka kostiju značajno je povišena u mestima gde voda iz vodovoda sadrži ^{226}Ra u koncentracijama većim od 110 mBq l^{-1} (Petersen et al., 1966). U studiji (Bean et al., 1982) ispitivana je incidenca različitih vrsta karcinoma u Sjedinjenim Američkim Državama, gde su zabeležene povećane stope oboljenja od karcinoma bešike kod muškaraca, raka dojke kod žena i raka pluća kod oba pola sa povećanjem koncentracije ^{226}Ra u pijaćim vodama. Istraživanje (Lyman et al., 1985) incidence leukemije pokazuje snažnu povezanost ovog oboljenja sa povećanom koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra (većom od 185 mBq l^{-1}) u podzemnim vodama.

U studiji (Hess et al., 1983) je pokazana povezanost između sadržaja radona u pijaćoj vodi i stope svih kancera, kako respiratornih organa, tako i karcinoma testisa i prostate. Primećena je i veza između povećanog sadržaja ^{222}Rn u pijaćoj vodi i pojave leukemije kod dece (Collman et al., 1991). Pokazana je i zavisnost incidence karcinoma želuca i povećanog sadržaja radona u vodi (Kjellberg and Wiseman, 1995).

U istraživanju (Moss et al., 1995) zabeležena je pozitivna korelacija između pojave oboljenja od osteosarkoma i povećane ukupne alfa aktivnosti (veće od 330 mBq l^{-1}) u pijaćim vodama. Zabeležene su i pojave karcinoma digestivnog trakta usled konzumacije vode sa

povećanim sadržajem radijuma (Hirunwatthanakul et al., 2006). Pojava Hodžkinovog limfoma može da se poveže sa povećanom koncentracijom uranijuma u pijaćim vodama (Witmans et al., 2008).

Rezultati ispitivanja koji su predstavljeni u ovoj studiji dobijeni su u okviru projekta finansiranog od strane Pokrajinskog Sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost „Radionuklidi u pijaćoj vodi i incidenca karcinoma u Vojvodini“. Finalni cilj projekta bio je mapiranje radioaktivnosti u vodama koje se koriste za piće na teritoriji Vojvodine (u vodama iz vodovoda, bunara, javnih česmi i izvorišta), kao i ispitivanje mogućeg rizika za pojavu ovih oboljenja usled konzumiranja vode sa povećanom koncentracijom radionuklida. Ovakva istraživanja do sada nisu bila rađena na teritoriji Vojvodine. Osnovni rezultati projekta „Radionuklidi u pijaćoj vodi i incidenca karcinoma u Vojvodini“, realizovanog u periodu 2016-2020. godine su: mapiranje voda sa teritorije Vojvodine na radioaktivnost u vidu epidemiološke studije koja bi uključila i potencijalne zdravstvene rizike, i pravljenje baze podataka koja povezuje mesta sa povećanim sadržajem radionuklida u pijaćim vodama i procenjenim dozama usled ingestije vode za piće. Pored toga, kao važan rezultat projekta, procenjen je radijacioni rizik i date su preporuke u vidu mera zaštite i sanacije.

U toku projekta bila je određena i koncentracija radijuma u vodama kao važnog činioca koji doprinosi povećanoj izloženosti ljudi prirodnoj radioaktivnosti, uz analizu mehanizama prenosa i načina dospeća radijuma u vode. Ispitane se podzemne vode (termalne, geotermalne, mineralne), vode sa izvorišta i vode iz vodocrpilišta koja snabdevaju vodovode sa teritorije Vojvodine. Procenjene su doze zračenja od unosa radionuklida putem vode, kako bi se ustanovilo koliko konzumacija vode utiče na izloženost stanovništva jonizujućem zračenju. Ustanovljeno je da li postoje izvorišta koja nisu pogodna za upotrebu zbog povišene radioaktivnosti i da li je potrebno sprovesti postupke snižavanja koncentracije radionuklida u njima. Procenjene su godišnje efektivne doze usled ingestije vode i inhalacije gasova koji se emituju iz vode prilikom konzumacije (prvenstveno usled inhalacije radona).

Očekivani uticaj pomenutog projekta jeste da pruži kriterijume za procenu radiološke bezbednosti vode za piće i da obezbedi smernice za smanjenje zdravstvenih rizika preduzimanjem odgovarajućih mera za smanjenje koncentracije aktivnosti radionuklida u pijaćoj vodi, a samim tim i doze zračenja, posebno u mestima u kojima je zabeležen povećan broj obolelih od karcinoma. Na kraju, realizacijom pomenutog projekta povećaće se svest građana o štetnom uticaju jonizujućeg zračenja, a kao konačan dugoročni socioekonomski uticaj projekta očekuje se smanjenje rizika od karcinoma prouzrokovanih ingestijom vode sa povećanim sadržajem radionuklida.

1. ZNAČAJ VODE ZA PIĆE I RADIOLOŠKI RIZIK

Voda je neophodna za život i zato je obezbeđivanje dovoljne količine zdravstveno bezbedne vode neophodne za piće, održavanje opšte i lične higijene i za ishranu osnovno ljudsko pravo (WHO, 2017; UN, 2016). Pod zdravstvenom bezbednošću vode za piće podrazumeva se odsustvo mikrobioloških, fizičkih i hemijskih opasnosti koje mogu prouzrokovati nastanak oboljenja u izloženoj populaciji. Opasnosti u vodi za piće se utvrđuju u celom lancu vodosnabdevanja (WHO, 2017; Bartram et al., 2009), počevši od izvora, preko tretmana do distribucije, kroz postupak definisan u planu zdravstveno bezbednog vodosnabdevanja (Water safety plan – WSP).

Nedostatak dovoljne količine zdravstveno bezbedne vode za piće uslovljava poremećaje zdravstvenog stanja kod ljudi uzrokovane sa jedne strane nedovoljnim unosom vode u organizam, odnosno dehidracijom i posledičnim poremećajem zdravstvenog stanja, a sa druge rizikom nastanka oboljenja koja se prenose vodom i otežanim održavanjem opšte i lične higijene (WHO, 2017; UN, 2016; Popkin et al., 2010). Podaci Svetske zdravstvene organizacije (WHO) i Međunarodnog fonda za decu i omladinu (UNICEF – United Nations International Children's Emergency Fund) za 2015. Godinu (objavljeni 2017), pokazuju da 71% (5,2 milijarde) svetske populacije, odnosno 30% populacije iz ruralnih krajeva, ima dostupnu zdravstveno ispravnu vodu za piće, da 2,1 milijarde ljudi nema dostupnu zdravstveno ispravnu vodu za piće, da 844 miliona ljudi nema pristup bezbednoj vodi, da je za 263 miliona ljudi izvor vode za piće udaljen više od 30 minuta od mesta stanovanja i da 159 miliona ljudi koristi površinsku vodu kao izvor vode za piće (WHO, 2017). Vodosnabdevanje je usko povezano sa uslovima sanitacije, pri čemu internacionalni podaci pokazuju da 2,3 milijarde ljudi nema osnovne uslove sanitacije (WHO, 2017). Posebno osetljive populacione grupe su deca, trudnice, dojilje, stara i obolela lica, pri čemu se poseban naglasak stavlja na devojke i žene kojima nedostatak dovoljne količine zdravstveno bezbedne vode za piće znatno otežava održavanje lične higijene i uslovljava poremećaje zdravlja (UN, 2016; WHO, 2017). Učestalost zaraznih bolesti na globalnom nivou čiji se uzročnici prenose vodom iznosi 20%; među najčešćim izdvajaju se: virusi uzročnici gastroenteritisa, virus hepatitisa A, *Escherichia coli*, *Legionella*, *Shigella* i drugi (Schmoll, 2018). U evropskom regionu SZO dijarealne bolesti, uslovljene neadekvatnim uslovima vodosnabdevanja i sanitacije, čine 14% dnevnog mortaliteta (WHO, 2017; Schmoll, 2018). Od hemijski opasnih i nepoželjnih elemenata i jedinjenja prisutnih u vodi, preporučuje se praćenje onih koje su karakteristične za pojedina područja ili zemlje, među kojima se za region južne i srednje Evrope ističu arsen, fluoridi, nitrati, nitriti, jod, razgradni produkti upotrebljenih dezinfekcionih sredstava (WHO, 2017; Schmoll, 2018).

Zdravstvena bezbednost vode za piće na internacionalnom nivou regulisana je preporukama SZO i Agencije za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (USEPA – United States Environment Protection Agency), direktivama Evropske Unije (EU) i nacionalnim propisima definisanim po zemljama (WHO, 2017; EPA, 2018; EC, 1998; EC, 2000; Sl. glasnik RS br. 41/2009 i 17/2019). U Republici Srbiji zdravstvena bezbednost, odnosno ispravnost vode za piće definisana je u Zakonu o bezbednosti hrane (Sl. glasnik RS br. 41/2009), a pošto se voda za piće smatra hranom i u Zakonu o vodama (Sl. glasnik RS br. 30/2010, 93/2012 i 101/2016) i Zakonu o javnom zdravlju, (Sl. glasnik RS 15/2016), što je regulisano Pravilnikom o higijenskoj ispravnosti vode za piće (Sl. list SRJ 42/1998, 44/1999 i Sl. Glasnik RS br. 28/2019). Monitoring zdravstvene ispravnosti vode za piće u Republici Srbiji je pod nadležnošću Ministarstva zdravlja, a sprovode ga instituti i zavodi za javno zdravlje u zemlji u skladu sa teritorijalnom nadležnošću. Pomoću nuklearnih analitičkih tehnika moguće je odrediti kvalitet pijaćih voda sa stanovišta radioaktivnosti

(<https://www.iaea.org/topics/water-quality>). Kontrola radioaktivnosti vode za piće u Republici Srbiji definisana je Pravilnikom 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 (Sl. glasnik RS br. 36/2018). Utvrđivanje radioaktivnosti vode za piće u Republici Srbiji mogu obavljati samo ovlašćene i akreditovane laboratorije, dok je evaluacija rezultata u nadležnosti Direktorata za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije. Zdravstvena bezbednost vode za piće utvrđuje se kroz četiri različita propisana obima analize (Sl. list SRJ 42/1998, 44/1999 i Sl.glasnik br. 28/2019), odnosno “A”, “B”, “V” i “G” obima analiza. Osnovni “A” obim analize podrazumeva analizu osnovnog seta mikrobioloških, fizičkih i hemijskih parametara koji se utvrđuju na dnevnom ili mesečnom nivou, ekvivalentno broju stanovnikau zavisnosti od broja ekvivalentnih stanovnika priključenih na vodovod ili samostalni izvor vode za piće. “B” obim analize obavlja se mesečno ili godišnje, a osim parametara iz osnovnog “A” obima, uključuje i analizu prisustva patogenih mikroorganizama i pojedinih organskih i neorganskih elemenata i jedinjenja. “V” obim obuhvata analizu više od 50 različitih mikrobioloških, fizičkih i hemijskih parametara neophodnih za utvrđivanje zdravstvene ispravnosti novog izvora vode za piće, gde se ubraja i utvrđivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti; obavljaju se ili jednom godišnje za svaki novi izvor ili u periodu dve do četiri godine za svaki postojeći izvor. Pod “G” obimom podrazumevaju se analize u skladu sa epidemiološkom situacijom i higijenskim indikacijama. U skladu sa Pravilnikom 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 (Sl. glasnik RS br. 36/2018), granice sadržaja radionuklida u vodi za piće određene su granicom izlaganja jonizujućim zračenjima, ukoliko nije drugačije određeno, i količinom vode koja se konzumira u toku godine, a jednake su izvedenim koncentracijama aktivnosti radionuklida u vodi za piće. Ukoliko su izmerene vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti vode za piće iznad propisanih vrednosti, obavlja se identifikacija i određivanje sadržaja pojedinačnih radionuklida. Voda za piće se ne može zabraniti za upotrebu na osnovu izmerenih vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, ukoliko nije određen sadržaj pojedinačnih radionuklida.

Izvori radionuklida u vodi za piće mogu biti prirodni i antropogeni. U prirodne se ubrajaju zemljište i stene, dok se među antropogenim izdvajaju rudnici, procesi ekstrakcije uglja, nafte i gasa, upotreba đubriva u poljoprivredi (posebno fosfatnih) i građevinska industrija (WHO, 2018). Od posebnog značaja za izloženost ljudi radioaktivnim materijama iz vode za piće su prirodno nastali radionuklidi poreklom iz torijumovog i uranijumovog radioaktivnog niza (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb , and ^{222}Rn), koji se, s obzirom na poreklo, uglavnom nalaze u podzemnim vodama (WHO, 2018). Ponašanje uranijuma, torijuma i drugih radionuklida nastalih u nizu uranijuma i torijuma u vodi je kompleksno i zavisno od pojedinih parametara kvaliteta vode, kao što su alkalitet, pH vrednost, redoks potencijal i hemijski sastav (WHO, 2018). Na primer, uranijum je veoma mobilan u vodama sa neutralnim pH i visokim karbonatnim alkalitetom (WHO, 2018). Radionuklidi antropogenog porekla koji se mogu naći u vodi za piće su ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{131}I , ^3H i ^{14}C . Koncentracije radionuklida antropogenog porekla u vodi za piće su generalno veoma male i obično ispod nivoa detekcije primenjene analitičke metode (WHO, 2018).

Rizik uslovljen izloženošću radionuklidima u vodi za piće najčešće je mali u odnosu na rizik uslovljen prisustvom mikroorganizama ili hemijskih opasnosti (WHO, 2018). Radionuklidi u vodi za piće neće usloviti akutne posledice po zdravlje, izuzev u ekstremnim situacijama, jer je doza radijacije nakon ingestije vode za piće sa radionuklidima mnogo manja u odnosu na druge izvore.

Prema (UNSCEAR, 2008), tipična primljena radijaciona doza za čoveka poreklom iz prirodnih radionuklida unetih hranom je oko 0,3 mSv na godišnjem nivou, pri čemu 0,01 mSv (oko 5%) pripada vodi za piće (WHO, 2018).

Radionuklidi uneseni u organizam se apsorbuju u krvi i akumuliraju u tkivima, pri čemu može doći do bioloških promena. Biološke promene mogu da budu prolazne, trajne i letalne. Poznavanje mehanizma interakcije jonizujućeg zračenja sa materijom kroz koju prolazi predstavlja preduslov za razumevanje bioloških efekata zračenja i procenu zdravstvenog rizika. Zračenje utiče različito na razne ćelijske populacije i organizam u celini, što zavisi od niza činilaca i međusobno povezanih procesa. Da bi ćelija živela i sprovela svoj ciklus, neophodan joj je izvor energije i voda. Od kvaliteta vode koja neprestano kruži kroz ćeliju zavisi njen kvalitet i funkcija. Ukoliko voda ne zadovoljava propisane kriterijume za ukupnu alfa i beta radioaktivnost, može doći do mutacija na ćeliji. Najčešća posledica mutacije je promena ćelije, njene građe i funkcije. Verovatnoća pojavljivanja mutagenih efekata raste sa povećanjem doze pri čemu ne postoji sigurna količina doze ispod koje neće doći do posledica. Činjenica da se štetni efekti ne ispoljavaju odmah ne znači da se neće ispoljiti kasnije tokom vremena ili u narednim generacijama. Rizik od pojave karcinoma varira zavisno od starosti u trenutku izloženosti, s tim da je rizik veći kod onih osoba koje su zračenju bile izložene kao deca. Jedini način za smanjenje rizika je redovna kontrola radioaktivnosti vode.

Radionuklidi koji pripadaju nizu uranijuma-238 dominantno doprinose radijacionom riziku usled ingestije pijaće vode (UNSCEAR, 2000). Najveći doprinos ukupnoj dozi jonizujućeg zračenja koju primi stanovništvo daje radon ^{222}Rn , procenjeno je da inhalacija ^{222}Rn i njegovih potomaka koji se nalaze rastvoreni u povišenim koncentracijama u vodi za piće prilikom konzumacije vode, izaziva 89% kancera pluća (US EPA, 1999). Inhalacija radonovih potomaka može dovesti do njihove nehomogene depozicije na zidovima respiratornog trakta i ozračivanja bronhijalnog epitela, što povećava rizik od oboljenja od karcinoma pluća. Preostalih 11% kancera uzrokovanih radonom izaziva ingestija vode sa povišenim sadržajem ^{222}Rn , pa je utvrđeno da direktno unošenje ^{222}Rn i njegovih potomaka prisutnih u pijaćoj vodi nosi ozbiljne rizike za razvoj kancera želuca, u nekim slučajevima i kancera debelog creva i jetre (US EPA, 1999). Radon unesen pijenjem vode difunduje kroz stomahni zid, i te je to tkivo najviše izloženo štetnom dejstvu jonizujućeg zračenja usled ingestije ^{222}Rn . Prečišćavanjem vode u gradskom vodovodnom sistemu radon biva uklonjen, tako da je njegova koncentracija u vodi koja se koristi u domaćinstvima vrlo mala. Visokim dozama radona u vodi izložena su jedino domaćinstva koja imaju privatne bunare, posebno u području sa visokim koncentracijama radijuma u zemljištu. Upotreba ovakvih voda sa povišenom koncentracijom radona u domaćinstvu, bez prethodnog postupka uklanjanja radona aeracijom, povisiće i koncentraciju radona unutar kuća, pa samim tim, i dozu primljenu inhalacijom radona i njegovih potomaka. Radon u vodu dospeva iz zemljišta i stena u kojima se raspadaju izotopi ^{226}Ra , pa će podzemna voda koja se kreće kroz porozne stene bogate radijumom sadržavati povećanu koncentraciju ^{222}Rn . Kada podzemna voda bogata radonom dospe na površinu (na izvorima, mineralnim vrelima, bunarima), koncentracija radona naglo će opasti u toku njenog kretanja i prečišćavanja. Međutim, ukoliko se ovakva voda koristi za piće ili umivanje direktno sa tačke izviranja, kao što je uobičajeno u naseljenim mestima (konzumiranje vode iz kopanih bunara ili direktno sa javnih česmi), u njoj će i dalje biti prisutna visoka koncentracija radona, i vreme proteklo od sakupljanja do konzumiranja neće biti dovoljno da bi se sprečili potencijalni zdravstveni rizici vezani za kratkoživeće radonove potomke. Zbog toga je važno kontrolisati koncentraciju radona u vodi na izvorištima i javnim česmama kako bi se utvrdilo da li je ona sa radiološkog aspekta bezbedna za piće.

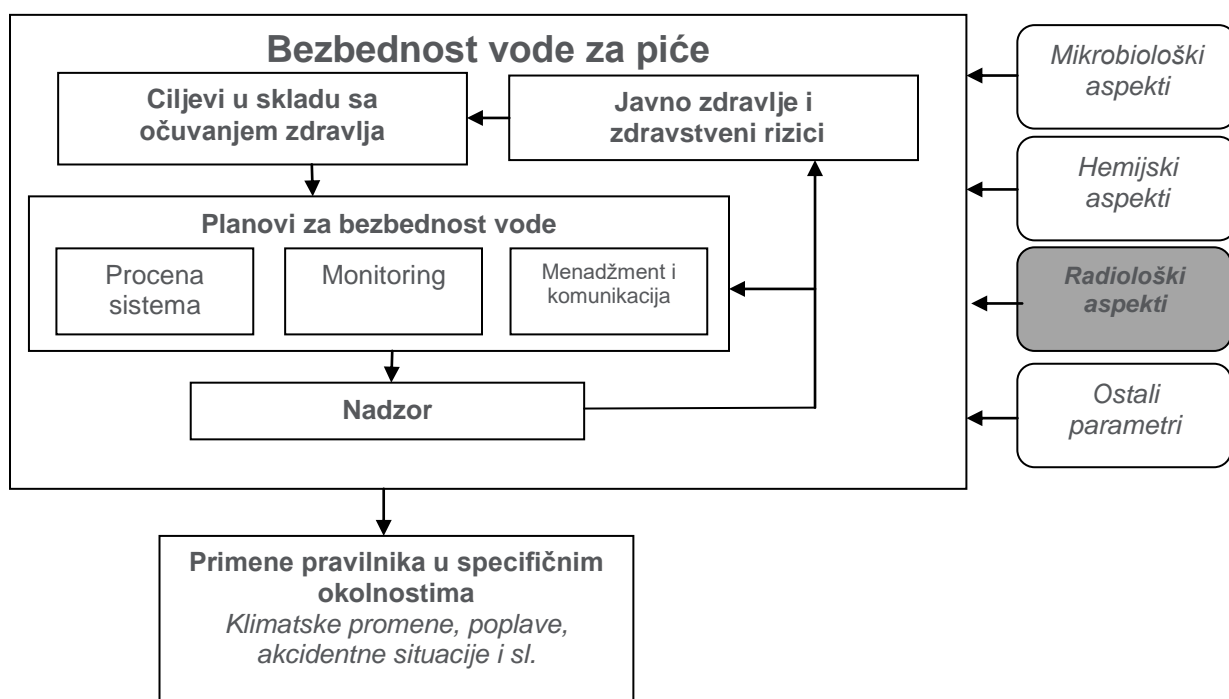
Ostali dugoživeći radionuklidi koji doprinose radijacionom riziku usled ingestije vode su radioizotopi ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po . Svi ovi izotopi su alfa emiteri, dok njihovi kratkoživeći potomci mogu da emituju i beta i gama zračenje. Alfa i beta čestice imaju kratak domet i nisu u stanju da prodru duboko u tkivo. Zbog toga radijacioni rizik nastaje samo usled ingestije vode koja sadrži povećan sadržaj ovih radionuklida. Ukoliko voda za piće sadrži ^{238}U , 66% unesenog uranijuma će se veoma brzo eliminisati putem urina, dok će se preostalih 34% raspodeliti u bubrezima (12–25%), kostima (10–15%) i mekom tkivu (Wrenn et al, 1985). Radijum unesen u organizam zadržava se uglavnom u kostima (Wrenn et al., 1985).

U slučaju nuklearnog akcidenta i nekontrolisanog otpuštanja radionuklida iz nuklearnih elektrana u životnu sredinu, neophodno je sprovesti brzu kontrolu nivoa radioaktivnosti u okolnim vodama, vazduhu i zemljištu. Antropogeni radioizotopi su u životnu sredinu dospeli i nakon testiranja nuklearnog oružja. Među antropogenim radionuklidima izdvajaju se radioizotop ^{90}Sr , koji se smatra najopasnijim i najštetnijim u životnoj sredini s obzirom na relativno dugo vreme poluraspada, kao i tricijum ^3H ; oni doprinose ukupnoj dozi zračenja koju primi stanovništvo usled ingestije vode sa povećanim sadržajem ovih radionuklida. Značajne količine radionuklida mogu dospeti u atmosferu i kao posledica primene izvora i generatora zračenja u medicinskoj, industrijskoj, naučnoistraživačkoj i drugim oblastima.

U svetu je urađeno nekoliko epidemioloških studija koje se bave pitanjem mogućih zdravstvenih efekata nakon konzumiranja prirodnih radionuklida kroz vode za piće (Kurtio et al., 2002, 2006; Mao et al. 1995; Selden et al. 2009).

Veoma važan deo ekoloških studija je određivanje kvaliteta vode za piće, što podrazumeva merenje ukupne alfa i beta aktivnosti, kao i utvrđivanje sadržaja tricijuma, radona i stroncijuma u uzorcima vode iz vodovoda, bunara, arteških izvorišta i javnih česmi. Određivanje koncentracije aktivnosti radioizotopa u vodi za piće neophodno je zbog procene efektivne doze koju stanovništvo primi usled ingestije i/ili inhalacije ovih radionuklida.

Plan za ispitivanje bezbednosti vode za piće prikazan je na Slici 1.1.



Slika 1.1. Plan za ispitivanje bezbednosti vode za piće.

1.1. Monitoring vode za piće

Kroz monitoring je moguće pratiti nivo radioaktivnosti u životnoj sredini, koja je posledica globalnog i lokalnog zagađenja nastalog upotrebom izvora jonizujućeg zračenja, kao i prisustva prirodne radioaktivnosti i povećane prirodne radioaktivnosti nastale u tehničko-tehnološkim procesima. Monitoring vode sprovodi se u cilju merenja sadržaja prirodnih radionuklida - radijumovih izotopa ^{226}Ra i ^{228}Ra , ^{222}Rn i njegovih kratkoživećih potomaka, ^{210}Pb , ^{210}Po , ^{40}K i uranijumovih izotopa (torijum nije rastvorljiv u vodi), kao i detekcije antropogenih radionuklida, dominantno ^{90}Sr , radi procene doza i eventualnih rizika po zdravlje stanovništva.

Tehnike niskofonske tečne scintilacione spektroskopije imaju posebnu prednost u simultanom merenju alfa i beta emitera sa efikasnošću blizu 100%. Problemi koji se javljaju pri uzorkovanju i pripremi uzoraka voda su sledeći: uzorci su dvofazni (voda sadrži nerastvorljivi materijal), nepredvidivo ponašanje supstanci prisutnih u vrlo malim koncentracijama, variranje hemijskog sastava prirodnih voda. Kako su količine prisutnih radioaktivnih elemenata reda veličine μg , veće količine njihovih jona možda se neće isto ponašati, ili će se izgubiti adsorpcijom na površini suspendovanih čestica ili na površini kontejnera za uzorkovanje.

Radionuklidi niskih aktivnosti ponekad se ponašaju kao koloidi. Da bi se redukovala verovatnoća gubitka radionuklida na zidovima suda, uzorcima se obično dodaje kiselina, a pošto su većina voda u životnoj sredini neutralne, adekvatno je dodavanje azotne kiseline do 0.1-0.5 N. Na tom stepenu kiselosti obično se rastvaraju teško rastvorive soli radionuklida, npr. karbonati, koji na taj način prelaze u rastvor, jer su sad u jonskom obliku, čime su dostupniji za dalji rad, a svojim prisustvom povećavaju aktivnost rastvora. Najsigurnija procedura tretmana uzoraka je prethodno filtriranje vode kroz membranu filter papira (ukoliko je suspendovane i rastvorene frakcije potrebno odvojiti) i dodavanje kiseline na terenu, odmah po uzorkovanju, tako da se voda zakiseli pre kontakta sa zidovima suda.

Formiranje određenog tipa mineralnih voda odvija se kroz kompleksne geohemijske procese, pri čemu je krajnji sastav voda na izvoru posledica interakcija između vode i okolnih stena i zemljišta. Tranzit hemijskih elemenata sa stena u vodu zavisi od dužine trajanja interakcija, tako da je u kompleksnim hidrogeološkim strukturama u sklopu istih stena moguće uzorkovati vode različitog sastava. Mineralne vode koje potiču iz dubokih akvifera obično sadrže veće koncentracije prirodnih radionuklida koji se generišu u okolnom stenovitom tlu. Takođe, veštački radionuklidi oslobođeni u velikoj koncentraciji u atmosferi tokom nuklearnih proba ili akcidentnih situacija padavinama mogu dospeti do hidrosfere i zemljišta i podići nivo prirodne radioaktivnosti. Prilikom analize voda, poželjno je pored izmerene koncentracije ukupne alfa i beta aktivnosti (ili koncentracije pojedinih radionuklida), izvršiti i merenje njihovih pH vrednosti, električne provodljivosti, koncentracije ukupnih rastvorenih čvrstih materija, i utvrditi njihov hemijski sastav.

Skrining analize ukupne α i β aktivnosti veoma su zastupljene u okviru monitoringa radioaktivnosti u životnoj sredini, kontrole i karakterizacije niskoaktivnih otpadnih voda, u sklopu raznih interdisciplinarnih naučnih istraživanja, kao i za procenu kontaminacije životne sredine nakon nuklearnih akcidenata i slučajnog otpuštanja radioaktivnih materija. Izvori pijaćih voda se podvrgavaju ispitivanju ukupne α i β aktivnosti kako bi se izvršila brza radiološka karakterizacija voda i donela odluka da li su u ispitivanom uzorku vode potrebne dalje analize pojedinačnih radionuklida. Merenja mogu dati manju ukupnu alfa aktivnost od realne, zbog isparavanja radona i njegovih kratkoživećih potomaka, kao i polonijuma.

Utvrđivanje nivoa tricijuma u hidrosferi nezaobilazno je pri sprovođenju hidroloških istraživanja, dinamike hidrološkog ciklusa, ispitivanja transfera polutanata, nezaobilazan je u sprovođenju rutinskog monitoringa nuklearne industrije i merenja nakon nuklearnih akcidenata, kao i u dozimetriji i procenama zdravstvenih rizika. Ukoliko se meri nivo prirodno generisanog tricijuma koji je dosta nizak, potrebno je uzorke prečistiti destilacijom i elektrolitički obogatiti, neutralisati dodavanjem PbCl_2 ili CO_2 , i ponovo destilovati, kako bi se mogli meriti u niskofonskom tečnom scintilacionom brojaču.

Ispitivanje sadržaja ^{90}Sr u vodama, koji se smatra najopasnijim i najštetnijim u životnoj sredini s obzirom na relativno dugo vreme poluraspada, vrši se detekcijom Čerenkovljevog zračenja na tečnom scintilacionom detektoru. Metoda merenja je brza, tačna i precizna. Sadržaj ^{90}Sr određuje se iz male zapremine uzorka bez ikakvog prethodnog hemijskog tretmana, što je naročito važno u slučaju radijacionog akcidenta.

Veoma je važno odrediti osnovni nivo sadržaja radionuklida u različitim delovima životne sredine, pre nego što dođe do radioaktivne kontaminacije (LaBreckue et al., 2010). Pomoću monitoringa prirodne radioaktivnosti u površinskim vodama utvrđuju se referentni nivoi i bolja pripremljenost za moguće nuklearne akcidente. Nuklearni akcidenti (nesreće u Černobilu i Fukušimi) dešavaju se neočekivano i pri njima dolazi do ispuštanja velike količine radionuklida u životnu sredinu (vazduh, zemljište i voda). Osim nuklearnih, postoje i drugi izvori zagađenja površinskih voda kao što su naftna industrija, rudarske aktivnosti i pojačane navigacione aktivnosti. Određivanje sadržaja prirodnih i antropogenih radionuklida neophodno je za praćenje stanja životne sredine, nuklearnu zaštitu i nuklearne forenzičke studije.

Pomoću nuklearnih analitičkih tehnika ispitivanjem različitih izotopa (^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , i drugih) moguće je pratiti hidrološki ciklus vode i odrediti starost podzemnih voda (Nikolov et al., 2019).

Veštački proizveden ^{137}Cs emitovan je u životnu sredinu uglavnom usled akcidenata na nuklearnim postrojenjima. Povećana koncentracija aktivnosti ovog radioizotopa u površinskim vodama i sedimentu može biti indikator neke nuklearne nesreće.

Radioaktivni izotop ugljenika, ^{14}C , veoma je važan za hidrogeološke studije, a poreklo mu može biti prirodno (od kosmičkog zračenja) i veštačko (u nuklearnim postrojenjima). Kao rezultat testiranja nuklearnog oružja i nuklearnih akcidenata (Černobil, Fukušima), veštački proizvedeni radioizotopi ^{137}Cs i ^{14}C deponovani su u rekama i akumulirani u rečnim sedimentima. Merenjem koncentracije aktivnosti ova dva izotopa može se izvršiti datiranje nuklearnih akcidenata, a takođe i odrediti neke karakteristike površinskih voda (npr. brzina sedimentacije) (Horvatinčić et al., 2014).

Hidrosfera igra važnu ulogu u prenosu radioaktivne kontaminacije od mesta ispuštanja u životnu sredinu i dalje do čoveka. Sistemi reka su najveći pokretni delovi hidrosfere, i stoga doprinose dinamičnoj distribuciji radioaktivne kontaminacije pri nuklearnim akcidentima.

Od antropogenih radionuklida koji nastaju kao proizvodi nuklearne fisije, od najvećeg značaja su ^{90}Sr i ^{137}Cs , jer učestvuju u mineralnom metabolizmu živih organizama, kao i izotopi plutonijuma. Ovi radionuklidi lako se uključuju u geološko i biološko kruženje materije u prirodi. Kontaminacija se može proširiti na velike udaljenosti putem vazdušnih struja, a rastvorene forme mogu dospeti u vodotokove kontaminirajući površinske i podzemne vode. Koncentracija aktivnosti ovih radioizotopa u tekućim vodama postepeno se smanjuje, dok u stajaćim vodama, kao i na mestima akumulacije erozivnog materijala dolazi do porasta njihove koncentracije. Kao rezultat ovoga dolazi do formiranja zona sekundarne površinske kontaminacije vode. To je posebno opasno ukoliko se ove vode koriste za vodosnabdevanje stanovništva.

Izvori pijaće vode uključuju podzemne vode, kišnicu i različite vrste površinskih voda, kao što su reke, jezera, potoci, kanali za navodnjavanje. Procenat pijaće vode koja se dobija iz površinskih voda različit je u različitim regionima, ali globalno gledano, udeo površinskih voda u vodosnabdevanju pijaćom vodom je oko 50%. Konkretno u Srbiji se pijaća voda dobija 20% iz površinskih voda i 80% iz podzemnih voda. Većina svetske populacije je direktno zavisna od raspoloživih vodenih resursa i načina vodosnabdevanja. Svi prirodni ili antropogeni procesi koji utiču na kvalitet vode imaju direktan uticaj na ljudske živote. Pomoću radioaktivnih markera moguće je proučavanje zagađenja vode, erozija, sedimentacije, kao i gubitka skladišnog kapaciteta rezervoara za vodu, čime se smanjuje riblji fond, što može da izazove veliku štetu i negativno utiče na dobrobit lokalnog stanovništva (IAEA, 2015). Radionuklidi koji se najčešće koriste kao markeri ekoloških procesa prikazani su u Tabeli 1.1.

Tabela 1.1. Radionuklidi koji se najčešće koriste kao marker ekoloških procesa (IAEA, 2015).

Marker	Period poluraspada	Način radioaktivnog raspada
Tricijum (HTO)	12,33 god	β -emiter, $E_{max}= 18,6$ keV
^{82}Br	35,3 h	γ -emiter
^{99m}Tc	6,0 h	γ -emiter, 141 keV (89%)
^{198}Au	2,69 dan	γ -emiter, 412 keV (96%)

Podzemne vode na teritoriji Republike Srbije u najvećem procentu predstavljaju osnovni resurs vodosnabdevanja, a na području Autonomne Pokrajine Vojvodine snabdevanje stanovnika vodom isključivo je orijentisano na podzemne vode.

1.2. Karakteristike metoda za ispitivanje radionuklida u vodi

Metode koje se koriste za ispitivanje radionuklida u uzorcima vode obavezno moraju da omogućе merenje koncentracija aktivnosti sa limitom detekcije specificiranim u Tabeli 1.2 (2013/51/EURATOM).

Tabela 1.2. Granice detekcije za metode koje se koriste za ispitivanje sadržaja radioizotopa u vodi (2013/51/EURATOM).

Parametar ili radioizotop	Granica detekcije [Bq l ⁻¹]
tricijum	10
radon	10
ukupna alfa aktivnost	0,04
ukupna beta aktivnost	0,4
^{238}U	0,02
^{234}U	0,02
^{226}Ra	0,04
^{228}Ra	0,02
^{210}Pb	0,02
^{210}Po	0,01
^{14}C	20
^{90}Sr	0,4
$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$	0,04
^{241}Am	0,06
^{60}Co	0,5
^{134}Cs	0,5
^{137}Cs	0,5
^{131}I	0,5

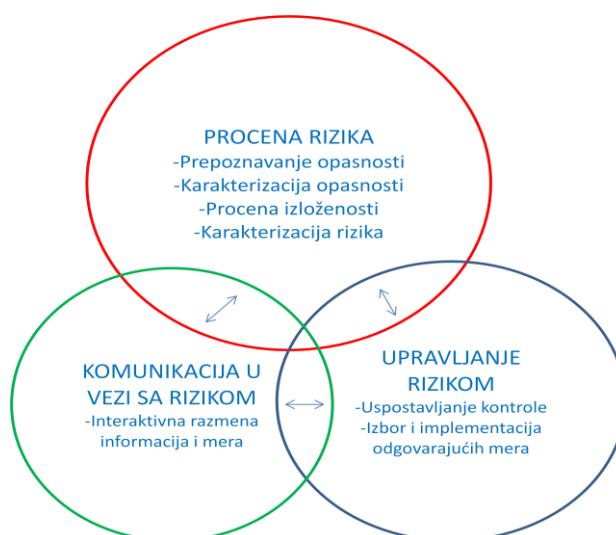
Najčešće korišćene nuklearne analitičke tehnike za ispitivanje sadržaja radioizotopa u vodi prikazane su u Tabeli 1.3 (EPA, 2000).

Tabela 1.3. Najčešće korišćene nuklearne analitičke tehnike za ispitivanje sadržaja radioizotopa u vodi (EPA, 2000).

Parametar ili radioizotop	Procedura
ukupna alfa aktivnost	Tečni scintilacioni spektrometar, Gas-proporcionalni brojač
ukupna beta aktivnost	Tečni scintilacioni spektrometar, Gas-proporcionalni brojač
^{137}Cs , ^{60}Co , ^{226}Ra (^{214}Bi), ^{232}Th (^{228}Ac), 234 , 235 , ^{238}U , ^{40}K	Poluprovodnički HPGe spektrometar, NaI(Tl) scintilacioni spektrometar
234 , 235 , ^{238}U ; 238 , 239 , ^{240}Pu ; 227 , 228 , 230 , ^{232}Th ; drugi alfa emiteri	Alfa spektroskopija
^3H	Tečni scintilacioni spektrometar
^{90}Sr	Tečni scintilacioni spektrometar, Gas-proporcionalni brojač

1.3. Zdravstvena bezbednost vode za piće

Najefekasniji način obezbeđivanja zdravstvene bezbednosti vode za piće definisan je kroz analizu rizika (Slika 1.2), koja obezbeđuje sveobuhvatni pristup problemu angažovanjem svih učesnika (od proizvođača, preko naučnika, političara i donosioca odluke, do potrošača). Analiza rizika sastoji se od tri osnovna međusobno tesno povezana dela: procena rizika, komunikacija u vezi sa rizikom i upravljanje rizikom (Benford, 2011).



Slika 1.2. Šematski prikaz analize rizika.

Procena rizika je naučno zasnovana evaluacija potencijalnih negativnih uticaja na zdravlje ljudi, nastalih kao posledica izloženosti opasnostima (WHO, 2017). Procena rizika može se definisati (Benford, 2011) kao identifikacija i kvantifikacija rizika nastalog zbog specifične

upotrebe agensa ili pojavljivanja hemijskih, fizičkih ili mikrobioloških uzročnika koji mogu prouzrokovati štetne posledice po zdravlje pojedinca ili populacije, uzimajući u obzir sve moguće načine izloženosti utvrđenim uzročnicima.

Procena rizika se sastoji od četiri koraka:

- I. identifikacija opasnosti (mikrobiološke, fizičke i hemijske);
- II. karakterizacija opasnosti (kvalitativna i/ili kvantitativna analiza nepoželjnih uticaja na zdravlje ljudi ili na životnu sredinu, u zavisnosti od vrste i koncentracije identifikovanih opasnosti; za hemijske opasnosti preporučuje se procena zavisnosti doze i odgovora, dok se ista za mikrobiološke i fizičke opasnosti može uraditi samo ako postoje dostupni podaci kada se karakterizacija svodi na opis opasnosti, opis interakcije sa okolinom, dinamike infekcije, intoksikacije i/ili povređivanja i karakteristika domaćina);
- III. procena izloženosti (kvalitativna i/ili kvantitativna procena uticaja na zdravlje nakon pretpostavljenog unosa identifikovane mikrobiološke, fizičke i hemijske opasnosti);
- IV. Karakterizacija rizika (integrisani pristup analize identifikovanih opasnosti, njihovih karakteristika i izloženosti populacije u cilju definisanja potencijalnih negativnih uticaja na zdravlje ljudi; može biti kvalitativna, kvantitativna i semikvantitativna).

Semikvantitativna karakterizacija rizika je najčešće primenjivana analiza za procenu rizika po zdravlje ljudi zbog svoje razumljivosti i lake izvodljivosti, iako je manje pouzdana od kvantitativne (WHO, 2017). Ona uzima u obzir procenjenu verovatnoću (skoro sigurno, verovatno, moguće verovatno, neočekivano i retko) i mogući uticaj (bez značaja, minimalan, umeren, značajan i katastrofalan) utvrđenih opasnosti na zdravlje ljudi i/ili životnu sredinu. Rizik se nakon semikvantitativne procene karakteriše kao mali, srednji, velik i veoma velik (WHO, 2017). Semikvantitativna karakterizacija rizika može se odrediti i na osnovu manjeg broja procenjenih verovatnoća i mogućih uticaja, kada je matriks definisan modelom 3x3, a rizik okarakterisan kao mali, srednji ili visok (SRPS EN 15975-2).

Kvantitativna karakterizacija rizika utvrđenih opasnosti po zdravlje ljudi je jedna od najpouzdanijih metoda prema USEPA metodologiji (EPA, 1988) pri čemu se procenjuje koliki je individualni rizik za nastanak karcinoma kod ljudi ili individualni rizik oboljevanja ljudi pri hroničnom, subhroničnom i akutnom izlaganju opasnosti za različite puteve unosa (ingestija, dermalna apsorpcija, inhalatorni unos). Pod hroničnim izlaganjem podrazumeva se izlaganje koje traje sedam godina ili doživotno, pod subhroničnim izlaganje u trajanju od dve nedelje do sedam godina, i pod akutnim izlaganje koje je trenutno, dnevno, ili najduže do dve nedelje.

Uslov za karakterizaciju rizika je prepoznati opasnosti, proceniti ih i utvrditi izloženost populacije. Prepoznavanje i procena opasnosti obavlja se prikupljanjem i analizom podataka, uzimajući u obzir kontrolu kvaliteta istih (WHO, 2017; IARC, 2012). Izloženost čoveka prepoznatim opasnostima utvrđuje se posebno za oralni, dermalni i inhalatorni unos, kao i za zbir svih unosa. Izloženost se utvrđuje na osnovu prosečne koncentracije utvrđene opasnosti, kontaktnog vremena izloženosti, vremenske dužine i učestalosti izloženosti, prosečnog vremena izloženosti, površine izloženog dela kože, faktora kožne propustljivosti, zapremine udahnutog vazduha i telesne mase. Ako na nacionalnom nivou ne postoje vrednosti pokazatelja za procenu izloženosti, primenjuju se internacionalno prepoznati i priznati podaci. Na osnovu utvrđene izloženosti i definisanja hroničnog, subhroničnog ili akutnog dnevnog unosa ispitivane opasnosti, rizik se procenjuje prostim množenjem iste sa faktorom otklona ("slope factor"), karakterističnim za ispitivanu opasnost. Ovakav način kvantifikacije rizika je moguć samo ako je utvrđeni rizik mali,

odnosno reda veličine ispod E-02 (0,01). Ukoliko je veći od 0,01, mora se uraditi dodatna procena, odnosno obaviti eksponencijalna analiza dobijenog rezultata (EPA, 2010).

Rizik se kvantitativno procenjuje za sve ispitivane načine unosa, a prostim zbirom svih proračuna utvrđuje se ukupan rizik. Ukupan rizik je rizik za ispoljavanje kancerogenih efekata ispitivanih opasnosti. Rizik se predstavlja, odnosno tumači kao procena verovatnoće nastanka karcinoma kod individue sa šansom od 1 na 10.000 (E-04), 1 na 100.000 (E-05), 1 na 1.000.000 (E-06), 1 na 10.000.000 (E-07) i sl. Kvantitativna procena rizika za nastanak karcinoma daje odgovor na pitanje kolika je verovatnoća da se kod individue razvije karcinom zbog izloženosti opasnostima iz životne ili radne sredine. Ukoliko su vrednosti ukupnog rizika u rasponu od E-04 do E-07, govori se o prihvatljivom riziku (EPA, 2010; NRC, 2001).

Procena rizika izloženosti čoveka radionuklidima iz životne sredine je istovetna proceni rizika izloženosti hemijskim opasnostima (IARC, 2012; NRC, 2001; EPA, 2014). Prvo, mnogi radionuklidi se u prirodi ponašaju kao metali u tragovima, a drugo vrsta podataka neophodna za procenu rizika mogućeg uticaja radionuklida na zdravlje izložene populacije istovetna je podacima za utvrđivanje rizika pri izloženosti hemijskim opasnostima. Na primer, demografski podaci, podaci o uslovima životne sredine, opis staništa i kvaliteta zemljišta, metode prikupljanja, obrade i evaluacije podataka neophodnih za utvrđivanje izloženosti populacije, identifikaciju puta izloženosti i potencijalnih receptora, procenu maksimalne i prosečne izloženosti, modelovanje mogućih ishoda izloženosti i uticaja na zdravlje populacije – istovetni su, bez obzira na to da li se govori o hemijskim opasnostima ili radionuklidima (IARC, 2012; NRC, 2001; EPA, 2014). Ingestija i inhalacija smatraju se značajnim putevima unosa radionuklida, kao i za hemijske opasnosti. U odnosu na hemijske opasnosti, izdvaja se izloženost spoljašnjoj penetrantnoj radijaciji (gama ili X zraci sa površine zemljišta). Dermalna apsorpcija ne smatra se značajnim putem unosa radionuklida u ljudski organizam, te se uglavnom i ne razmatra. Osnovna razlika procene rizika izloženosti čoveka radionuklidima iz životne sredine u odnosu na hemijske opasnosti je karakterizacija radionukleidne kontaminacije, korišćenje drugih mernih jedinica, termini i koncept izloženosti, terenska i laboratorijska ispitivanja, detekcioni limiti i toksikološki kriterijumi. Rezultati radioloških analiza koji nisu specifični, odnosno koji se iskazuju kao ukupna alfa i ukupna beta aktivnost, imaju ograničenu upotrebu za kvantitativnu procenu rizika. Mogu imati značaj samo za otkrivanje i prepoznavanje problema, odnosno “screening”, ali ne i za procenu rizika.

Pored utvrđivanja ukupnog rizika za ispoljavanje kancerogenih efekata ispitivanih opasnosti, može se odrediti i ukupan indeks opasnosti koji predstavlja procenu verovatnoće oboljevanja individue zbog izloženosti opasnostima iz životne ili radne sredine, odnosno ukupan rizik za ispoljavanje nekarcinogenih efekata ispitivanih opasnosti (EPA, 2010). Ukupan indeks opasnosti procenjuje nekarcinogene efekte (neurološki, kardiovaskularni, digestivni, urinarni i drugi) (Fordham, 2018), odnosno ukupan indeks opasnosti poredi izloženost kontaminantima na mestu dejstva i standardnu izloženost istima koja neće usloviti nastanak oboljenja (Fordham, 2018). Uzimajući u obzir da su radionuklidi radijum i torijum prepoznati kao karcinogeni I grupe, odnosno da predstavljaju dokazane karcinogene za čoveka (IARC, 2001; IARC, 2012), ukupan indeks opasnosti za radijum i torijum se ne određuje.

Upravljanje rizikom se definiše kao proces uspostavljanja novih politika upravljanja kao posledica rezultata procene rizika (WHO, 2017). Upravljanje rizikom može prema potrebi zahtevati i donošenje i implementaciju novih propisa i odgovarajućih kontrolnih mera. Svaki postupak upravljanja rizikom treba da bude zasnovan na multisektorskoj saradnji koja jedina može obezbediti otklanjanje opasnosti i smanjenje posledica po društvo i životnu sredinu. Upravljanje rizikom zavisi

od socijalnih i ekonomskih uslova u društvu, zbog čega naučnici i stručnjaci koji se bave procenom rizika moraju voditi računa o mogućnostima primene predloženih mera i njihovog uticaja na socijalni i ekonomski status zajednice. Upravljanje rizikom može se definisati u strategijama, iz njih proisteklih akcionih planova ili u nacionalnim propisima, gde se preporučuje definisanje kratkoročnih, srednjoročnih i dugoročnih planova radi obezbeđivanja tehničkih, ljudskih i finansijskih kapaciteta neophodnih za ostvarenje istih.

Za upravljanje rizikom veoma je važna razmena informacija između zainteresovanih strana (Fewtrell, Batram, 2001). Sadržaj komunikacija se odnosi na informacije o vrsti potencijalnog rizika po zdravlje ljudi, njegovoj veličini i značaju za zdravlje ljudi i odlukama, akcijama ili politikama koje imaju za cilj da upravljaju ili kontrolišu rizik i njegov uticaj na zdravlje ljudi i životnu sredinu. Osnovni cilj svake komunikacije u vezi sa rizikom je pružanje informacija o načinu zaštite zdravlja stanovništva. Prema izveštaju Direktorata za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u vodi za piće kontrolisana tokom monitoring programa 2018. godine na teritoriji sedam gradova Republike Srbije (Beograd, Niš, Subotica, Kragujevac, Čačak, Kraljevo, Leskovac) kretala se u rasponu od 0,018 do 0,078 Bq l⁻¹ za ukupnu alfa aktivnost, dok su sve vrednosti ukupne beta aktivnosti bile ispod granica detekcije (<0,3 Bq l⁻¹). U 2018. aktivnosti tricijuma i stroncijuma bile su daleko ispod izvedenih koncentracija, prirodni radionuklidi (²²⁶Ra and ²³²Th) su utvrđeni u veoma malim koncentracijama, dok je antropogeno stvoren radionuklid ¹³⁷Cs bio iznad limita detekcije u dva uzorka vode za piće. Rezultati prethodnih godina, prikupljeni kroz program nacionalnog monitoringa, takođe pokazuju da ukupna alfa i ukupna beta aktivnost vode za piće nije prekoračivala propisane vrednosti od 0,1 Bq l⁻¹ za ukupnu alfa i 1,0 Bq l⁻¹ za ukupnu beta aktivnost u 2017. godini, odnosno 0,5 Bq l⁻¹ za ukupnu alfa i 1,0 Bq l⁻¹ za ukupnu beta aktivnost u periodu 2010–2016. Utvrđivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti sa određivanjem radionuklida u skladu sa rezultatima ne obavlja se samo kroz nacionalni monitoring, već i za potrebe pojedinačnih istraživanja, ciljanih ispitivanja, definisanja novih izvora vode za piće i sl. Međutim, procena rizika izloženosti stanovništva utvrđenim radionuklidima iz vode za piće do sada nije obavljena. Uzimajući u obzir da u Republici Srbiji još nije razvijen sistem prikupljanja i obrade podataka u svrhu procene rizika stanovništva, uslovljenim opasnostima iz životne sredine, nameće se potreba definisanja metodologije i modela za izradu budućih strategija, planova i procedura u oblasti javnog zdravlja, a sve u cilju zaštite zdravlja ljudi.

1.4. Procena zdravstvenog rizika

Semikvantitativna procena rizika ukrštanjem procenjene verovatnoće (skoro sigurno, verovatno, moguće verovatno, neočekivano i retko) i mogućeg uticaja (bez značaja, minimalan, umeren, značajan i katastrofalan) utvrđenih opasnosti karakteriše rizik kao mali, srednji, velik i veoma velik (Tabele 1.4 i 1.5.).

Tabela 1.4. Elementi za semikvantitativnu procenu rizika.

Verovatnoća/ Uticao (sa ocenom)	Bez značaja (bez uticaja), ocena 1	Minimalan (Ne postoji usaglašenost sa propisanim vrednostima), ocena 2	Umeren (Senzorne izmene), ocena 3	Značajan (Potencijalni uticao) ocena 4	Katastrofalan (Uticao na javno zdravlje stanovništva) ocena 5
Skoro sigurno (1/dan), ocena 5	5	10	15	20	25
Verovatno (1/nedeljno), ocena 4	4	8	12	16	20
Moguće verovatno (1/mesečno), ocena 3	3	6	9	12	15
Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2	4	6	8	10
Retko (1/5 godina), ocena 1	1	2	3	4	5

Tabela 1.5. Ocena rizika na osnovu semikvantitativne analize.

Mali <6	Srednji 6-9	Velik 10-15	Veoma velik >15
Bez uticaja	Rizik upotrebe alternativnih izvora vode za piće	Uticao na morbiditet osetljive populacije	Uticao na mortalitet populacije

Kvantitativna procena kancerogenosti rizika omogućava i procenu u odnosu na poreklo opasnosti (mikrobiološka, fizička i hemijska) primenom različite preporučene metodologije (WHO, 2017; EPA, 1988), kao i određivanje ukupnog rizika za nastanak karcinoma na osnovu izloženosti hemijskim ili fizičkim opasnostima.

Određivanje ukupnog rizika za nastanak karcinoma na osnovu izloženosti specifičnim radionuklidima u vodi za piće obavljeno je u skladu sa metodologijom USEPA (EPA, 1988). Izračunat je hroničan dnevni unos (*CDI*) i ukupan rizik za nastanak karcinoma za odraslu populaciju, uzimajući u obzir ingestiju maksimalnih vrednosti utvrđenih specifičnih radionuklida (Jednačina 1.1 i 1.2). U odsustvu nacionalnih podataka neophodnih za određivanje *CDI* i ukupnog rizika za nastanak karcinoma, korišćeni su parametri koji se koriste u svetu – unos ingestijom, frekvencija izloženosti, dužina izloženosti, telesna masa i prosečno vreme (Jednačina 1.1).

$$CDI = \frac{CW \cdot IR \cdot EF \cdot ED}{BW \cdot AT} \quad (1.1)$$

$$Rizik = CDI \times SF; \text{ Ukupan rizik} = \sum Rizik \quad (1.2)$$

Gde su: *CDI* – hroničan dnevni unos; *CW* - koncentracija; *IR* - unos ingestijom, 2 l dan⁻¹; *EF* - učestalost izloženosti, 365 događaja god⁻¹; *ED* – dužina izloženosti, 70 godina; *BW* – telesna masa, 70 kg; *AT* – prosečno vreme, 70 godina x 365 dana; *SF* – faktor otklona.

Izvedene koncentracije radionuklida u vodi za piće, IK_v , za stanovništvo izračunavaju se na sledeći način (Sl. glasnik RS 36/2018):

$$IK_v = \frac{GD}{e(g)_{n,ing}} \cdot V_v \quad (1.3)$$

gde su:

GD – granična vrednost efektivne doze za stanovnika pojedinačno. Za izračunavanje izvedenih koncentracija radionuklida u vodi za piće za GD se uzima vrednost od $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$; $e(g)_{n,ing}$ [Sv Bq⁻¹] – primljena efektivna doza pri jediničnom unošenju radionuklida n ingestijom V_v [l] – prosečan godišnji unos vode za piće po stanovniku (730 l), prema podacima Svetske zdravstvene organizacije.

Ako su izmerene vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u vodi za piće iznad vrednosti $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ za ukupnu alfa aktivnost i 1 Bq l^{-1} za ukupnu beta aktivnost vrši se identifikacija i određivanje sadržaja radionuklida. Voda za piće ne može se zabraniti na osnovu izmerenih vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, ukoliko nije određen sadržaj pojedinačnih radionuklida.

U cilju provere saglasnosti sa parametarskim vrednostima datim u Tabeli 1.6, monitoring vode za piće vrši se u skladu sa Pravilnikom o utvrđivanju programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini (Službeni glasnik RS, 100/2010).

Tabela 1.6. Parametarske vrednosti za radon, tricijum i indikativnu dozu za vodu za piće.

Parametar	Parametarska vrednost
radon ¹	100 Bq l ⁻¹
tricijum	100 Bq l ⁻¹
indikativna doza	0,10 mSv

Napomene:

- Koncentracija aktivnosti radona koji ne bi trebalo prekoračiti, a ispod kojeg treba nastaviti sa optimizacijom zaštite, ne ugrožavajući vodosnabdevanje na nacionalnom ili regionalnom nivou.
 - Mere sanacije smatraju se opravdanim po osnovu radiološke zaštite, bez daljeg razmatranja, ako koncentracije radona prelaze 1000 Bq l^{-1} .
- Povišeni nivoi tricijuma mogu ukazati na prisustvo drugih veštačkih radionuklida. Ako koncentracija tricijuma prelazi parametarsku vrednost, treba izvršiti analizu prisustva drugih veštačkih radionuklida.
- Doprinos efektivnoj dozi koji potiče od unosa tricijuma ³H, kalijuma ⁴⁰K, radona ²²²Rn, i torona ²²⁰Rn i radonovih potomaka vodom namenjenom za ljudsku potrošnju nije uračunat u graničnu vrednost efektivne doze od $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$.

1.5. Merenja radi procene usklađenosti sa indikativnom dozom

Procena usklađenosti sa indikativnom dozom vrši se merenjem ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti. Ako su ukupna alfa aktivnost ili ukupna beta aktivnost manje od $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ i $1,0 \text{ Bq l}^{-1}$, pretpostavlja se da je indikativna doza manja od parametarske vrednosti $0,1 \text{ mSv}$ i da nisu potrebna dalja radiološka ispitivanja, osim ako na osnovu drugih izvora informacija ne postoje saznanja o prisustvu radionuklida koji mogu dovesti do vrednosti za indikativnu dozu većih od $0,1 \text{ mSv}$. Ako je ukupna alfa aktivnost veća od $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ ili je ukupna beta aktivnost veća od $1,0 \text{ Bq l}^{-1}$, potrebna

je analiza pojedinačnih radionuklida. Ako su dostupni rezultati ispitivanja pojedinačnih radionuklida u vodi za piće i ako njihove koncentracije prelaze 20% odgovarajuće vrednosti izvedenih koncentracija ili sadržaj tricijuma prelazi parametarsku vrednost iz Tabele 1.6, tada se vrši dodatna analiza sadržaja radionuklida.

1.5.1. Izračunavanje indikativne doze

Indikativna doza se izračunava iz izmerenih vrednosti sadržaja radionuklida i doznih koeficijenata datih u Publikaciji 119 Međunarodne komisije za zaštitu od zračenja (ICRP, 2012) ili novijih vrednosti koje je prihvatila Agencija, i na osnovu prosečnog godišnjeg unošenja vode (730 l za odrasle).

Kada su ispunjeni uslovi iz sledeće jednačine:

$$\sum_{i=1}^n C_i / IK_i \leq 1 \quad (1.4)$$

gde je:

C_i = koncentracija radionuklida,

IK_i = izvedena koncentracija radionuklida i

n = broj detektovanih radionuklida,

smatra se da je rezultujuća doza manja od 0,1 mSv i nisu potrebna druga merenja.

Tabela 1.7. Izvedene koncentracije pojedinačnih radionuklida u vodi za piće.

	Radionuklid	Izvedena koncentracija [Bq l⁻¹]
Prirodni radionuklidi	U-238 ²	3,0
	U-234 ²	2,8
	Ra-226	0,5
	Ra-228	0,2
	Pb-210	0,2
	Po-210	0,1
Veštački radionuklidi	C-14	240
	Sr-90	4,9
	Pu-239/Pu-240	0,6
	Am-241	0,7
	Co-60	40
	Cs-134	7,2
	Cs-137	11
	I-131	6,2

Napomene: 1. Tabela 1.7. sadrži vrednosti za izvedene koncentracije prirodnih ili veštačkih radionuklida koji se najčešće mogu pojaviti, a izračunavaju se na osnovu doze od 0,1 mSv, prosečnog godišnjeg unosa vode od 730 litara i doznog koeficijenta datog u Pravilniku o granicama radioaktivne kontaminacije lica, radne i životne sredine i načinu sprovođenja dekontaminacije. 2. Vrednosti su dobijene samo razmatranjem radioloških svojstava uranijuma, njegova hemijska toksičnost nije uzeta u obzir.

1.6. Izračunavanje efektivne doze

Efektivna doza se određuje na osnovu izmerene vrednosti koncentracije aktivnosti radionuklida C_i , odgovarajućih doznih konverzionih faktora $h(g_i)$ i godišnjeg unosa vode za piće (KM) od 730 litara u toku godine (IAEA, 2014):

$$GD = \sum_i h(g_i) \cdot C_i \cdot KM \quad (1.5)$$

Dozni konverzioni faktori ($h(g_i)$) iznose $2.8 \cdot 10^{-7}$ Sv Bq⁻¹ za ²²⁶Ra i $6.9 \cdot 10^{-7}$ Sv Bq⁻¹ za ²²⁸Ra (WHO, 2018).

1.7. Određivanje rizika za dobijanje karcinoma usled izotopa radijuma u vodi

Rizik za dobijanje karcinoma usled unošenja izotopa radijuma pijenjem vode se određuje na osnovu izraza (EPA, 1999.; Salaheldin et al, 2017):

$$\text{Rizik od karcinoma (CR)} = \sum_i C_i \cdot RC \cdot KM \quad (1.6)$$

Gde je CR rizik od karcinoma koji zavisi od koncentracije aktivnosti odgovarajućeg radioizotopa radijuma u vodi za piće, C_i je koncentracija aktivnosti izotopa radijuma u vodi za piće [Bq l⁻¹], RC je rizik od smrti ($7.17 \cdot 10^{-9}$ Bq⁻¹ za ²²⁶Ra, i $2.0 \cdot 10^{-8}$ Bq⁻¹ za ²²⁸Ra) (EPA, 1999), KM je godišnji unos vode (730 litara). Prihvatljive vrednosti rizika od karcinoma usled ingestije vode za piće su u opsegu od $1 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-6}$ (EPA, 1999).

2. METODE DETEKCIJE RADIONUKLIDA U UZORCIMA VODA TEČNOM SCINTILACIONOM SPEKTROMETRIJOM

U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu pri Katedri za nuklearnu fiziku razvijene su i optimizovane brze skrining LSC (*Liquid Scintillation Counting*) analize voda, koje se primenjuju tokom rutinskog monitoringa pijaćih, površinskih i podzemnih voda. Sve metode su pouzdane i verifikovane, a većina podrazumeva jednostavnu i brzu pripremu uzoraka, te se mogu primeniti u akcidentalnim situacijama kada je potrebno brzo i efikasno analizirati velik broj uzoraka kako bi se utvrdio nivo potencijalne kontaminacije i ukazalo na to da li postoji potreba za dodatnim γ -spektroskopskim analizama ispitivanih uzoraka.

Tečna scintilaciona spektroskopija (LSC) popularna je tehnika detekcije prirodnih i antropogenih radionuklida i njihove kvantitativne analize, posebno u biološkim laboratorijama i uopšte uzevši, naukama koje uključuju zaštitu i unapređenje životne sredine. LSC ne primenjuje se samo u monitoringu niskih prirodnih radioaktivnosti u čovekovom okruženju, već i u kontroli radioaktivnosti u nuklearnoj industriji, zatim u merenjima visokih aktivnosti u istraživanjima, dozimetriji i primeni radioizotopa. Kvantifikacija radioaktivnosti zasnovana je na pojavi fluorescencije u rastvorima organskih jedinjenja prilikom izlaganja nuklearnoj radijaciji, mehanizmom rezonantnog energetskog transfera od pobuđenih molekula rastvarača do rastvorenih molekula. Fluorescentna svetlost, koja je posledica deekscitacije organskih molekula, konvertuje se fotomultiplikatorima (PMT, *PhotoMultiplier Tubes*) u električne impulse. Tečni scintilacioni brojač

sastoji se, u načelu, od scintilatora, fotomultiplikatora i elektronskog uređaja za pojačavanje i obradu impulsa.

Postoji niz prednosti α/β -spektrometrije na tečnim scintilacionim brojačima: 4π geometrija uzoraka, činjenica da nema pojave samoapsorpcije u uzorcima, visoka efikasnost detekcije (blizu 100% za α -čestice i visokoenergetske β -čestice u odnosu na gasne brojače), jednostavna priprema, pogotovo u slučaju analize uzoraka voda (njihovo mešanje sa scintilacionim koktelom), automatizacija merenja velikog broja uzoraka koja uključuje kompjutersku obradu podataka, simultano prikupljanje α/β -spektara sa njihovom diskriminacijom pomoću PSA (Pulse Shape Analysis) kola uz mogućnost određivanja energije radioaktivnog zračenja, nizak nivo pozadinskog zračenja uz veliku osetljivost na detekciju α -čestica, velika brzina, kratko vreme razlaganja itd.

2.1. Tečni scintilacioni brojač Quantulus 1220TM

Većina uzoraka voda je pripremana za merenje na tečnom scintilacionom brojaču Quantulus 1220TM koji je predstavljen na Slici 2.1 (*Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Wallac 1220TM Quantulus*, proizvođač Perkin Elmer, Finska). Ovaj detektor ima najbolju rezoluciju među komercijalnim tečnim scintilacionim analizatorima, koja iznosi 270 keV na energiji 5,5 MeV-a. Pogodan je za detekciju α i β zračenja, Čerenkovljevo zračenje, x -zraka, Augerovih elektrona, luminescencije i γ -zračenja. Quantulus 1220TM ima stabilnu i visoku efikasnost za detekciju α -čestica i niskoenergetskih β -čestica. Karakteriše ga i niska i stabilna vrednost nivoa pozadinskog zračenja (*background*), pa je pogodan za niskofonska merenja i dostizanje niskih granica detekcije veštačkih, kosmičkih i drugih prirodnih radionuklida. Konstruisan je od niskoaktivnih materijala, što omogućava precizna merenja niskih nivoa radioaktivnosti u okolini, merenje prirodnih nivoa ^3H , kao i datiranje izotopom ^{14}C .

Uzorci za merenje se pripremaju u staklenim ili plastičnim bočicama (vialima) maksimalne zapremine od 20 ml. Fleksibilnost u radu sa uzorcima uz slobodu izbora protokola i redosleda merenja je programski kontrolisana i obezbeđena pomoću tri tacne za smeštanje uzoraka prikazane na Slici 2.1. Set uzoraka obično se meri u ciklusima, pri čemu je moguće definisati repeticije merenja određenog uzorka, a na kraju merenja se određuje prosečna vrednost odbroja za svaki uzorak. Moguće je i zadati različito vreme merenja individualno za svaki uzorak. Laboratorijska praksa je pokazala da je merenje pouzdanije ukoliko se, zajedno sa setom nepoznatih uzoraka, mere i kalibracioni i neaktivni uzorci (*blank*). Tako se efikasnost i nivo pozadinskog zračenja mogu proveriti tokom merenja nepoznatih uzoraka, što omogućuje monitoring stabilnosti i uzorka i instrumenta, kao i detekciju eventualnih varijacija pozadinskih efekata.

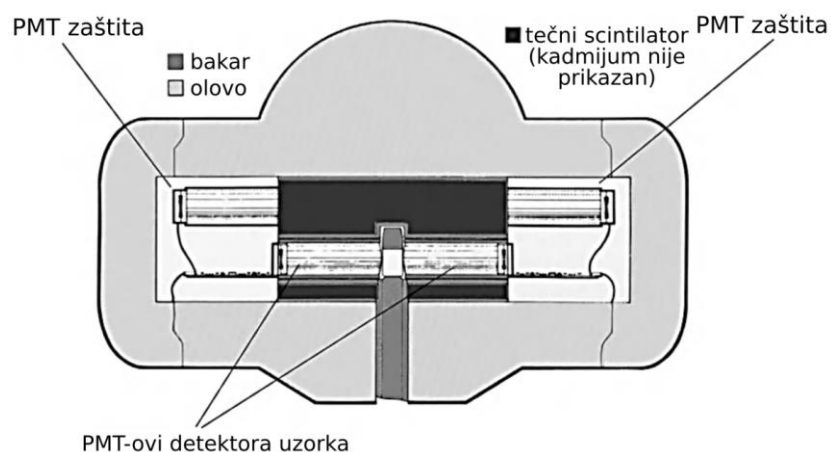


Slika 2.1. Izgled detektora Quantulus 1220TM (slika levo), raspored uzoraka na tacnama unutar detektora (slika u sredini) i pasivna zaštita oko komore za merenje (slika desno) (Schubert et al., 2018).

Quantulus sadrži dva dualno programabilna višekanalna analizatora (*MultiChannel Analyzers*, MCA), jedan služi kao aktivna zaštita, a drugi beleži spektre. Oni su podeljeni na dve polovine (Half 1, Half 2) i omogućuju simultano merenje četiri spektra, svakog sa rezolucijom od 1024 kanala. Logički signal koji dolazi iz koincidentnog kola, elektronike analizatora impulsa, aktivne zaštite ili zaštitnih fotomultiplikatora, može biti selektovan tako da pokrene ili zaustavi A/D konverziju impulsa ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora (konvertovani impuls smešta se u Half 2 MCA). A/D konverzija je logaritamska. Pojačavač impulsa daje seriju linearno pojačanih impulsa raznih amplituda koji se konvertuju iz analognih u digitalne signale. Višekanalni analizator prikazuje podatke kao spektar amplitada impulsa po energetskim kanalima.

Princip niskofonskog brojanja. Niži prag detekcije podrazumeva stabilnost instrumenta tokom dugih vremenskih perioda brojanja, uz maksimalno umanjenje pozadinskih efekata. Niski nivoi pozadinskog zračenja karakteristični za rad Quantulusa uporedivi su sa nivoima koji se postižu na instrumentima u podzemnim laboratorijama. Za ovakav režim, Quantulus poseduje sisteme pasivne i aktivne redukcije nivoa pozadinskog zračenja oko komore sa mernim vialima (Slika 2.2). Uzorak koji se meri smešta se u komoru koja je između dve fotomultiplikatorske cevi (PMT-ova detektora uzorka).

Pasivna olovna zaštita unutar detektora je prikazana na Slici 2.1, dok Slika 2.2 daje njen šematski prikaz. Čini je nekoliko slojeva: (a) masivna asimetrična zaštita težine 630 kg, načinjena od olova sa niskim nivoom radioaktivnosti, koja apsorbuje većinu γ -zračenja iz okoline i meku mionsku komponentu kosmičkog zračenja, i (b) sloj bakra koji atenuira x -zračenje i sloj kadmijuma koji apsorbuje termalne neutrone, koji nastaju interakcijom kosmičkih zraka u olovu. Olovna zaštita je najdeblja na mestu gde je najveći intenzitet kosmičkog zračenja (debljina iznosi oko 20 cm), direktno iznad komore za merenje (što je vidljivo na Slici 2.1). Terestrijalno zračenje sa donje strane komore atenuira zaštita debljine 15 cm, a bočne strane komore zaštićene su slojem 7–11 cm olova od γ -zračenja iz okruženja detektora. Pasivna zaštita ne uklanja tvrdu mionsku komponentu kosmičkog zračenja, kao ni visokoenergetsko γ -zračenje. Prag amplitude signala podešen je ispod nivoa termalnih efekata PMT-a, pri čemu je dozvoljena detekcija najslabijih signala izazvanih spoljašnjim zračenjem u zaštitnom veto detektoru (tj. u detektoru aktivne zaštite).



Slika 2.2. Šema detektorske komore sa aktivnom i pasivnom zaštitom u Quantulus-u 1220™ (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Aktivna zaštita uspostavljena je antikomptonovskom tehnologijom i predstavlja redukciju koincidentnih fonskih događaja, tj. otklanja prirodne fluktuacije koje potiču od pozadinskih efekata. Otklanja signale koji se registruju od uzorka ali su zapravo poreklom od γ -zraka iz okoline, brzih

čestica kosmičkog zračenja koje mogu izazvati i Čerenkovljevo zračenje u staklu PMT-a, kao i 100% miona energija reda GeV-a, čiji fluks varira u skladu sa promenama atmosferskog pritiska i vlažnosti vazduha. Tokom merenja koje traje duži vremenski period nema potrebe za korekcijom atmosferskog pritiska u Quantulusu. Redukcija pozadinskih efekata je nezavisna od stepena prigušenja u uzorku i od dužine impulsa. Aktivna zaštita sadrži asimetrični štiti sa tečnim scintilatorom na bazi mineralnog ulja koji funkcioniše kao veto detektor, jer ga okružuju dve dodatne PMT cevi, kao što je prikazano na Slici 2.2. Aktivna zaštita okružuje PMT cevi koje su oko komore sa uzorkom. Komora sa uzorkom je zatvorena unutar veto detektora aktivne zaštite, a uzorak, kao i detektorov štiti, optički su izolovani jedan od drugog. Dakle, dva fotomultiplikatora oko aktivne zaštite sa scintilatorom služe za detekciju pozadinskih efekata, a dva zasebna PMT-a oko komore sa uzorkom broje koincidentne događaje. Neki događaj detektovan ovim veto detektorom simultano sa detektorom oko uzorka nikako se ne može pripisati događaju u uzorku, te je kao takav odbijen. Drugim rečima, detektor uzorka, odnosno dva PMT-a oko uzorka, rade u antikoincidenciji sa zaštitnim veto detektorom, tj. sa dva fotomultiplikatora oko aktivne zaštite.

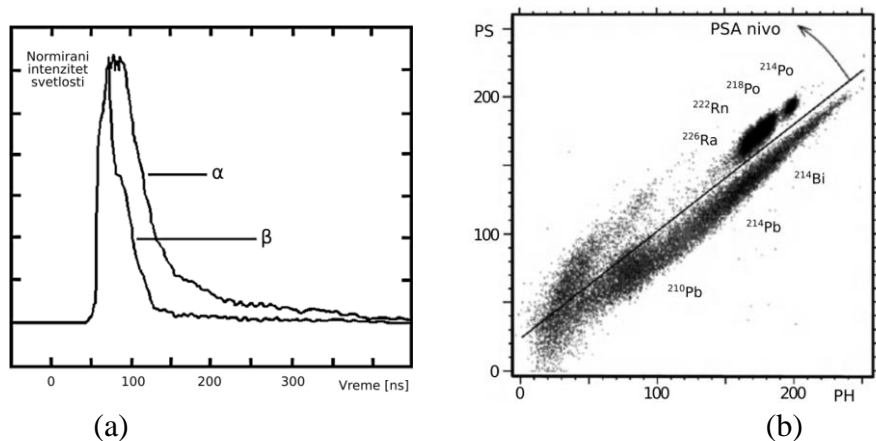
Princip rada aktivne zaštite je sledeći: ukoliko jonizujuće zračenje tokom prolaska kroz detektor stvori ekscitovane atome i molekule, koji u aktivnoj zaštiti izazivaju scintilacije, one se mogu detektovati i u PMT cevima oko uzorka. Impuls u zaštitnom detektoru aktivira logički signal. Ukoliko je signal iz detektora oko uzorka u koincidenciji sa impulsom koji registruju dve PMT cevi oko aktivne zaštite, to se može iskoristiti ili da se spreči A/D konverzija impulsa (analognog u digitalni signal) ili da se izabere polovina memorije višekanalnog analizatora i da se omogući da konvertovani impuls bude smešten u drugom delu (Half 2) MCA, čineći fonski spektar. Monitoring intenziteta pozadinskog zračenja u toku merenja uspostavljen je na dva načina. Prva konfiguracija je da MCA 2 (drugi višekanalni analizator) meri energetski spektar pozadinskog zračenja u zaštiti, pošto je elektronika detektora uzorka ista kao i kod detektora aktivne zaštite, drugi deo (Half 2) ovog analizatora meri impulse iz PMT-a oko uzorka koji su u koincidenciji sa impulsima detektora iz aktivne zaštite, dok se u prvom delu (Half 1) mere svi ostali antikoincidentni impulsi. Druga mogućnost je da se koristi logički signal iz zaštite kao memorijski podeljen signal za prvi dualni višekanalni analizator MCA 1, pri čemu prvi deo MCA 1 (Half 1) sadrži spektar uzorka u antikoincidenciji sa zaštitom – prihvaćene odbroje iz uzorka, a MCA 1 Half 2 sadrži spektar impulsa iz detektora aktivne zaštite koji su u koincidenciji sa zaštitom – odbijene odbroje. Izmereni odbroji neaktivnih uzoraka u alfa prozoru niži su do 2,9 puta, a u beta prozoru i do 4,4 puta ukoliko je antikoincidentni štiti aktivan.

Korisnicima su dostupna dva kola analize impulsa: analizator oblika impulsa (*Pulse Shape Analysis*, PSA) koji vrši separaciju alfa i beta spektara, kao i dodatnu redukciju pozadinskih efekata i njihovo simultano merenje; i komparator amplituda impulsa (*Pulse Amplitude Comparator*, PAC), koji se koristi da se izbegne mešanje elektromagnetnih signala između fotomultiplikatora, što dodatno umanjuje uticaj pozadinskih efekata.

Koincidentno kolo sa zakasnelom koincidencijom (*Delayed Coincidence Circuit*, DCOS) postavljeno je za tricijum i druge niskoenergetske beta emitere, da bi se detektovao interferirajući proizvoljan koincidentni signal, poput hemiluminescencije. Zakasneli koincidentni impuls je usmeren na višekanalni analizator MCA i čuva se kao hemiluminescentni spektar, kojim se zatim vrši korekcija koincidentnog spektra (oduzimanjem ova dva spektra) po svim kanalima.

Funkcija PSA kola. Analizom signala koji se dobijaju na tečnom scintilacionom brojaču zaključeno je da je odložena komponenta ("rep" signala) zapravo funkcija broja singletnih i tripletnih ekscitovanih stanja π -elektrona koji se generišu prolaskom jonizujućeg zračenja kroz

scintilacioni koktel, pri čemu alfa čestice (tj. teške naelektrisane čestice) produkuju više tripletnih stanja od lakih beta čestica. Emitovane alfa čestice poseduju energiju oko 5 MeV ili više, što omogućuje nastanak tiplotnih stanja u molekulima scintilatora-rastvarača, koja se zatim deekscituju do osnovnog stanja sporije od singletnih stanja produkovanih β -česticama. Samim tim, merenje vremena trajanja ili dužine impulsa obezbeđuje identifikaciju čestice koja je izazvala taj impuls, i predstavlja osnovu mogućnosti za simultanim snimanjem čistih alfa i beta spektara nekog uzorka.

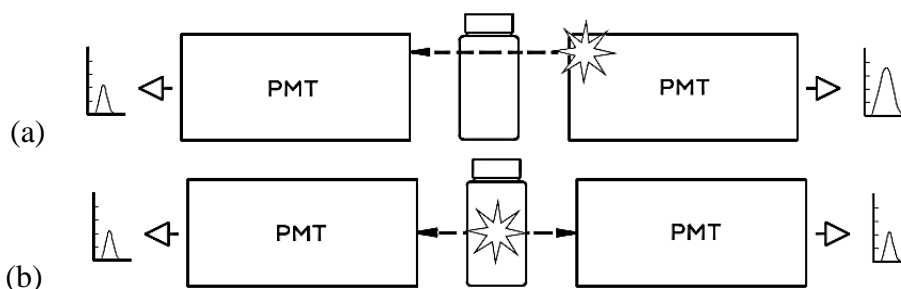


Slika 2.3. (a) Oblici normiranih impulsa za α - i β -događaje u opštem slučaju, (b) Razdvajanje α - i β -događaja poreklom iz ^{226}Ra izvora u LSC instrumentu i njihov prikaz u koordinatama visine impulsa (*pulse-height*, PH) i oblika impulsa (*pulse-shape*, PS) (Instrument Manual, 2005).

Razlike u obliku impulsa izazvanih interakcijama α i β čestica u scintilacionom koktelu mogu se zapaziti na Slici 2.3 a). Vreme trajanja impulsa (deekscitacije u scintilacionom koktelu) je za 35-40 ns duže ukoliko je ekscitacija izazvana interakcijom sa α -česticama. Teorijski 3D spektar ^{226}Ra u zavisnosti od amplitude ukupnog impulsa (visine impulsa) i dužine završnog dela impulsa (oblika impulsa) prikazan je na Slici 2.3 b), na kojoj se vidi da je pravilnim podešavanjem PSA vrednosti moguće razdvojiti α i β spektar. Integracijom završnog dela signala za dovoljno dug vremenski period postaje moguće razlikovati kratke i duge impulse. Dobijena mera dužine impulsa (tj. mera površine ispod krive) normira se zatim na visinu impulsa, čime se postiže nezavisnost amplitude. Elektronsko razdvajanje impulsa na α i β spektar postiže se deljenjem ravni amplituda/dužina impulsa na dva dela pomoću prave koju korisnik može sam podesiti. Položaj linije podele kontroliše se podešavanjem PSA vrednosti, i zavisice od vrste rastvarača, scintilatora i nivoa prigušenja. U procesu razdvajanja spektara, u uzorku od 8 ml vode + 12 ml koktela, pogrešno klasifikovanih α/β impulsa ima manje od 0,2%.

Funkcija PAC kola. Koincidentni impuls prikupljen u spektru uzorka sastoji se od izlaznih komponenti iz oba zasebna PMT-a, smeštena oko komore za merenje. Pozadinski događaji u LSC merenjima mogu nastati zbog fluorescencije i Čerenkovljevog zračenja u fotomultiplikatorima, koji potiču od kosmičkog zračenja, γ -zračenja iz okoline i rezidualnih radioaktivnih nečistoća u materijalima od kojih su konstruisani detektori. Ako se ovakvi događaji dese izvan viala sa uzorkom, a proizvedu koincidentni impuls i budu snimljeni u spektru uzorka, oni sadrže komponentu sa relativno velikom amplitudom iz pogođenog PMT-a i malu amplitudu iz naspramnog PMT-a, jer ova druga PMT cev takođe može detektovati neke od emitovanih fotona (tzv. *crosstalk*), Slika 2.4 a). Scintilacije emitovane u uzorku u vialu (koje mogu da potiču od radionuklida koji se meri ili od fonskih događaja), sa druge strane, produkuju koincidencije sa

mного manjim relativnim razlikama između komponenti amplituda iz pojedinačnih PMT-a jer je raspodela fotona izotropna, Slika 2.4 b).



Slika 2.4. Amplitude generisanih signala u fotomultiplikatorima u slučaju: (a) fonskih događaja izvan uzorka - u staklu PMT-a, koji će biti odbačen, (b) događaja od interesa ili fonskih događaja u radioaktivnom uzorku koji će biti registrovan (Instrument Manual, 2005).

Na primer, ako je usvojeno da se amplituda signala u levom PMT-u deli amplitudom signala u desnom PMT-u, možemo da očekujemo da dobijeni odnos amplituda signala može biti veći od 1 (ako je, recimo, registrovani signal u levom PMT-u veći od signala u desnom PMT-u) ili manji od 1 (u obrnutom slučaju). U skladu sa navedenim, manji od 1, odnosno veći od 1 odnosi koincidentnih signala koji potiču od radioaktivnih raspada u uzorku biće raspoređeni mnogo bliže jedinici, za razliku od “*crosstalk*” koincidencija ostvarenih među fotomultiplikatorima. Pristupom PAC kolu brojača selektuje se vrednost PAC parametra koja postavlja uslov za propuštanje, zaustavljanje ili deobu signala na višekanalnom analizatoru. Korisnik može da podesi PAC nivo od 1-256 (1 znači da je PAC kolo isključeno), koji odgovara manjim/većim odnosima amplituda, a koji su u opsegu od vrednosti bliskih nuli do oko 0,8. Dakle, PAC ima ulogu diskriminatora, što je viši PAC nivo selektovan, to amplitude signala iz pojedinačnih PMT-a moraju biti međusobno bliže da bi detektovani koincidentni impulsi bili prihvaćeni. Optimalni PAC nivo se pronalazi merenjem referentnog standarda izotopa od interesa i odgovarajućeg nivoa pozadinskog zračenja (fonski odbroj) na raznim PAC nivoima, a najbolji nivo će biti onaj sa najvećom postignutom vrednošću faktora dobrote *FOM* (*Figure Of Merit*). *FOM* je parametar koji određuje kvalitet metode merenja za izabrani region:

$$FOM [\text{min}] = \frac{(\varepsilon [\%])^2}{R_B [\text{min}^{-1}]}, \quad (2.1)$$

gde je R_B fonski odbroj, a ε je efikasnost detekcije.

Poređenje amplituda impulsa posebno je efikasno u slučaju upotrebe staklenih viala u kojima se meri ^{14}C aktivnost uzoraka sa niskim nivoom prigušenja, jer PAC nivoi > 180 imaju velik uticaj na *FOM* vrednost u ovakvim uzorcima.

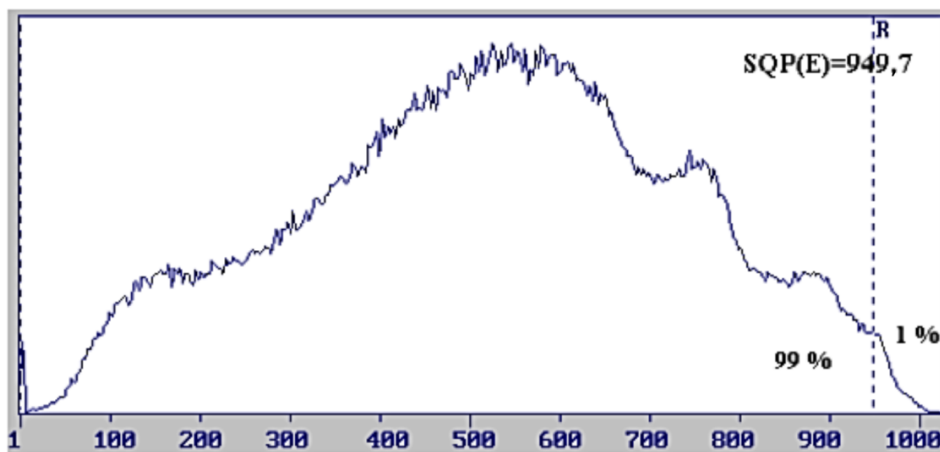
Korekcija prigušenja. Prigušenje (eng. *quench*) predstavlja interferenciju pri konverziji energije nuklearnih raspada u svetlost koju emituje bočica sa radioaktivnim uzorkom. Postoje tri tipa prigušenja – jonizaciono, hemijsko i obojeno (Slika 2.5). Svaki gubitak energije u toku njenog prenosa smanjuje intenzitet fotona (scintilacija) i efikasnost detekcije radionuklida u scintilacionom koktelu. Rastvoreni minerali iz prirodnih voda mogu apsorbovati energiju emitovanu u nuklearnim raspadima, i tako sprečiti ekscitaciju molekula scintilatora, što bi, konačno, redukovalo intenzitet svetlosti koji mere fotomultiplikatori.



Slika 2.5. Šematski prikaz scintilacionog procesa uz prigušenje u LS brojaču (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Jonizaciono prigušenje odnosi se na redukciju broja gusto pobuđenih molekula scintilacionog koktela usled njihove interakcije (pri tome jedan pobuđeni molekul može izgubiti energiju pobude, dok drugi postaje “super pobuđen” sa velikom verovatnoćom da bude jonizovan, pa neće vršiti tranfer energije molekulima scintilatora). Posledica je jonizacija generisana od strane nuklearnog zračenja, uz redukciju intenziteta fotona. Dobija se nelinearna veza između intenziteta fluorescentnih emisija i energije koju deponuju naelektrisane čestice, a koja se povećava sa masom jonizujuće čestice i sa linearnim transferom energije. Hemijsko prigušenje je najčešće i ima najveći efekat na efikasnost brojanja. U toku transfera od rastvarača do rastvorenog scintilatora dešava se delimična apsorpcija energije nuklearnog raspada od strane molekula (npr. rastvorenih minerala u vodi) pre konverzije u fotone jer elektronegativni atomi vezuju π elektrone iz aromatičnih rastvora i time redukuju dostupne π elektrone za efikasan transfer energije. Time je smanjen i rezultujući intenzitet svetlosti koji se detektuje u PMT cevima. Obojeno prigušenje može se zapaziti jer uzorak nije transparentan, a predstavlja atenuaciju fotona u procesima apsorpcije ili rasejanja fotona pre njihove detekcije, što opet ima za posledicu redukovan izlazni svetlosni signal u fotomultiplikatorima.

Korekcija prigušenja na Quantulusu vrši se metodom eksternog standarda, putem merenja parametra prigušenja, SQP(E), *Spectral Quench Parameter of the External standard*. Na Slici 2.6 prikazano je kako je definisan SQP(E) na tačnom scintilacionom brojaču Quantulus, koji prikazuje spektar uzorka u logaritamskoj skali 1024 kanala. Krajnja tačka spektra je dobro definisana, a kanal koji obuhvata 99% svih odbroja koji čine spektar eksternog izvora predstavlja SQP(E) parametar. SQP(E) vrednost se smanjuje sa sve većim stepenom prigušenja u uzorku. Eksterni izvor (^{152}Eu) γ -zračenja koji generiše Komptonov spektar u scintilacionom koktelu smešten je u blizini komore za merenje. Uzorak sa scintilacionim koktelom prvo se meri u odsustvu, a zatim u prisustvu eksternog γ -izvora. Eksterno γ -zračenje u interakcijama sa smešom scintilator+uzorak interaguje putem Komptonovog efekta, tj. izaziva sekundarnu emisiju Komptonovih elektrona. Ovi nadalje indukuju scintilacije u molekulima scintilatora u koktelu poput β -čestica i generišu širok karakterističan spektar energija Komptonovih elektrona. Odbroj koji potiče od radioaktivnosti uzorka (spektar uzorka) oduzima se od spektra snimljenog u prisustvu eksternog izvora, pri čemu ostaje samo odbroj Komptonovih elektrona. Taj spektar je uvek isti za sve neprigušene uzorke, međutim, ukoliko postoji prigušenje, doći će do promene oblika Komptonovog spektra intenziteta scintilacionih fotona. Ovaj spektar će dati SQP(E) vrednost koji je indikacija nivoa prigušenja u homogenim uzorcima pomešanim sa koktelom. Da bi se utvrdio nivo prigušenja Komptonovih elektrona, teorijska raspodela energija Komptonovih elektrona poredi se sa izmerenim spektrom. U svakom slučaju, s obzirom na činjenicu da spektar uzorka i spektar Komptonovih elektrona eksternog standarda pokazuju isti nivo prigušenja, SQP(E) uzorka određuje se na osnovu vrednosti SQP(E) spektra Komptonovih elektrona, generisanog od strane eksternog standarda.



Slika 2.6. Izmeren SQP(E) na neprigušenom uzorku (Instrument Manual, 2005).

Da bi se izvršila korekcija na prigušenje, potrebno je izraditi kalibracione krive zavisnosti efikasnosti detekcije od stepena prigušenja, tj. nivoa eksternog standarda SQP(E). Korekciona kriva prigušenja dobija se merenjem seta standarda, serije uzoraka koji sadrže isti radionuklid u scintilacionom koktelu, sa istim koncentracijama aktivnosti, ali sa različitim nivoom prigušenja. Dakle, kako nivo prigušenja u uzorcima raste, to će izmereni odbroji (kao i efikasnost detekcije) biti sve manji, pa se dobija korelacija ε (SQP(E)). Prilikom merenja uzoraka nepoznatog nivoa prigušenja koristi se vrednost SQP(E) koju Quantulus automatski izbacuje za svaki uzorak i primenom kalibracione krive prigušenja određuje se efikasnost detekcije u datom uzorku.

Spektri ispitivanih uzoraka snimaju se u softveru za akviziciju spektara WinQ, a analiza dobijenih podataka sprovodi se u paketu za obradu spektara Easy View.

2.2. Merenje ukupne alfa/beta aktivnosti

Merenja ukupne alfa/beta aktivnosti sprovode se kao skrining metoda radi otkrivanja prisustva dugoživećih emitera (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po) i ostalih radionuklida (^{40}K , ^{210}Pb , ^{228}Ra) u vodi, tj. radi opše procene da li ispitivani uzorak zahteva dalju analizu specifičnijim nuklearnim metodama (Salonen, 2006a). Svetska zdravstvena organizacija (*World Health Organization - WHO*) propisala je referentnu dozu od 0,1 mSv godišnje primljenu konzumiranjem pijaćih voda, sa maksimalnim preporučenim granicama od $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu alfa aktivnost i $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu beta aktivnost (WHO, 2017), dok prema evropskoj regulativi ove granice iznose $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu alfa aktivnost i $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu beta aktivnost (2013/51/EURATOM). Da bi se analitički metod merenja mogao proglasiti adekvatnim, preporuka je da se postignu limiti detekcije koji iznose barem $0,04 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu alfa aktivnost i $0,4 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu beta aktivnost (2013/51/EURATOM).

Republika Srbija takođe ima postavljen limit od 0,1 mSv godišnje u pijaćim vodama¹, dok su granične vrednosti propisane Pravilnikom 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 za ukupnu alfa aktivnost od $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ i ukupnu beta aktivnost od $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ u pijaćim vodama (Službeni glasnik RS 36/2018). Ukupna alfa aktivnost

¹ Ova vrednost predstavlja parametar prisustva radioaktivne supstance u vodi za piće iznad koje se procenjuje da li prisustvo radioaktivne supstance predstavlja rizik za zdravlje ljudi koji zahteva primenu mere zaštite i, ako je potrebno, preduzimanje korektivnih mera za poboljšanje kvaliteta vode do nivoa koji je u skladu sa zahtevima za zaštitu zdravlja ljudi sa stanovišta zaštite od zračenja (Službeni glasnik, RS 36/2018).

uključuje aktivnost svih alfa emitera bez radona (emanacija radonovih izotopa ^{222}Rn , ^{220}Rn i ^{219}Rn iz nizova urana, torijuma i aktinijuma, respektivno, pre njihovog raspada može poremetiti tranzitnu ravnotežu, zbog čega je preporuka da se merenje ukupne alfa aktivnosti vrši 72 h nakon pripreme uzorka, dok druge metode predlažu da se sačeka svega 3 h, zavisno od interesa merenja). Ukupna beta aktivnost obuhvata sve beta emitere izuzev ^3H i ^{14}C (radionuklidi inkorporirani u isparljivim komponentama gube se tokom pripreme uzoraka, što uključuje ^3H u sklopu molekula HTO ili ^{14}C sadržanog u molekulu CO_2 koji se formira nakon dodavanja kiseline). Ukoliko izmerene vrednosti premašuju date granice, pretpostavlja se da je indikativna doza² veća od parametarske vrednosti koja iznosi 0,1 mSv godišnje, pa je potrebno izvršiti identifikaciju radionuklida i određivanje koncentracije aktivnosti svakog pojedinačnog radionuklida.

Tehnika merenja ukupne alfa/beta aktivnosti najzastupljenija je među rutinskim metodama ispitivanja radiohemijske analize sastava voda, što je u ekološkim studijama efikasna metoda relativno brze provere da li voda sadrži povećanu koncentraciju bilo kog radionuklida. Ovde će biti opisani principi određivanja ukupnih alfa/beta aktivnosti na tečnom scintilacionom spektrometru Quantulus 1220TM u uzorcima voda na osnovu dve metode, postupci pripreme uzoraka i kalibracije sistema uz detaljan proračun aktivnosti. Metode su jednostavne i relativno brze, te se uglavnom primenjuju tokom rutinskog monitoringa pijaćih, površinskih i podzemnih voda, kada je potrebno efikasno analizirati velik broj uzoraka kako bi se utvrdio nivo potencijalne kontaminacije i ukazalo na to da li postoji potreba za dodatnim γ -spektroskopskim analizama tih uzoraka.

Najveći izazov pri merenju ukupnih α/β aktivnosti LSC tehnikama predstavlja odabir radionuklida za pripremu kalibracionih uzoraka i određivanje optimalne vrednosti PSA parametra. Najtačniji rezultati bi se dobili ukoliko se kalibracija i merenje nepoznatih uzoraka izvrši na energijama onih radionuklida i na nivou prigušenja koji su prisutni i u realnim uzorcima, što nije moguće sprovesti u praksi. Realni uzorci za analizu sadrže više alfa i beta emitera na različitim energijama, dok je kalibracija izvršena merenjem po jednog alfa i beta emitera, pri čemu će optimalni PSA nivo imati veću vrednost na većim energijama alfa i beta emitera. Procenat pogrešno klasifikovanih alfa ("spillover") događaja smanjuje se sa energijom emitovanih alfa čestica, a procenat pogrešno klasifikovanih beta događaja povećava se sa energijom emitovanih beta čestica. Zatim, na fiksiranom PSA, sa porastom prigušenja u uzorcima, beta emiteri sa višim energijama proizvode veći *spillover* faktor u poređenju sa beta emiterima nižih energija, dok alfa emiteri imaju manji *spillover* u poređenju sa alfa emiterima nižih energija. S obzirom na to da je problem obojenog prigušenja prisutan u nezanemarljivom broju ekoloških uzoraka i vode za piće, ovde su takođe ukratko razmatrane metode korekcije na obojeno prigušenje i njihova evaluacija. Pomenute su dve metode korekcije; korekcija optimalnog PSA i korekcija odbroja u zavisnosti od SQP(E) indikatora nivoa prigušenja. Metod primene funkcije korekcije odbroja od SQP(E) nivoa pokazao se efikasnijim, s tim da ne može u potpunosti otkloniti odstupanja koja nastaju u jako prigušenim uzorcima u kojima su i alfa i beta emiteri prisutni, a pogotovo se ne može u potpunosti korigovati prividan porast u beta odbroju u slučaju značajne alfa aktivnosti u uzorku.

² Indikativna doza predstavlja očekivanu godišnju efektivnu dozu dobijenu ingestijom vode za piće poreklom iz svih radionuklida, bilo prirodnih ili veštačkih, čije je prisustvo otkriveno u isporuci vode namenjene za ljudsku upotrebu, ali isključujući ^3H , ^{40}K , radonove izotope i njihove kratkožive potomke (Službeni glasnik, RS 36/2018).

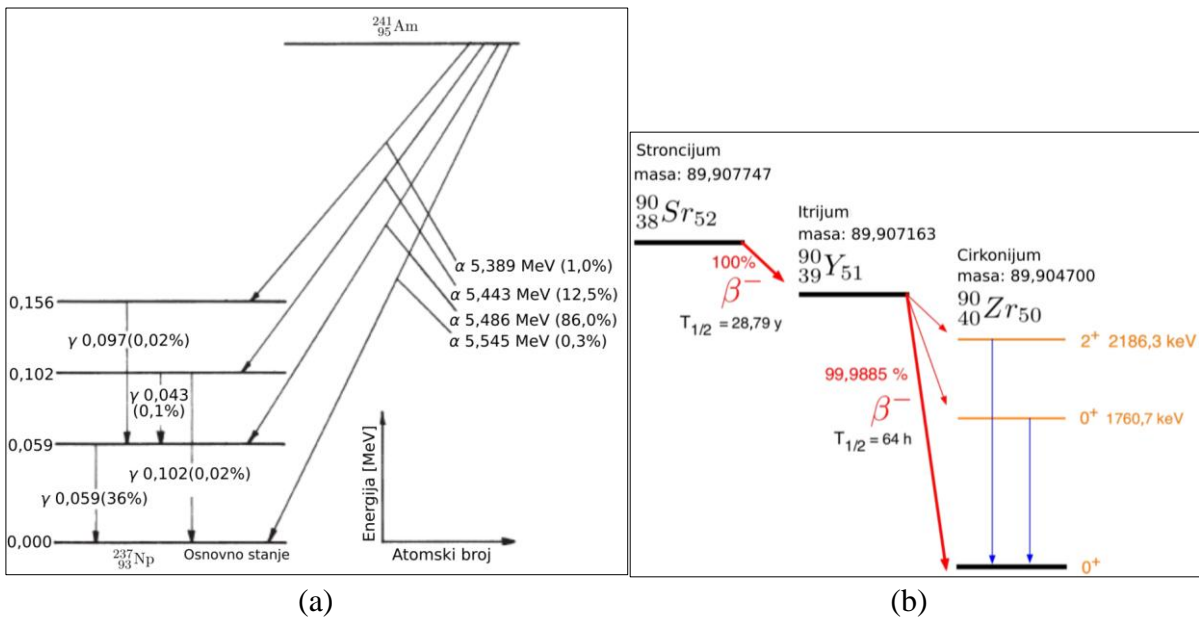
2.2.1. Standardna ASTM D 7283-06 metoda

ASTM metoda (ASTM International D 7283–06, 2007) primenjuje se za određivanje koncentracije aktivnosti alfa emitera $>0,037 \text{ Bq l}^{-1}$ i beta emitera sa koncentracijom aktivnosti $>0,150 \text{ Bq l}^{-1}$. Metodom se ne utvrđuje koji su alfa, odnosno beta radionuklidi prisutni i u kojoj meri u analiziranom uzorku. Rezultat merenja zavisi od toga da li je uzorak meren odmah po pripremi, pri čemu se identifikuju i kratkoživeći radionuklidi (npr. ^{224}Ra), ili se uzorak meri kasnije da bi se merili radionuklidi koji su u ravnoteži. Radionuklidi prisutni u uzorku mogu biti van ravnoteže sa svojim precima. Mnogi faktori, uključujući rastvaranje iz originalne matrice u kojoj se nalaze radionuklidi precima, mogu narušiti radioaktivnu ravnotežu.

Postupak pripreme uzorka je sledeći. Odmah po uzorkovanju, a najduže 5 dana nakon sakupljanja, uzorak vode se konzervira 2 M azotnom kiselinom (5–10 ml 2 M azotne kiseline po litru uzorka) da bi se pH vrednost dovela do ≤ 2 , i da bi se eliminisao uticaj polimerizacije, stvaranja koloidnih formacija i prekoncentrovanja sporim uparavanjem. Uzorak vode se zatim filtrira kroz 0,45 μm filter papir. Zakišeljani uzorak čuva se najmanje 16 h pre početka analiziranja (a najduže 4 dana nakon kojih je potrebno ponovo proveriti pH i eventualno ponoviti dodavanje 2 M azotne kiseline) i zatim polako uparava do zapremine 4–5 ml, nakon čega se prebaci u scintilacioni vial i dopuni sa 0,1 M HNO_3 a zatim se uparava do suvog ostatka. Zapremina vode koja se uparava određuje se tako da masa suvog ostatka ne bude veća od najveće mase suvog ostatka kalibracionog standarda. Masa suvog ostatka uzorka beleži se i koristi kao QIP (*Quench Indicating Parameter*), i rastvara sa 5 ml 0,1 M HNO_3 nakon čega mu se dodaje 15 ml scintilacionog koktela. U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu najčešće u upotrebi su scintilacioni kokteli HiSafe 3 i UltimaGold AB. Uzorak treba da bude bistar, homogeni rastvor, bez vidljive fazne separacije. Ukoliko se pojavi fazna separacija, ili ako u mernoj posudi ostane suvi ostatak, uzima se manja zapremina uzorka za analizu i ponavlja se postupak pripreme uzorka. Ovako pripremljeni uzorci mere se u prethodno kalibrisanom tečnom scintilacionom brojaču. Merenja standarda i uzoraka se vrše na istim operativnim parametrima instrumenta i na istoj temperaturi.

Za α -kalibraciju preporučeni su radionuklid ^{241}Am (Sanchez-Kabeza et al., 1993; Feng et al., 2013; Palomo et al., 2011), mada su u upotrebi i ^{239}Pu , ^{230}Th i izotopi urana zastupljeni u prirodi (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U). Ako se koristi uran, potrebno je tačno poznavati izotopsku zastupljenost da bi se precizno odredila aktivnost standarda. Za β -kalibraciju preporučeni su radionuklidi $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ i $^{137}\text{Cs}/^{137\text{m}}\text{Ba}$. Kako se u prirodnim vodama najverovatnije mogu naći povišene koncentracije ^{40}K koji ima energije između ^{90}Sr i ^{90}Y , kalibracija pomoću $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ je dosta dobar i najčešći izbor (Manjon et al., 2002b; Todorović et al., 2012b), iako se dosta koriste i ^{40}K , ^{137}Cs , ^{32}P i ^{36}Cl (Zapata-García et al., 2012, Salonen, 2006a; Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Fons et al., 2013; Feng et al., 2012).

Podešavanje optimalnog PSA parametra. Pre početka merenja kalibracionih standarda na detektoru radi utvrđivanja efikasnosti detekcije, potrebno je pronaći radnu vrednost PSA parametra, koja obezbeđuje simultano merenje α/β spektara. Za kalibraciju su uzeti standardi ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ čije su šeme raspada date na Slici 2.7. Ovi radionuklidi najčešće se koriste kao kalibracioni standardi jer dobro pokrivaju energetski opseg realnih uzoraka i ne unose greške u merenju koje se mogu javiti prilikom porasta aktivnosti potomaka. Ovi standardi pripremaju se sa scintilacionim koktelom u istom hemijskom sastavu kao i očekivani uzorci za analizu.

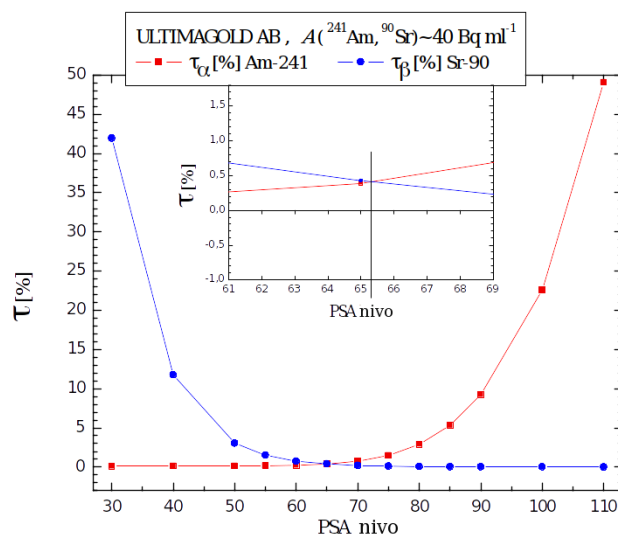


Slika 2.7. (a) Šema raspada ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,3$ god), (b) Šema raspada ^{90}Sr ($E_{max} = 546$ keV, $E_{Sr} = 196$ keV, $T_{1/2} = 28,8$ god.), koji je obično u ravnoteži sa svojim potomkom ^{90}Y ($E_{max} = 2282$ keV, $E_{Sr} = 935$ keV, $T_{1/2} = 2,67$ dana).

Procedura kalibracije podrazumeva snimanje spektara standarda pri različitim PSA nivoima (pri čemu su duži impulsi u α -MCA, a kraći impulsi u β -MCA). Spillover faktori τ_α (procenat pogrešno klasifikovanih α -događaja u β -MCA) i τ_β (procenat pogrešno klasifikovanih β -događaja u α -MCA) računaju se za svaki PSA nivo prema izrazima:

$$\tau_\alpha [\%] = \frac{\alpha \text{ odbroj u } \beta \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \alpha \text{ odbroj}} \cdot 100, \quad \tau_\beta [\%] = \frac{\beta \text{ odbroj u } \alpha \text{ prozoru}}{\text{ukupni } \beta \text{ odbroj}} \cdot 100. \quad (2.2)$$

Za minimum interferencije α/β događaja u merenim uzorcima bira se slučaj $\tau_\alpha = \tau_\beta$ (minimalan i jednak broj pogrešno klasifikovanih α -događaja u β -MCA i β -događaja u α -MCA), što se još naziva i *spillover factor* ili faktor pogrešne klasifikacije (*misclassification factor*) τ [%] za datu hemijsku kompoziciju. Maksimalna granica interferencije pri utvrđivanju aktivnosti uzorka postavljena je na 5% (ISO 11740, 2010).



Slika 2.8. Podešavanje PSA parametra (meranjem referentnih standarda ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, oba koncentracije aktivnosti 40 Bq ml^{-1} , prema preporuci ASTM metode). Umetnut grafik prikazuje uveličan deo sa presekom τ_α i τ_β krivih na PSA = 65 vrednosti (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Dakle, da bi se omogućilo razlikovanje alfa od beta događaja u spektru, i dodatno redukovali pozadinski efekti, analizator oblika impulsa PSA podešava se snimanjem krivih $\tau = f(PSA)$ pomoću kalibracionih standarda čistog alfa emitera i čistog beta emitera. Rezultati ovakvih eksperimenata prikazani su na Slici 2.8. PSA diskriminator se pri merenju nepoznatih uzoraka uvek postavlja na tu optimalnu vrednost, dobijenu u preseku krivih τ_α (*alpha-to-beta spillover*) i τ_β (*beta-to-alpha spillover*), $\tau_\alpha = \tau_\beta$, i predstavlja radnu vrednost PSA parametra. Prema Slici 2.8, s porastom PSA vrednosti, τ_α raste, a τ_β se smanjuje. Optimalni PSA nivo podešen za uzorke pripremane sa 15 ml UltimaGold AB koktela iznosi 65,³ dok je faktor pogrešne klasifikacije $\tau = 0,41\%$.

Optimalna vrednost PSA parametra karakteristična je za određeni tip viala, scintilacioni koktel i celokupni hemijski sastav uzorka i treba je podesiti za dati instrument na kojem se vrši detekcija. Optimalna vrednost PSA parametra može neznatno varirati u zavisnosti od upotrebljenog koktela, što se može primetiti u rezultatima u Tabeli 2.1 (svi ²⁴¹Am i ⁹⁰Sr kalibracioni standardi imaju istu koncentraciju aktivnosti, 40 Bq ml⁻¹). Ono što najviše utiče na optimalnu vrednost PSA parametra je nivo i tip (hemijskog ili obojenog) prigušenja prisutnog u uzorku, zatim vrsta i (maksimalna) energija kalibracionih radionuklida.

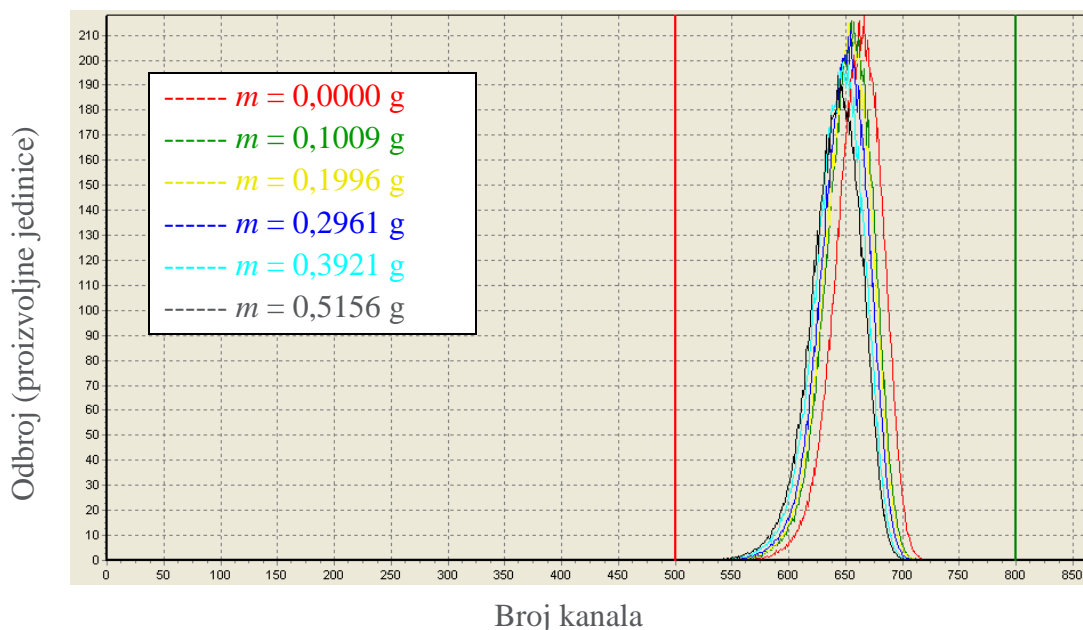
Tabela 2.1. Optimalna vrednost PSA parametra i odgovarajuće vrednosti *spillover* faktora τ [%] za različite komercijalno dostupne scintilacione koktele (Stojković et al., 2015a).

Scintilacioni koktel	PSA vrednost	Spillover τ [%]
UltimaGold LLT	65	0,354
OptiPhase HiSafe 2	69	0,294
OptiPhase HiSafe 3	68	0,524
UltimaGold AB	65	0,410

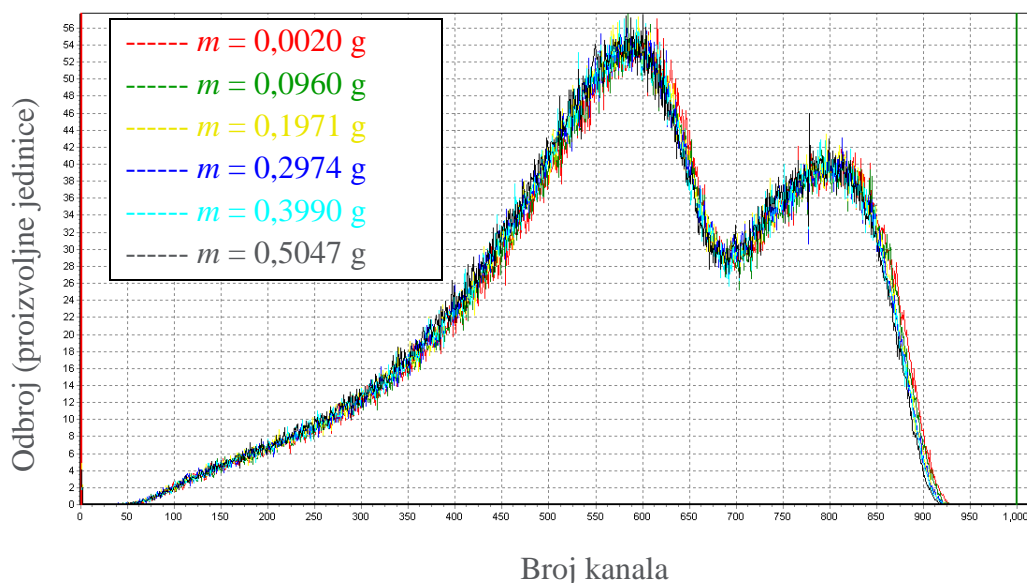
U literaturi je pokazano da se sa višim energijama beta emitera dobijaju veći faktori pogrešne klasifikacij (uz blagi porast PSA parametra), što se objašnjava uticajem E_{max} beta emitera, jer se dužina fotomultiplikatorskog signala povećava sa energijom β -čestica (Pates et al., 1998; Yang 1996; Feng et al., 2012, Manjon et al., 2002a). Ovo znači da je PSA diskriminator najbolje postaviti, ukoliko je to moguće, pomoću beta emitera koji ima približno istu energetsku distribuciju kao i analizirani uzorci. Iako je isprva većina studija bila usmerena na proučavanje kvantitativnog uticaja energije beta emitera, poslednjih godina posvećena je pažnja i uticaju alfa radionuklida na optimalan PSA diskriminator i nivo α/β interferencije (DeVol et al., 2007; Salonen 2006b; Zapata-García et al., 2012). Sa porastom energije optimalni PSA nivo raste, a udeo pogrešne klasifikacije postepeno opada (Zapata-García et al., 2012). Za ²⁴¹Am pokazalo se da je rezistentniji na prigušenje od ²³⁹Pu koji emituje nešto niže energije, odnosno zaključeno je da alfa čestice viših energija daju manje udele interferencije u prigušenim uzorcima (DeVol et al., 2007). Proučavanjem radona i njegovih potomaka ustanovljeno je da je u prisustvu prigušenja, uz neadekvatno podešen PSA nivo, veći τ_α kod nižih energija alfa čestica, pa će rezultati alfa emitera nižih energija imati veću nesigurnost.

³ Ukoliko se u nekom uzorku meri prisustvo samo α - ili samo β -emitera, PSA nivo se može podesiti na drugu vrednost od optimalne. Na primer, za PSA = 100 biće minimalizovana pogrešna klasifikacija β -čestica u α -MCA do približno 0, ali na račun redukcije efikasnosti α -detekcije, dok se za merenje samo β -aktivnosti može podesiti niži PSA nivo od optimalnog (npr. PSA = 40), jer je u tom slučaju minimalizovana pogrešna klasifikacija α -čestica u β -MCA do približno 0, ali na račun redukcije efikasnosti β -detekcije.

Kalibracija sistema. Za merenje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti tečnih uzoraka, scintilacioni brojač mora se kalibrisati tako što se određuje efikasnost detekcije za α -česticu u α -ROI (*Region of Interest*), efikasnost za detekciju α -čestice u β -ROI, efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI i efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI, i to za različite mase suvog ostatka kalibracionog izvora u rasponu od 0 do 500 mg. Stoga je samo u pomenutom opsegu rezidualnih masa uzoraka za analizu moguće odrediti njihovu ukupnu α/β aktivnost. U tom cilju, prema ASTM metodi, priprema se po šest α i β kalibracionih standarda čistih alfa, odnosno, beta emitera, aktivnosti ~ 200 Bq sa 0 - 500 mg rezidualne mase. Standardi se dovedu do pH vrednosti ≤ 2 pomoću 2 M azotne kiseline, zatim se pripremaju kao i uzorci za analizu: uparavaju se do zapremine 4–5 ml, prebace se u scintilacione viala i dopune sa 0,1 M HNO_3 kiselinom, a zatim se uparavaju do suva, rastvaraju sa 5 ml 0,1 M HNO_3 , nakon čega im se dodaje 15 ml scintilacionog koktela. Neaktivni uzorci pripremaju se tako da sadrže masu suvog ostatka što približniju rezidualnim masama kao i za alfa i beta kalibracione standarde. Za masu od 0 g standarda uzeto je 5 ml destilovane vode. U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu upotrebljeni su stakleni viali sa niskim sadržajem ^{40}K .



Slika 2.9. Spektri alfa emitera $A(^{241}\text{Am}) = 187,97 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka, za koje je SQP(E) unutar opsega 798 - 782. Odbroj neaktivnog uzorka u α -ROI iznosi $0,00275 \text{ s}^{-1}$ (Stojković, 2015).



Slika 2.10. Spektri beta emitera $A(^{90}\text{Sr}) = 190,84 \text{ Bq ml}^{-1}$ za različite mase suvog ostatka, za koje je SQP(E) unutar opsega 828 - 807. Odbroj neaktivnog uzorka u β -ROI iznosi $0,2573 \text{ s}^{-1}$ (Stojković, 2015).

Kalibracioni standardi i neaktivni uzorci mere se u tečnom scintilacionom brojaču. Dužina merenja određuje se tako da relativna standardna nesigurnost bude $\leq 1\%$ (najmanje 10000 odbroja). Optimalni prozor, odnosno ROI, u alfa i beta višekanalnim analizatorima (MCA) postavlja se tako da faktor dobrote (FOM) bude što veći, uz zahtev da svi radionuklidi od interesa budu uključeni u region. Za smešu 5 ml uzorka + 15 ml scintilatora ROI su podešeni na kanalima od 500–800 za alfa emitere i od 1–1000 za beta emitere. Spektri šest α i β kalibracionih standarda u cilju određivanja $\epsilon_{\alpha\alpha}, \epsilon_{\alpha\beta}, \epsilon_{\beta\alpha}, \epsilon_{\beta\beta}$, dobijeni u programu EasyView, mereni na Quantulusu na optimalnom PSA diskriminatoru, prikazani su na Slikama 2.9 i 2.10. Za kalibraciju detektorskog sistema korišćeni su standardni kalibracioni izvori (proizvođača *Czech Metrology Institute Inspectorate for Ionizing Radiation*): ^{241}Am (pripremljen u $20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Sm}(\text{NO}_3)_3 + 6,3 \text{ g l}^{-1} \text{ HNO}_3$ rastvoru) specifične aktivnosti $37,57 (8) \text{ Bq ml}^{-1}$ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti $0,2 \%$; i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (pripremljen u rastvoru $20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Sr}(\text{NO}_3)_2 + 20 \text{ mg l}^{-1} \text{ Y}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{ g l}^{-1} \text{ HNO}_3$), specifične aktivnosti $38,18 (19) \text{ Bq ml}^{-1}$ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti $0,5 \%$.

Efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI ($\epsilon_{\alpha\alpha}$) i efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($\epsilon_{\alpha\beta}$) za svaki od pripremljenih α -kalibracionih standarda računa se prema:

$$\epsilon_{\alpha\alpha} = \frac{R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha b}}{c_{\alpha} V_{s\alpha}}, \quad (2.3)$$

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{R_{\alpha\beta} - R_{\beta b}}{c_{\alpha} V_{s\alpha}}, \quad (2.4)$$

gde su:

$R_{\alpha\alpha} [\text{s}^{-1}]$ – odbroj kalibracionog standarda (α -emitera) u α -ROI;

$R_{\alpha b} [\text{s}^{-1}]$ – odbroj neaktivnog uzorka koji sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa α -emiterom u α -ROI;

$R_{\alpha\beta} [\text{s}^{-1}]$ – odbroj kalibracionog standarda (α -emitera) u β -ROI;

$R_{\beta b} [\text{s}^{-1}]$ – odbroj neaktivnog uzorka koji sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa α -emiterom u β -ROI;

$c_{\alpha} [\text{Bq ml}^{-1}]$ – koncentracija aktivnosti referentnog α -standarda;

$V_{s\alpha}$ [ml] – zapremina referentnog α -standarda dodatog u vialu.

Efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI ($\varepsilon_{\beta\beta}$) i efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI ($\varepsilon_{\beta\alpha}$) za svaki od pripremljenih β -kalibracionih standarda računa se prema:

$$\varepsilon_{\beta\beta} = \frac{R_{\beta\beta} - R_{\beta b}}{c_{\beta} V_{s\beta}}, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_{\beta\alpha} = \frac{R_{\beta\alpha} - R_{\alpha b}}{c_{\beta} V_{s\beta}}, \quad (2.6)$$

gde su:

$R_{\beta\beta}$ [s^{-1}] – od broj kalibracionog standarda (β -emitera) u β -ROI;

$R_{\beta b}$ [s^{-1}] – od broj neaktivnog uzorka koji sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa β -emiterom u β -ROI;

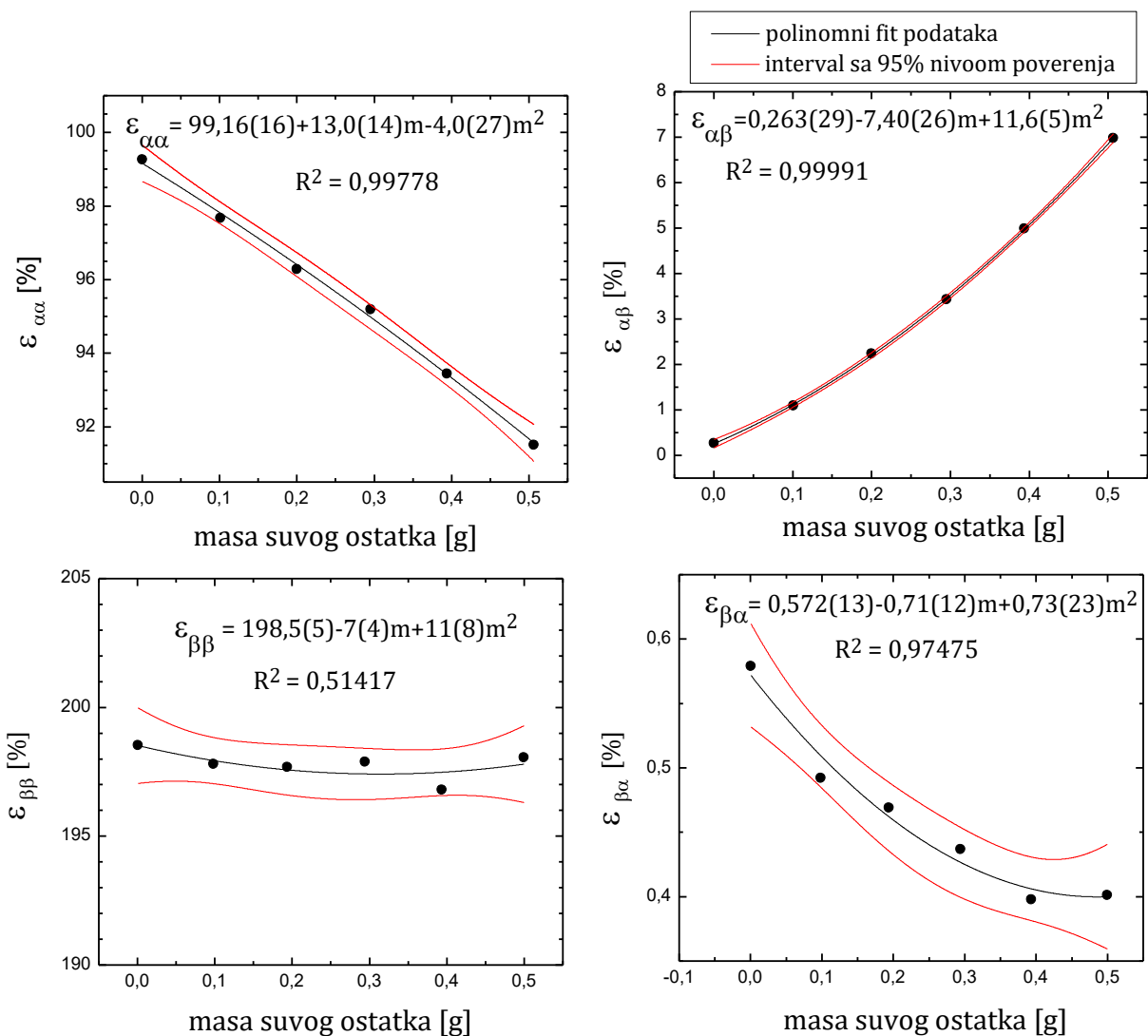
$R_{\beta\alpha}$ [s^{-1}] – od broj kalibracionog standarda (β -emitera) u α -ROI;

$R_{\alpha b}$ [s^{-1}] – od broj neaktivnog uzorka koji sadrži približno jednaku rezidualnu masu suvog ostatka kao i kalibracioni standard sa β -emiterom u α -ROI;

c_{β} [$Bq\ ml^{-1}$] – koncentracija aktivnosti referentnog β -standarda;

$V_{s\beta}$ [ml] – zapremina referentnog β -standarda dodatog u vialu.

Podaci o efikasnosti detekcije u zavisnosti od nivoa prigušenja fituju se u skladu sa idejom da rezidualna masa suvog ostatka uparenog standarda ima ulogu QIP-a za svaki kalibracioni standard. Prema ASTM preporuci izrađuje se kvadratna polinomna kalibraciona kriva $\varepsilon(QIP)$, da bi se u analizi realnih uzoraka na osnovu mase suvog ostatka uzorka mogla očitati efikasnost detekcije za svaki uzorak ponaosob. Primer zavisnosti efikasnosti detekcije $\varepsilon_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\beta\alpha}$, $\varepsilon_{\beta\beta}$ od mase suvog ostatka dat je na Slici 2.11, a dobijene funkcije prikazane su na graficima.



Slika 2.11. Kalibracija za račun ukupnih α/β aktivnosti prema ASTM metodi (PSA=65, UltimaGold AB scintilacioni koktel) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Nakon određivanja efikasnosti, potrebno je odrediti faktore pogrešne klasifikacije α događaja-u- β ROI (X_α) i β događaja-u- α ROI (X_β), i njihove merne nesigurnosti, $u^2(X_\alpha)$ i $u^2(X_\beta)$, koji se računaju prema izrazima:

$$X_\alpha = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\alpha}}, \quad u^2(X_\alpha) = X_\alpha^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\beta})}{\varepsilon_{\alpha\beta}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right), \quad (2.7)$$

$$X_\beta = \frac{\varepsilon_{\beta\alpha}}{\varepsilon_{\beta\beta}}, \quad u^2(X_\beta) = X_\beta^2 \left(\frac{u^2(\varepsilon_{\beta\alpha})}{\varepsilon_{\beta\alpha}^2} - \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right), \quad (2.8)$$

u kojima figurišu efikasnosti detekcije ($\varepsilon_{\alpha\alpha}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\beta\beta}$, $\varepsilon_{\beta\alpha}$), zavisne od mase suvog ostatka.

Kvantitativno određivanje aktivnosti alfa i beta emitera prisutnih u merenom uzorku.

Neto odbroj uzorka u α -ROI, R_α [s^{-1}], i njegova greška merenja $u(R_\alpha)$ [s^{-1}] dobijaju se kao:

$$R_\alpha = R_{\alpha\alpha} - R_{\alpha\beta}, \quad u(R_\alpha) = \sqrt{\frac{R_{\alpha\alpha}}{t_s} + \frac{R_{\alpha\beta}}{t_b}}, \quad (2.9)$$

gde su:

$R_{\alpha\alpha}$ [s^{-1}] – odbroj uzorka u α -ROI;

$R_{\alpha\beta}$ [s^{-1}] – fonski odbroj u α -ROI;

t_s , t_b [s] – vreme merenja ispitivanog i neaktivnog uzorka, respektivno.

Neto odbroj uzorka u β -ROI, R_β [s^{-1}], i njegova greška merenja $u(R_\beta)$ [s^{-1}] dobijaju se kao:

$$R_\beta = R_{\beta\beta} - R_{\beta b}, \quad u(R_\beta) = \sqrt{\frac{R_{\beta\beta}}{t_s} + \frac{R_{\beta b}}{t_b}}, \quad (2.10)$$

gde su:

$R_{\beta\beta}$ [s^{-1}] – odbroj uzorka u β -ROI;

$R_{\beta b}$ [s^{-1}] – fonski odbroj u β -ROI.

Na kraju, korigovani α/β odbroji – R'_α i R'_β [s^{-1}] – tj. α/β neto odbroji korigovani faktorom pogrešne klasifikacije α/β događaja, a zatim i standardne nesigurnosti ovih korigovanih odbroja – $u_c(R'_\alpha)$ i $u_c(R'_\beta)$ [s^{-1}] – računaju se prema:

$$R'_\alpha = \frac{R_\alpha - R_\beta X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta}, \quad u_c(R'_\alpha) = \sqrt{\frac{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta) + R_\alpha'^2 X_\beta^2 u^2(X_\alpha) + R_\beta'^2 u^2(X_\beta)}{1 - X_\alpha X_\beta}}, \quad (2.11)$$

$$R'_\beta = \frac{R_\beta - R_\alpha X_\alpha}{1 - X_\alpha X_\beta}, \quad u_c(R'_\beta) = \sqrt{\frac{u^2(R_\beta) + X_\alpha^2 u^2(R_\alpha) + R_\beta'^2 X_\alpha^2 u^2(X_\beta) + R_\alpha'^2 u^2(X_\alpha)}{1 - X_\alpha X_\beta}}. \quad (2.12)$$

Ukupna koncentracija alfa aktivnosti i njena merna nesigurnost dobijaju se na osnovu izraza:

$$AC_\alpha = \frac{R'_\alpha}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V}, \quad u_c(AC_\alpha) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\alpha)}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2 V^2} + AC_\alpha^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\alpha\alpha})}{\varepsilon_{\alpha\alpha}^2} \right)}, \quad (2.13)$$

gde su:

AC_α [$Bq l^{-1}$] – ukupna alfa koncentracija aktivnosti uzorka;

V [l] – zapremina uzorka;

$u_c(AC_\alpha)$ [$Bq l^{-1}$] – kombinovana standardna nesigurnost ukupne α -aktivnosti uzorka.

Ukupna koncentracija beta aktivnosti i njena merna nesigurnost dobijaju se na osnovu izraza:

$$AC_\beta = \frac{R'_\beta}{\varepsilon_{\beta\beta} V}, \quad u_c(AC_\beta) = \sqrt{\frac{u_c^2(R'_\beta)}{\varepsilon_{\beta\beta}^2 V^2} + AC_\beta^2 \left(\frac{u^2(V)}{V^2} + \frac{1 + X_\alpha X_\beta}{1 - X_\alpha X_\beta} \cdot \frac{u^2(\varepsilon_{\beta\beta})}{\varepsilon_{\beta\beta}^2} \right)}, \quad (2.14)$$

gde su:

AC_β [$Bq l^{-1}$] – ukupna beta koncentracija aktivnosti uzorka;

$u_c(AC_\beta)$ [$Bq l^{-1}$] – kombinovana standardna nesigurnost ukupne β -aktivnosti uzorka.

Standardne nesigurnosti koje su uslovljene samo statistikom brojanja računaju se kao:

$$u_{cC}(AC_\alpha) = \frac{\sqrt{u^2(R_\alpha) + X_\beta^2 u^2(R_\beta)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_\alpha X_\beta)}, \quad u_{cC}(AC_\beta) = \frac{\sqrt{u^2(R_\beta) + X_\alpha^2 u^2(R_\alpha)}}{\varepsilon_{\beta\beta} V (1 - X_\alpha X_\beta)}. \quad (2.15)$$

Granice detekcije ukupnih α/β aktivnosti određuju se za svaki uzorak ponaosob. Poređenjem neto α -odbroja R_α [s^{-1}] sa kritičnom vrednosti neto odbroja korigovanom faktorom pogrešne klasifikacije $R_{\alpha C}$ [s^{-1}] odlučuje se da li je alfa aktivnost detektovana u nekom uzorku,

$$R_{\alpha C} = R_\beta X_\beta + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_\beta}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_\beta^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b} \right)}, \quad (2.16)$$

gde je: $R_{\alpha+\beta} = \begin{cases} R_\alpha + R_\beta & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta \geq 0, \\ 0 & \text{ako je } R_\alpha + R_\beta < 0. \end{cases}$

Ukoliko je $R_\alpha > R_{\alpha C}$, α -aktivnost je prisutna u uzorku. Kada se koristi prethodni uslov za odluku o detekciji, računa se minimalna detektabilna koncentracija (MDC) za α -koncentraciju aktivnosti:

$$MDC_{\alpha} = \frac{2,71 \frac{1 + X_{\alpha} X_{\beta}^2}{t_s (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_{\beta} V \varepsilon_{\beta\alpha} (1 + X_{\beta})}{t_s} + (R_{\alpha b} + X_{\beta}^2 R_{\beta b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V (1 - X_{\alpha} X_{\beta})}, \quad (2.17)$$

gde je:

AC_{β} [Bq l⁻¹] – specifična ukupna beta koncentracija aktivnosti uzorka (ne-negativna);

t_s , t_b [s] – vreme merenja uzorka i fona, respektivno;

$\varepsilon_{\alpha\alpha}$ – efikasnost detekcije α -čestice u α -ROI;

$\varepsilon_{\beta\alpha}$ – efikasnost detekcije β -čestice u α -ROI ($= \varepsilon_{\beta\beta} \cdot X_{\beta}$);

V [l] – zapremina uzorka.

Poređenjem neto β -odbroja R_{β} [s⁻¹] sa kritičnom vrednosti neto odbroja korigovanom faktorom pogrešne klasifikacije $R_{\beta C}$ [s⁻¹] odlučuje se da li je beta aktivnost detektovana u nekom uzorku,

$$R_{\beta C} = R_{\alpha} X_{\alpha} + 1,645 \sqrt{\frac{R_{\alpha+\beta} X_{\alpha}}{t_s} + (R_{\beta b} + X_{\alpha}^2 R_{\alpha b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}, \quad (2.18)$$

Ukoliko je $R_{\beta} > R_{\beta C}$, β -aktivnost je prisutna u uzorku. Kada se koristi prethodni uslov za odluku o detekciji, računa se minimalna detektabilna koncentracija (MDC) za β -koncentraciju aktivnosti:

$$MDC_{\beta} = \frac{2,71 \frac{1 + X_{\beta} X_{\alpha}^2}{t_s (1 - X_{\alpha} X_{\beta})} + 3,29 \sqrt{\frac{AC_{\alpha} V \varepsilon_{\alpha\beta} (1 + X_{\alpha})}{t_s} + (R_{\beta b} + X_{\alpha}^2 R_{\alpha b}) \left(\frac{1}{t_s} + \frac{1}{t_b}\right)}}{\varepsilon_{\beta\beta} V (1 - X_{\alpha} X_{\beta})}, \quad (2.19)$$

gde je:

AC_{α} [Bq l⁻¹] – specifična ukupna alfa koncentracija aktivnosti uzorka (ne-negativna);

$\varepsilon_{\beta\beta}$ – efikasnost detekcije β -čestice u β -ROI;

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ – efikasnost detekcije α -čestice u β -ROI ($= \varepsilon_{\alpha\alpha} \cdot X_{\alpha}$).

Kao što se može primetiti na osnovu izraza (2.17) i (2.19) za MDC_{α} i MDC_{β} , vrednosti praga detekcije zavise od izračunatih aktivnosti u alfa i beta kanalima. U praksi merenja realnih uzoraka podzemnih i pijaćih voda ove vrednosti su u načelu uvek $MDC_{\alpha} \lesssim 0,005$ Bq l⁻¹ i $MDC_{\beta} \lesssim 10^{-3}$ Bq l⁻¹, što u potpunosti zadovoljava evropske kriterijume detekcionih limita (2013/51/EURATOM).

Korekcije na prigušenje. Osnovni problem u ASTM metodi je taj što efikasnost prati zavisnost od mase suvog ostatka, koja praktično reprezentuje nivo prisutnog prigušenja u uzorku (bez obzira na to da li je obojeno ili hemijsko prigušenje prisutno), međutim opseg korespondentnih SQP(E) vrednosti je vrlo ograničen (te informacije su date uz spektre na Slikama 2.9 i 2.10) i ne pokriva mogućnost izraženijeg prigušenja. Nadalje, α -spektar se sa povećanjem nivoa prigušenja smanjuje po površini i pomera ka nižim kanalima i zbog toga, prozor detekcije treba da pokrije opseg alfa kanala pri promenljivom nivou prigušenja. Dužina impulsa zavisi od stepena prigušenja u uzorku – što je veće prigušenje, kraći je impuls. U literaturi (L'Annunziata 2012; DeVol et al., 2007) poznato je da prigušenje ima veći uticaj na alfa faktor pogrešne klasifikacije (prigušenje povećava τ_{α}) nego na beta faktor pogrešne klasifikacije (prisustvo prigušenja smanjuje τ_{β}). Za uzorke sa približnim nivoom prigušenja nema potrebe podešavati PSA nivo za svaki uzorak ponaosob, jer je efikasnost detekcije ista. Za veće razlike u nivou prigušenja (>50 kanala), potrebno

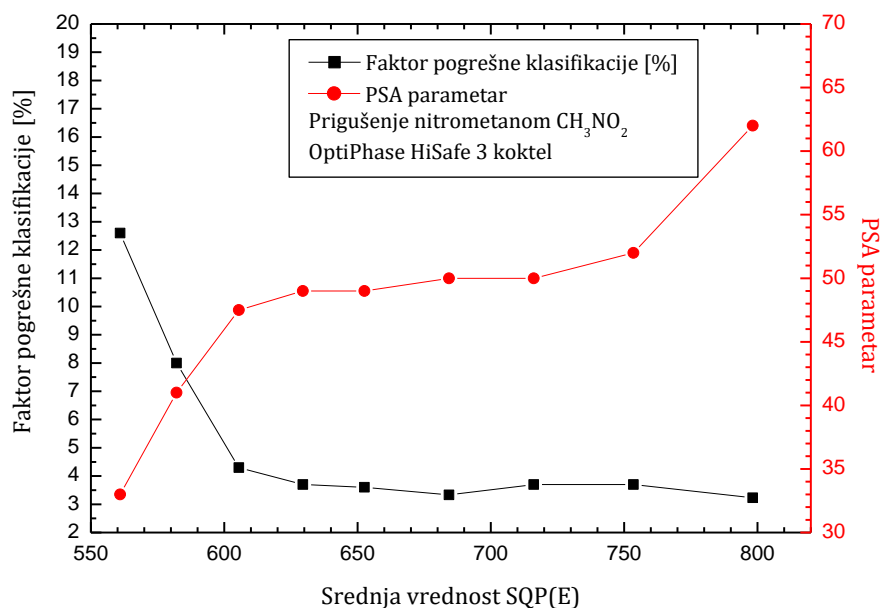
je korigovati rezultate. U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu primenjuju se dva pristupa:

1. Podošavanje PSA nivoa prema nivou prigušenja. U prisustvu hemijskih prigušenja PSA nivo se menja jer se skraćuje produžena komponenta scintilacionog impulsa (Manjon et al., 2002b). Kod Quantulusa važi da što je PSA nivo za optimalnu α/β separaciju niži, tim je viši stepen prigušenja u uzorku. Agensi hemijskog i obojenog prigušenja različito utiču na PSA i parameter pogrešne klasifikacije u opštem slučaju. Korelacija radne vrednosti PSA i SQP(E) ne može se ustanoviti nezavisno od vrste agensa prigušenja i scintilacionog koktela, tako da bi bilo koja generalizacija fundamentalnog mehanizma prigušenja pri LSC merenjima bila problematična. Pokazano je i da se u užem opsegu $770 < \text{SQP(E)} < 830$, optimalni nivo PSA linearno smanje i faktor interferencije linearno povećava sa povećanjem prigušenja nezavisno od izabrane koktel/vial konfiguracije (Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997). U literaturi se zaključuje da se pri znatnijem prigušenju UltimaGold AB pokazao kao najbolji izbor koktela, najpogodniji za α/β spektroskopiju s obzirom na to da ima najniži fonski odbroj, i obezbeđuje najbolju α/β separaciju uz najmanji faktor interferencije, što je pokazano i u ranijim radovima (Pujol and Sanchez-Cabeza, 1997; Lin et al., 2012). Najčešći hemijski agens prigušenja sa kojim se pripremaju korekzione krive je nitrometan. U literaturi je prepoznato i da se efekti obojenog prigušenja pri nižim stepenima prigušenja ne razlikuju od hemijskog, te da se u tom slučaju može primeniti kriva hemijskog prigušenja.

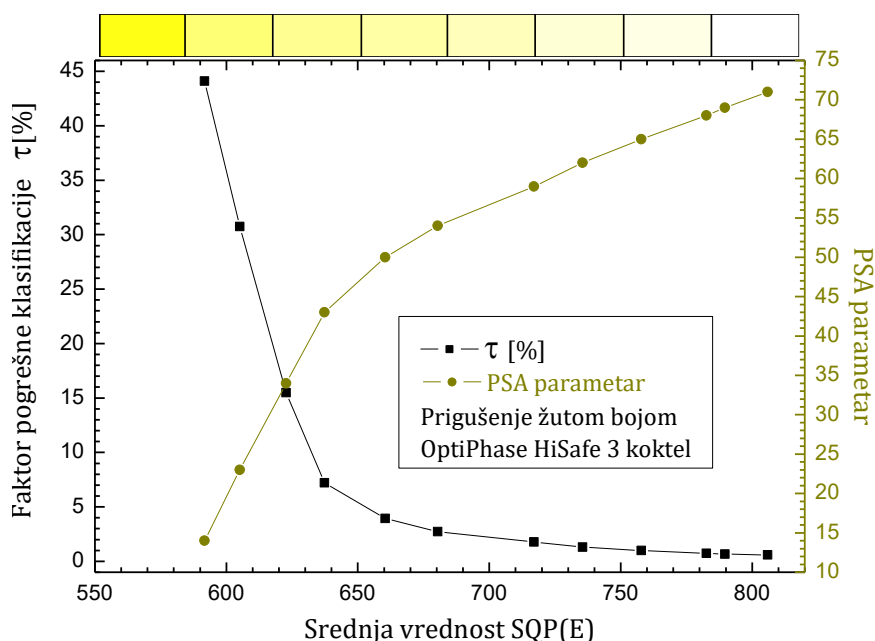
Vode koje se analiziraju u okviru monitoringa podzemnih voda i voda iz arteških bunara u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu često su obojene zbog prisustva gvožđa i soli gvožđa, te se pokazalo da je najpotrebnije izraditi korekcionu krivu žuto obojenog prigušenja. Korekzione krive izrađene su za nekoliko agensa hemijskog prigušenja (nitrometan, azotna kiselina) i obojenog prigušenja (žuta i narandžasta jestiva boja) i to za nekoliko korišćenih scintilacionih koktela (Stojković, 2015). Neki primeri su dati na Slikama 2.12 i 2.13, ponašanje PSA parametra i faktora pogrešne klasifikacije u uzorcima pripremljenim sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom u prisustvu rastućih nivoa jestive žute boje obojenog prigušenja prikazano je na Slici 2.13, dok je uticaj nitrometana na PSA/ τ faktor za uzorke sa UltimaGold LLT koktelom prikazan na Slici 2.12. Sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom, u prisustvu obojenog prigušenja, optimalni PSA nivo koji odgovara minimalnoj α/β interferenciji linearno se smanjuje sa prigušenjem za $\text{SQP(E)} > 650$, a za veća prigušenja razlike su dramatičnije. Iznad grafika na Slici 2.13 prikazane su približne boje prigušenih standarda.

Prilikom analize voda, idealno bi bilo identifikovati prisutno prigušenje u analiziranim uzorcima (ili ga pretpostaviti na osnovu porekla uzorka) i izabrati PSA - SQP(E) korelaciju koja je dobijena sa približno istim hemijskim sastavom (matricom) kao uzorak, radi što preciznijih korekcija na prigušenje. Ovakav pristup nije moguće ostvariti u praksi rutinskog monitoringa velikog broja uzoraka, te se češće upotrebljava jedna korekciona kriva koja je najpogodnija za većinu uzoraka. Druga opcija je, naravno, primena metode dodavanja internog standarda u svaki analizirani uzorak ponaosob, što je bolji izbor ukoliko se analizirani uzorci međusobno značajno razlikuju u matricama. Korelaciju SQP(E)-PSA sa Slike 2.13 je moguće iskoristiti u rutinskim merenjima ukupne α/β aktivnosti u realnim uzorcima koji su vidno žute boje. Pokazano je takođe da odnos prisutnih aktivnosti u uzorku A_α/A_β koji nije približno jednak odnosu A_α/A_β u kalibracionom standardu, takođe može biti izvor grešaka u rezultatima. Kada je A_α/A_β odnos u

uzorcima i kalibracionim standardima približan ili veći od 1/20, odnosno 20/1, dobijaju se relativna odstupanja A_α , odnosno A_β i do 30% (Bhade et al., 2010).



Slika 2.12. Uticaj hemijskog prigušenja (dodatak 0 - 0,2 ml CH_3NO_2) na optimalnu PSA vrednost u ^{241}Am i ^{90}Sr standardima ($A \approx 1,5 \text{ Bq ml}^{-1}$) sa koktelom UltimaGold LLT (Stojković et al., 2015a).

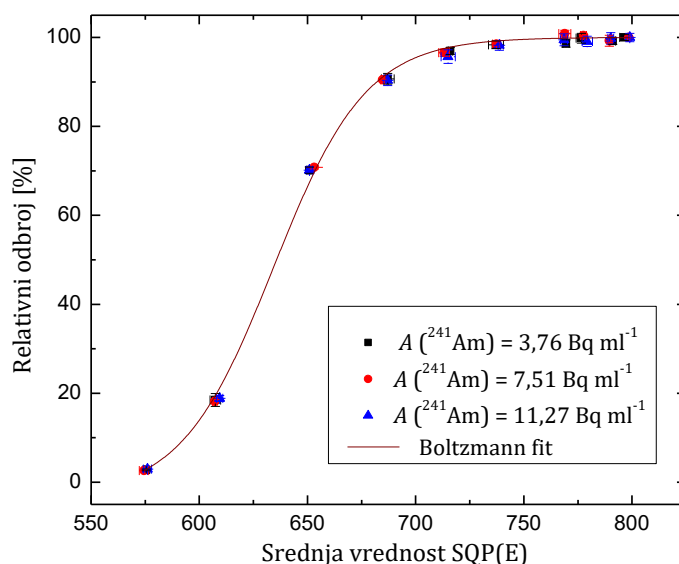


Slika 2.13. Uticaj obojenog prigušenja na optimalni PSA nivo u ^{241}Am i ^{90}Sr kalibracionim standardima ($A \approx 40 \text{ Bq ml}^{-1}$), pripremljenim sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom (Stojković, 2015).

2. Korekcija efikasnosti detekcije. Ukoliko se PSA ostavi na optimalnoj vrednosti podešenoj za neprigušene uzorke, a uzme u obzir da efikasnost detekcije alfa čestica opada kod većeg stepena prigušenja, potrebno je rezultate korigovati pomoću kalibracione krive prigušenja $\varepsilon = f(\text{SQP}(\text{E}))$. Krive prigušenja se dobijaju na osnovu brojanja kalibracionih standarda (čistih alfa i beta emitera) na optimalnom PSA parametru, za korišćeni scintilacioni koktel, sa rastućim stepenom prigušenja (sa istom koncentracijom aktivnosti) koje se dodaje pripremljenom standardu. Na taj način se efikasnosti detekcije u slučaju prigušenih uzoraka mogu lako odrediti na osnovu vrednosti SQP(E)

uzoraka. U eksperimentima su mereni setovi kalibracionih standarda alfa i beta emitera (5 ml rastvora standarda + 15 ml OptiPhase HiSafe 3) u kojima je dodavana rastuća koncentracija obojenog prigušenja (žute boje), pri čemu svi standardi iz jednog određenog seta imaju istu poznatu aktivnost. Izmereni odbroji normirani su naspram odbroja neprigušenog standarda, tako da su dobijeni eksperimentalni podaci o stepenu redukcije odbroja koji odgovara određenom nivou prigušenja, tj. izmerenom SQP(E) standarda.

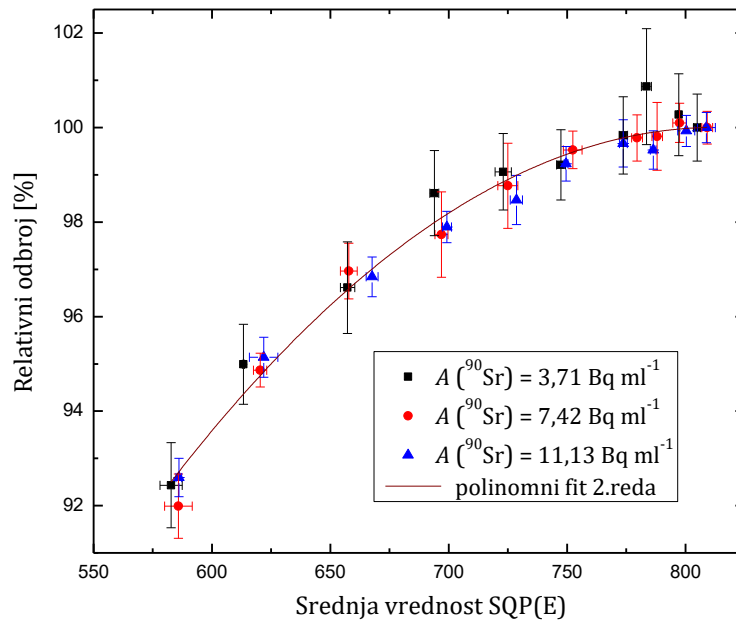
Dobijeni podaci merenjem spektara čistog alfa emitera za tri seta standarda različitih aktivnosti ^{241}Am prikazani su na Slici 2.14. Sa izraženijim opadanjem SQP(E) i višim nivoom prigušenja ($\text{SQP(E)} < 700$), alfa spektar se pomera ka nižim kanalima, ispod granica ROI, dok za $\text{SQP(E)} < 600$ većim delom čak nije ni obuhvaćen opsegom ROI (500-800 kanala). Sa prigušenjem se i površina pika smanjuje, te za korekcije nije dovoljno samo prilagoditi opseg ROI, već je neophodno ustanoviti korekcionu funkciju u zavisnosti od SQP(E) vrednosti. U jako prigušenim uzorcima gde je $\text{SQP(E)} \approx 650$, redukcija odbroja je izrazito visoka. Sve tri ^{241}Am aktivnosti daju istovetnu redukciju odbroja pri odgovarajućem SQP(E); funkcija korekcionne krive odbroja u alfa spektru data je ispod Slike 2.14.



Slika 2.14. Primer korekcionne krive obojenog prigušenja za alfa spektar (ROI 500 - 800 ch),

$$y(x) = 100,03(16) + \frac{-3,3(5) - 100,03(16)}{1 + \exp([x - 634,4(7)] / 21,3(4))}, \quad R^2 = 0,99993 \text{ (Stojković, 2015).}$$

Analogno, merenjem spektara čistog beta emitera u OptiPhase HiSafe 3 koktelu za tri seta standarda različitih aktivnosti ^{90}Sr dobijeni su podaci prikazani na Slici 2.15. Redukcija odbroja sva tri seta uzoraka ima isti trend pri odgovarajućem SQP(E), vrlo je blaga i postepena čak i u jako prigušenim uzorcima gde je $\text{SQP(E)} < 600$. Funkcija korekcionne krive odbroja (polinom drugog stepena) u beta spektru data je ispod Slike 2.15.



Slika 2.15. Primer korekcijske krive obojenog prigušenja za beta spektar (ROI 1 - 1000 ch),
 $y = 6,8(64) + 0,229(18)x - 1,41(13) \cdot 10^{-4}x^2$, $R^2 = 0,9827$ (Stojković, 2015).

Međutim, s obzirom da se u realnim prigušenim uzorcima mogu pojaviti istovremeno i alfa i beta emiteri, potrebno je ispitati i eventualnu α/β interferenciju u prisustvu rastućeg prigušenja ovakvih uzoraka. Pokazano je da se, u uzorcima u kojima su prisutni i α -emiteri i β -emiteri, sa porastom prigušenja menjaju funkcije redukcije odbroja u odnosu na dobijene fitove sa Slika 2.14 i 2.15, koje su dobijene pri merenju čistih alfa i beta emitera.

Što se tiče alfa odbroja u uzorcima u kojima je prisustna koncentracija i alfa i beta aktivnosti u razmeri $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$, trend detekcije redukovanih odbroja se i dalje može opisati Boltzmannovim fitom, ali se pokazalo da se podaci za $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$ ne mogu aproksimirati jednom funkcijom bez pravljenja većih odstupanja. Zaključuje se da se sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće beta aktivnosti, detektuje drastično smanjen alfa odbroj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti. Na primer, ukoliko je u uzorku prisutna samo koncentracija aktivnosti $^{241}\text{Am} \approx 3,7 \text{ Bq ml}^{-1}$, a prigušenje izrazito (SQP(E) ≈ 650), detektuje se $\sim 70\%$ alfa impulsa (Slika 2.14), dok je za istu alfa aktivnost i isti stepen prigušenja, ali ukoliko je u uzorku prisutna i desetak puta veća beta aktivnost, detektovano je svega $\sim 30\%$ alfa impulsa (Stojković et al., 2017a).

Situacija je još kompleksnija ukoliko se ispitaju odbroji u beta kanalima u uzorcima u kojima je prisustna koncentracija i alfa i beta aktivnosti u razmeri $A_\alpha/A_\beta \sim 1/10$ i $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$. Sa porastom prigušenja, a u prisustvu 10 puta veće alfa aktivnosti, detektuje se drastično veći beta broj u odnosu na realnu koncentraciju aktivnosti (za SQP(E) ≈ 650 detektovano je $> 160\%$ impulsa). Naime, spektar najjače prigušenog uzorka sa razmerom aktivnosti $A_\alpha/A_\beta \sim 10/1$, pomera se ka nižim kanalima i na njemu se jasno formira pik koji zapravo predstavlja alfa aktivnost pogrešno klasifikovanu kao beta i pomerenu sa uobičajenih 550–700 kanala ka kanalima nižih energija, zbog toga se odbroj u β -MCA prividno povećava (Stojković et al., 2017a). I druga istraživanja su potvrdila da u prisustvu jakih prigušenja dolazi do “curenja” alfa odbroja u beta prozor, i da je ono izraženije sa smanjenjem energije alfa čestica.

Zaključci koji su prihvaćeni u literaturi su sledeći: tokom simultanog merenja alfa/beta aktivnosti, ukoliko je odnos aktivnosti u uzorku $\alpha/\beta \approx 1$, čak i pri značajnim nivoima prigušenja, odstupanja izmerenih aktivnosti od njihovih referentnih vrednosti ne prelaze 5%. Sa druge strane, ukoliko je odnos α/β u opsegu od 1/100 do 100/1, u neprigušenim uzorcima mogu se izmeriti aktivnosti sa zadovoljavajućom tačnošću, osim u slučaju $\alpha/\beta = 100/1$, kada visoka alfa aktivnost utiče na merenje beta aktivnosti, za koju je dobijeno relativno odstupanje oko 18%. Ovaj problem postaje ozbiljniji sa povećavanjem stepena prigušenja u uzorku, s tim da je potvrđeno da velika alfa aktivnost u mnogo većoj meri dovodi do pogrešno izmerene beta aktivnosti nego u obrnutom slučaju. Na primer, ukoliko je beta aktivnost 100 puta manja od alfa aktivnosti u uzorku, sa porastom prigušenja relativna odstupanja za izmerenu beta aktivnost rastu sa 18% do $\approx 400\%$, dok u obrnutom slučaju ($A_\alpha/A_\beta = 1/100$) relativna odstupanja izmerene alfa aktivnosti rastu od 2% do 195% (Feng et al., 2013). Procedure korekcije koje bi se mogle uvesti u slučaju jako prigušenih uzoraka gde je dominantna ili alfa ili beta aktivnost, predstavljene su u pomenutom radu (Feng et al., 2013).

Tabela 2.2. Rezultati IAEA interkomparacije za merenja ukupnih α/β aktivnosti.

Godina	Uzorak	Referentna koncentracija aktivnosti	DP-UNS rezultat*	z-score	Oцена
2014	^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{210}Pb	$A_\alpha = 34 (13) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 101 (36) \text{ Bq l}^{-1}$	$A_\alpha = 37,8 (5) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 76,8 (10) \text{ Bq l}^{-1}$	0,29 -0,67	A A
	^{152}Eu , ^{226}Ra , ^{234}U , ^{235}U , ^{238}U , ^{241}Am	$A_\alpha = 38 (16) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 37 (15) \text{ Bq l}^{-1}$	$A_\alpha = 66,6 (9) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 37,5 (5) \text{ Bq l}^{-1}$	1,79 0,03	A A
2018	^{241}Am , ^{133}Ba , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{210}Pb	$A_\alpha = 104,5 (341) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 242 (76) \text{ Bq l}^{-1}$	$A_\alpha = 53,9 (29) \text{ Bq l}^{-1}$ $A_\beta = 79 (5) \text{ Bq l}^{-1}$	1,48 2,14	A W

* Ocene rezultata u izveštaju IAEA: *A-accepted* ($z < 2$), *W-warning* ($2 \leq z \leq 3$), *N-not accepted* ($z > 3$).

Da bi se problem prigušenja pri merenju ukupnih alfa/beta aktivnosti analizirao i korigovao, zahteva se obrada rezultata velikog broja uzoraka, pri čemu je očigledno da opisane metode korekcije i izbor optimalnog PSA parametra ne mogu u potpunosti obezbediti preciznu α/β separaciju. Ako su jako prigušeni uzorci visoko aktivni, metodu određivanja ukupnih α/β aktivnosti treba uzeti kao skrining test, s obzirom na to da se ni uz korekciju prigušenja neće dobiti precizni rezultati koncentracija α/β aktivnosti, ali će se ukazati na potrebu za merenjem pojedinačnih radionuklida na gama spektrometru.

Validacija metode. Rezultati merenja ukupnih koncentracija α/β aktivnosti dva uzorka, kao i njihovih z-vrednost vrednosti u okviru interkomparacije organizovane od strane Međunarodne agencije za atomsku energiju IAEA (*International Atomic Energy Agency*) 2014. i 2018. godine prikazani su u Tabeli 2.2. Svi prijavljeni rezultati imali su zadovoljavajuću tačnost i preciznost.

2.2.2. Direktna metoda

Prema ASTM metodi, priprema seta uzoraka za merenje na tačnom scintilacionom brojaču zahteva bar nekoliko dana. U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, koja sprovodi rutinsku radiološku analizu uzoraka voda, ispitana je mogućnost

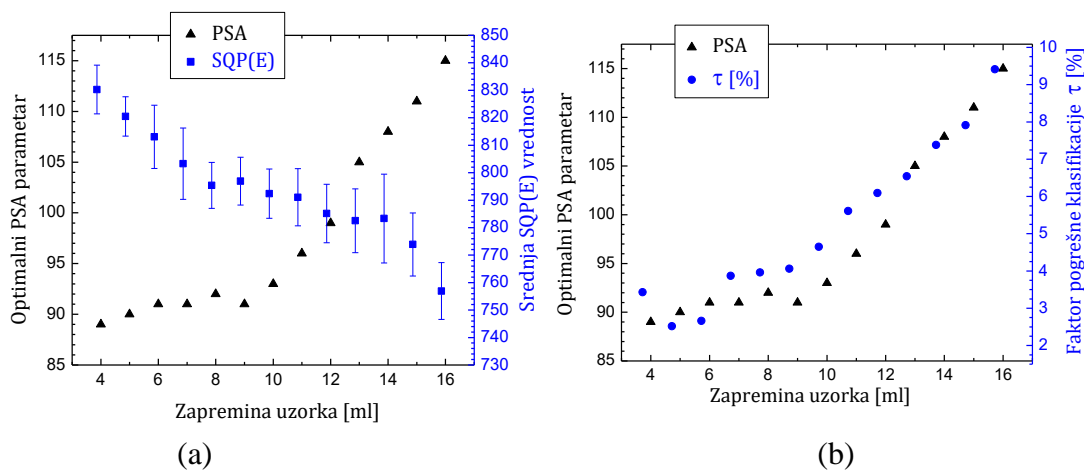
skrining analize uzoraka direktnom metodom, praktično bez prethodne hemijske pripreme i uparavanja do suvog ostatka. Uzorcima se dodaje HNO₃ kiselina (dok se ne dovedu do vrednosti pH ≤ 2), nakon čega se mešaju sa scintilacionim koktelom u staklenim vialima. Posle nekoliko sati stajanja u mraku radi eliminacije hemiluminescencije, uzorci se mogu meriti u tečnom scintilacionom brojaču, pa se rezultati merenja dobijaju svega nekoliko sati nakon dopremanja u laboratoriju. Ova metoda ima nesumnjivu prednost u slučaju nuklearnog akcidenta, kada je efikasna analiza većeg broja uzoraka iz životne sredine imperativ, iako će se dobiti znatno više *MDA* vrednosti i u alfa i u beta kanalima.

Direktna metoda je suštinski modifikovana ASTM metoda, jer se kalibracija sistema i račun ukupnih α/β aktivnosti sprovodi prema izrazima (2.3)-(2.15). Parametri efikasnosti karakteristični su isključivo za određeni zapreminski odnos uzorak : koktel u slučaju neprigušenih uzoraka. Takođe je neophodno izraditi kalibracione krive prigušenja snimanjem seta kalibracionih standarda u koje je dodavana rastuća koncentracija agensa prigušenja (najpogodniji je agens obojenog prigušenja, tj. žuta jestiva boja), kao što je demonstrirano na Slikama 2.12 i 2.13. Detekcioni limit u alfa, odnosno, beta kanalima, za neprigušene uzorke i za određeni zapreminski odnos određuje se prema izrazima:

$$MDA_{\alpha} = \frac{2,71+4,65\sqrt{R_{\alpha b} t_b}}{\varepsilon_{\alpha\alpha} V t_b} , \quad MDA_{\beta} = \frac{2,71+4,65\sqrt{R_{\beta b} t_b}}{\varepsilon_{\beta\beta} V t_b} . \quad (2.20)$$

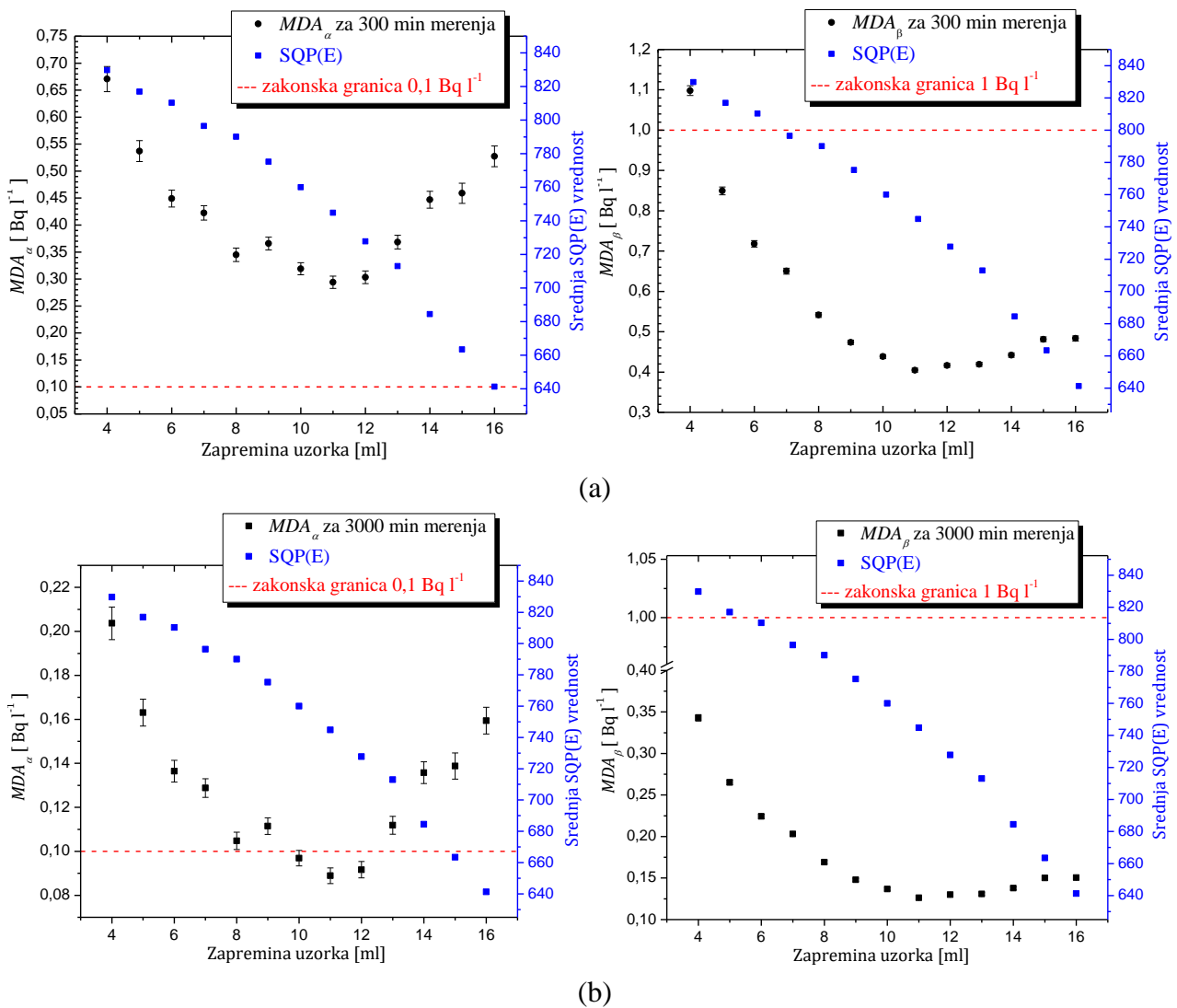
Kalibracija i optimizacija metode prikazana je na Slikama 2.16 i 2.17. Parametri kalibracije metode prikazani su u Tabeli 2.3. Istraživanje je urađeno sa UltimaGold AB koktelom, za koji su potvrđene najbolje performanse u smislu separacije α/β događaja. Za kalibraciju su pripremljeni rastvori čistog alfa emitera (²⁴¹Am) ukupne aktivnosti 75,14 Bq, i rastvori čistog beta emitera (⁹⁰Sr/⁹⁰Y) ukupne aktivnosti 71,07 Bq.

Prvi korak u proceduri postavljanja metode jeste izbor optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel, za koji se utvrdi najniža moguća vrednost faktora pogrešne klasifikacije α/β događaja, prigušenja, i minimalne detektabilne aktivnosti. Za najpreciznije rezultate, najpre treba utvrditi optimalan PSA nivo za svaki od ispitivanih zapreminskih odnosa, prema proceduri pokazanoj na Slici 2.8. Zavisnost optimalnog PSA nivoa od zapremine uzorka u vialu prikazana je na graficima na Slici 2.16. Na grafiku 2.16a) pokazano je i u kojoj meri sa povećanjem zapremine uzorka raste i nivo prigušenja (budući da SQP(E) vrednost opada). Srednja SQP(E) vrednost za dati zapreminski odnos uzorak : koktel izračunata je na osnovu tri ciklusa merenja. Grafik na Slici 2.16 b) pokazuje kako sa povećanjem zapremine uzorka raste i faktor pogrešne klasifikacije α/β događaja. S obzirom na ograničenje τ ≤ 5% (ISO 11740, 2010), zapremina uzorka ne treba da pređe 12 ml. Treba poznavati i kapacitet scintilacionog koktela u smislu maksimalne zapremine uzorka koja se može pomešati sa koktelom.



Slika 2.16. (a) Zavisnost optimalnog PSA parametra i indikatora prigušenja SQP(E) od zapremine uzorka. (b) Zavisnost optimalnog PSA parametra i faktora pogrešne klasifikacije α/β događaja od zapremine uzorka (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Osnovni parametar prema kojem se vrši selekcija optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel je prag detekcije, tj. minimalna detektabilna aktivnost, *MDA*, u α -ROI i β -ROI. Merenja svakog uzorka izvršena su na optimalnom PSA nivou utvrđenom za svaku od ispitivanih zapremina uzorka (na osnovu kojih se može zaključiti i zapreminski odnos uzorak:koktel), što je prikazano na graficima na Slici 2.17. U direktnoj metodi vrednosti *MDA* će svakako biti značajno veće u odnosu na ASTM metodu (i do 20 puta veće). Može se primetiti na graficima 2.17a da *MDA* u α -MCA čak prevazilazi propisane zakonske granice radioaktivnosti u Srbiji ukoliko su merenja neaktivnih uzoraka izvršena tokom 300 min (mada su ispod granice od $0,5 \text{ Bq l}^{-1}$ koju propisuje Svetska zdravstvena organizacija (WHO, 2017)). Ispod propisane granice od $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ može se doći pri dužim merenjima od 3000 min, kao što je predstavljeno na graficima na Slici 2.17 b). Očito je da se najniže vrednosti *MDA*, u α -ROI i u β -ROI, postižu kada je zapremina uzorka 11 ml (imajući u vidu ukupnu zapreminu od 20 ml, minimalno *MDA* se dobija pri odnosu 11:9 uzorak : koktel), te se 11:9 zapreminski odnos može ustanoviti kao radni odnos u kojem se pripremaju analizirani uzorci. Na Slici 2.17 zanimljivo je pratiti i porast nivoa prigušenja u neaktivnim uzorcima sa porastom zapremine uzorka. Srednja SQP(E) vrednost za dati zapreminski odnos uzorak : koktel izračunata je na osnovu određivanja odbroja neaktivnih uzoraka, koji su pripremljeni sa destilovanom vodom. Analogno SQP(E) vrednostima u aktivnim uzorcima, Slika 2.16 a), zapaža se sve veći stepen prigušenja kako zapremina uzorka raste, što je očekivano, s obzirom na to da dodavanje vode takođe izaziva blago prigušenje (L'Annunziata, 2012).



Slika 2.17. Zavisnost minimalne detektibilne alfa/beta aktivnosti od zapremine uzorka, pri čemu je označen nivo zakonske granice, za merenja u trajanju od (a) 300 min, (b) 3000 min.

Parametri dobijeni za različite zapreminske odnose, ispitani u cilju optimizacije direktne metode, prikazani su Tabeli 2.3. U nižim zapreminama su više efikasnosti detekcije, ali su i viši detekcioni limiti, pa zaključujemo da takvi zapreminski odnosi nisu pogodni. Faktori pogrešne klasifikacije α/β događaja postepeno rastu sa povećanjem zapremine, zajedno sa stepenom prigušenja. Dakle, može se zaključiti da je optimalan odnos uzorak : koktel 11 : 9 i pri tom odnosu se koncentracije aktivnosti iznad $MDA_{\alpha} = 0,294(11) \text{ Bq l}^{-1}$ i $MDA_{\beta} = 0,405(5) \text{ Bq l}^{-1}$ mogu izmeriti tokom merenja uzorka za $t_b=300$ min na podešenom optimalnom nivou $PSA=96$. Kako je već pomenuto u ASTM metodi, MDA vrednosti, dobijene u direktnoj metodi, mogu biti redukovane i do dvadesetak puta ukoliko se uzorci upare do suvog ostatka pre mešanja sa koktelom, što je vremenski zahtevna procedura. Moguće je i direktnom metodom dostići granice detekcije ispod zakonskih granica od $0,1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu alfa aktivnost i $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ za ukupnu beta aktivnost (Službeni glasnik RS 36/2018), $MDA_{\alpha} = 0,089(4) \text{ Bq l}^{-1}$ i $MDA_{\beta} = 0,1263(15) \text{ Bq l}^{-1}$ tokom merenja uzorka za $t_b = 3000$ min na podešenom optimalnom nivou $PSA=96$.

Tabela 2.3. Zavisnost efikasnosti detekcije i faktora pogrešne klasifikacije α/β događaja za različite zapremnske odnose uzorak:koktel (Stojković et al., 2017b).

Odnos uzorak:koktel	$\epsilon_{\alpha\alpha}$ [%]	$\epsilon_{\alpha\beta}$ [%]	$\epsilon_{\beta\beta}$ [%]	$\epsilon_{\beta\alpha}$ [%]	X_{α}	X_{β}
4:16	96,98 (23)	4,89 (5)	190,2 (10)	3,36 (6)	0,0505 (6)	0,0177 (3)
5:15	96,9 (3)	5,26 (5)	191,4 (10)	3,54 (3)	0,0543 (6)	0,01848 (18)
6:14	96,5 (3)	5,29 (4)	190,4 (10)	3,78 (6)	0,054 (4)	0,0199 (3)
7:13	95,9 (3)	5,26 (9)	183,5 (10)	3,911 (23)	0,0550 (10)	0,02131 (18)
8:12	94,26 (24)	5,472 (23)	189,4 (10)	4,83 (3)	0,0581 (3)	0,02552 (20)
9:11	86,12 (19)	5,57 (5)	190,7 (10)	6,82 (9)	0,0646 (6)	0,0358 (5)
10:10	81,53 (17)	5,04 (8)	180,2 (9)	7,48 (12)	0,0618 (10)	0,0414 (7)
11:9	72,43 (20)	4,84 (3)	173,9 (9)	8,02 (5)	0,0669 (5)	0,0461 (4)
12:8	64,40 (16)	4,12 (5)	158,1 (8)	5,40 (8)	0,0640 (8)	0,0341 (6)
13:7	54,33 (23)	3,703 (16)	137,6 (8)	5,97 (8)	0,0682 (4)	0,434 (6)
14:6	41,57 (15)	3,65 (3)	121,2 (6)	5,48 (4)	0,0877 (7)	0,0452 (4)
15:5	34,03 (13)	3,44 (3)	105,1 (7)	5,03 (7)	0,1010 (10)	0,0478 (7)
16:4	27,77 (6)	3,457 (12)	92,7 (5)	5,72 (13)	0,1245 (5)	0,0617 (15)

Ovako pojednostavljena, tj. direktna metoda, sadrži potencijalni problem, budući da bi, bez procedure uparavanja uzoraka, u ukupnu α/β koncentraciju aktivnosti mogla biti uračunata i koncentracija aktivnosti radona ili tricijuma, ukoliko su prisutni u uzorku. Radon bi se mogao eliminisati samim postupkom uzorkovanja – ukoliko se boce u kojima se sakuplja uzorak vode ne bi napunile do vrha, time bi se postigla emanacija radona iz uzorka vode u vazduh. Tricijum se može eliminisati iz ukupnog beta spektra redukcijom mernog prozora – s obzirom na to da je niskoenergetski beta emiter, njegov spektar se formira u ROI 1-250 kanala, dakle, ukoliko bi se posmatrao ROI 250-1000, odbroji koji potiču od raspada tricijuma ne bi bili uračunati u kumulativan beta spektar.

Validacija metode. U Tabeli 2.4 prikazani su rezultati merenja direktnom metodom za nekoliko uzoraka u koje je dodata odgovarajuća aktivnost standardnih referentnih materijala ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, pri čemu su koncentracije aktivnosti visoke (oko 600 Bq l^{-1} i iznad 3000 Bq l^{-1}), poput onih koje se očekuju u slučaju nuklearnog akcidenta. S druge strane, u Tabeli 2.5 dati su rezultati merenja uzoraka sa dodatim koncentracijama aktivnosti ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ blizu MDA pa do približno 15 puta većom od MDA postignutom za 300 min merenja, koje se mogu naći u podzemnim i pijaćim vodama (ali koje bi svakako poticale od prirodnih radionuklida), pri čemu je dato poređenje merenja direktnom i ASTM metodom. Svi uzorci su spremljeni u plastičnim bocama zapremina 2l sa destilovanom vodom, zakišeljani pomoću HNO_3 , u koje su zatim dodate odgovarajuće aktivnosti ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ standarda. Iz tih boca pripremljeni su uzorci u staklenim vialima zapremine 20 ml sa UltimaGold AB koktelom u razmeri 11 : 9. Uzorci su pripremani u tri probe i mereni 300 min na tečnom scinitlacionom spektrometru Quantulus1220.

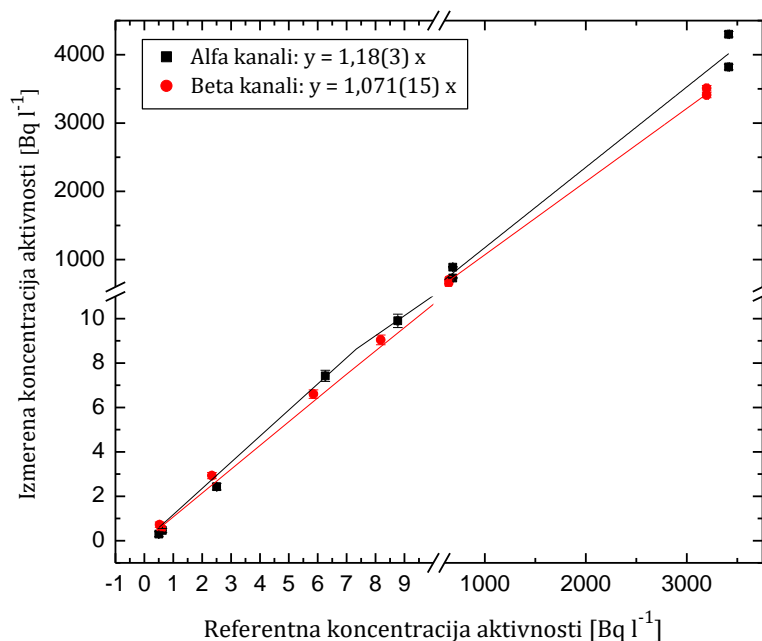
Tabela 2.4. Validacija direktne metode na visokoaktivnim spajkovanim uzorcima (Stojković et al., 2017b).

Referentna vrednost A [Bq ml ⁻¹]	Izmerena vrednost A [Bq ml ⁻¹]	Relativna devijacija δ [%]
$A(^{241}\text{Am}) = 3,415(7)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 3,197(16)$	$A_\alpha = 3,82(4)$ $A_\beta = 3,41(4)$	11,9 6,7
$A(^{241}\text{Am}) = 3,415(7)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 0,639(3)$	$A_\alpha = 4,30(4)$ $A_\beta = 0,702(8)$	26,0 9,9
$A(^{241}\text{Am}) = 0,6831(14)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 0,639(3)$	$A_\alpha = 0,890(9)$ $A_\beta = 0,649(7)$	30,3 1,6
$A(^{241}\text{Am}) = 0,6831(14)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 3,197(16)$	$A_\alpha = 0,730(8)$ $A_\beta = 3,51(4)$	6,9 9,7

Rezultati merenja pokazuju da i direktna metoda i ASTM metoda mogu da daju precenjene vrednosti i relativna odstupanja i do 40%. Pomenuti eksperimenti su indikacija da merenja ukupnih α/β aktivnosti predstavljaju samo skrining metode kojima se na brz, jednostavan, efektan i jeftin način može ispitati da li uzorak podzemnih ili površinskih voda sadrži povećane koncentracije nekog radionuklida ili je radiološki bezbedan. Prednost ASTM metode je u nižoj granici detekcije zbog procedure uparavanja uzoraka koja za set uzoraka traje 10–14 dana, pa je ASTM metoda prihvaćena kao adekvatna u okviru kontinuiranog monitoringa uzoraka u životnoj sredini. S druge strane, u slučaju nuklearnog akcidenta ili havarije nuklearne elektrane, direktna metoda osigurava daleko bržu proceduru preliminarne radiološke analize velikog broja uzoraka. Procene se dobijaju nakon 10 sati po dopremanju u laboratoriju (5 sati stajanja uzoraka u mraku i 5 sati merenja), uz navedene vrednosti MDA (Slika 2.17), međutim, tokom dužih merenja (oko 50 sati) mogu se dostići i MDA vrednosti ispod zakonski dozvoljenog nivoa, što je i prihvatljivo u slučaju ispitivanja potencijalne kontaminacije voda.

Tabela 2.5. Validacija direktne metode na uzorcima sa dodatim aktivnostima ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ i poređenje sa rezultatima ASTM metode (Stojković et al., 2017b).

Referentna vrednost A [Bq l ⁻¹]	Direktna α/β metoda		ASTM metoda	
	Izmerena vrednost A [Bq l ⁻¹]	Relativna devijacija δ [%]	Izmerena vrednost A [Bq l ⁻¹]	Relativna devijacija δ [%]
$A(^{241}\text{Am}) = 0,626(3)$	$A_\alpha = 0,46(9)$ $A_\beta < MDA_\beta$	26,5 -	$A_\alpha = 0,496(25)$ $A_\beta = 0,10(4)$	20,8 /
$A(^{241}\text{Am}) = 2,505(8)$	$A_\alpha = 2,43(15)$ $A_\beta < MDA_\beta$	3,0 -	$A_\alpha = 1,57(4)$ $A_\beta = 0,10(4)$	37,3 /
$A(^{90}\text{Sr}) = 0,584(5)$	$A_\alpha < MDA_\alpha$ $A_\beta = 0,56(11)$	- 4,1	$A_\alpha = 0,047(11)$ $A_\beta = 0,66(4)$	/ 13,0
$A(^{90}\text{Sr}) = 2,338(18)$	$A_\alpha < MDA_\alpha$ $A_\beta = 2,93(14)$	- 25,3	$A_\alpha = 0,062(13)$ $A_\beta = 2,47(6)$	/ 5,6
$A(^{241}\text{Am}) = 0,5010(24)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 5,85(4)$	$A_\alpha < MDA_\alpha$ $A_\beta = 6,60(19)$	>41,3 12,8	$A_\alpha = 0,430(25)$ $A_\beta = 5,84(9)$	14,2 0,2
$A(^{241}\text{Am}) = 6,262(19)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 0,526(4)$	$A_\alpha = 7,42(25)$ $A_\beta = 0,72(12)$	18,5 36,9	$A_\alpha = 5,41(9)$ $A_\beta = 0,63(4)$	13,6 19,8
$A(^{241}\text{Am}) = 8,77(3)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 8,18(6)$	$A_\alpha = 9,9(3)$ $A_\beta = 9,04(22)$	12,9 10,5	$A(^{241}\text{Am}) = 7,92(12)$ $A(^{90}\text{Sr}) = 8,21(11)$	9,7 0,4



Slika 2.18. Rezultati validacije direktne α/β metode na uzorcima u koje su dodate odgovarajuće aktivnosti ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Stojković et al., 2017c).

Svi rezultati merenja u širokom opsegu koncentracija aktivnosti dobijeni direktnom metodom prikazani su na Slici 2.18. Koeficijenti korelacije su 1,18(3) za merenje ukupne alfa aktivnosti, i 1,071(15) pri merenju ukupne beta aktivnosti. Ovakvi rezultati upućuju da direktna metoda u opštem slučaju ima tendenciju da daje uvećane vrednosti i u alfa i u beta kanalima. Za sve uzorke u kojima su dodate odgovarajuće aktivnosti aktivnostima ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, direktna α/β metoda dala je uvećane vrednosti niskih koncentracija aktivnosti do ~40% (Tabela 2.5), dok su relativne devijacije za visoko aktivne uzorke bile do ~30% za alfa i ~10% za beta aktivnosti (Tabela 2.4). S druge strane, važno je napomenuti da su slični rezultati dobijeni i na osnovu ASTM metode. Zaključujemo da obe metode, ASTM i direktna metoda merenja ukupne α/β aktivnosti, ne daju egzaktna merenja, već predstavljaju skrining testove pogodne za radioanalizu uzoraka iz čovekovog okruženja, pogotovo za sprovođenje monitoringa u okolini nuklearnih elektrana. Značajna razlika je u pragu detekcije koji je i do 20 puta niži ukoliko se uzorci pripremaju prema ASTM metodi.

2.3. Određivanje sadržaja tricijuma ^3H

Monitoring sadržaja tricijuma u pijaćim, površinskim i podzemnim vodama obavezno se sprovodi u okolini nuklearnih elektrana radi kontrole njegovog otpuštanja u životnu sredinu (podzemnim pravcima transporta ova voda sa povećanom koncentracijom aktivnosti tricijuma može doći do bunara iz kojeg se voda koristi kao voda za piće), u dozimetriji i procenama rizika po zdravlje stanovništva. Podaci o nivou tricijuma u hidrosferi i biosferi potrebni su radi proučavanja dinamike i mešanja vodenih tokova i datiranja voda u hidrogeologiji i hidrologiji.

Tricijum je radionuklid koji se kontinuirano proizvodi u reakcijama kosmičkih zraka sa molekulima atmosfere, a u periodu od 1954–1962. godine velika količina tricijuma je distribuirana u stratosferi tokom nuklearnih aktivnosti. Danas su nuklearni reaktori (posebno *Heavy Water Reactors*, HWR) dominantan izvor tricijuma, pored njegove prirodne aktivnosti stvorene interakcijama kosmičkog zračenja. Pre nuklearnog doba, prirodna aktivnost tricijuma u padavinama iznosila je 0,12-0,9 Bq l⁻¹, danas je utvrđeno da varira 1–2 Bq l⁻¹ (Varlam et al., 2009; Janković et

al., 2016). Što se tiče distribucije u prirodi, ~ 90% ukupnog tricijuma je u hidrosferi, troposfera sadrži do 0,3 % (0,1 % u obliku vodene pare, 0,02–0,2% u molekulskom obliku gasa vodonika, < 0,04% u sastavu metana), a 10% tricijuma je u stratosferi, dominantno u sastavu molekula vode HTO.

Prilikom raspada tricijuma (${}^3_1\text{H} \rightarrow {}^3_2\text{He} + e^- + \bar{\nu}_e$), emituje se β -čestica prosečne energije od 5,7 keV, a njena maksimalna energija može iznositi 18 keV, stoga tricijum spada u najmanje opasne radionuklide. Period poluraspada tricijuma iznosi 12,32 godine, odnosno 4500 (8) dana. Biološki period⁴ je 9,4 dana (efektivni biološki period poluraspada iznosi 10–12 dana, a veći unos vode u organizam ga redukuje za faktor 2 ili više), i može da varira usled različitih brzina izlučivanja, temperature i unosa tečnosti i može biti skraćen na svega 2–3 dana (sa povećanjem unosa tečnosti sa 2 l na 20 l) ili čak na 4–8 sati dijalizom.

Evropski standard, kao i zakonska regulativa Republike Srbije, propisuju gornju dozvoljenu granicu aktivnosti tricijuma u površinskoj vodi od 100 Bq l⁻¹ (2013/51/EURATOM; Službeni glasnik RS 36/2018). Ova vrednost nije dobijena na osnovu razmatranja zdravstvenih efekata prilikom konzumiranja vode, već na osnovu karakterističnih vrednosti dobijenih tokom monitoringa. Aktivnost od 100 Bq l⁻¹ je indikacija curenja ili kontrolisanog otpuštanja tricijuma iz obližnjeg reaktora, i ukazuje na potrebu merenja aktivnosti radionuklida i u pijaćim vodama. Preporučene performanse analitičkog metoda za merenje ${}^3\text{H}$ su limit detekcije koji nije iznad 10 Bq l⁻¹ (2013/51/EURATOM). Sa zdravstvenog aspekta, limit za odraslog čoveka od 70 kg koji unosi 2 l vode dnevno je postavljen na 10000 Bq l⁻¹ (WHO, 2017).

Merenje niskih aktivnosti tricijuma u padavinama, površinskim vodama i podzemnim vodama, zahteva posebne tehnike pripreme samih uzoraka i veliku osetljivost detektora. Tricijum se može meriti tehnikama tačne scintilacione spektroskopije (LSC) i u gasnim proporcionalnim brojačima (GPC). GPC tehnika zahteva hemijsku konverziju tečnosti, odnosno vode u odgovarajući gas. Analiza voda je pogodnija LSC metodama zbog manje zahtevne pripreme uzorka i veće efikasnosti brojanja. LSC metod, ukoliko se uzorci elektrolitički obogate, daje preciznije rezultate sa manjom mernom nesigurnošću i daleko je pogodniji za merenje niskih aktivnosti jer ima nižu granicu detekcije (Barešić et al., 2010; José Madruga et al., 2008). Granice detekcije za LSC detektore sa niskim nivoom pozadinskog zračenja, ukoliko se mere uzorci koji nisu prethodno elektrolitički obogaćeni, reda su 1–3 Bq l⁻¹. Obogaćenje tricijumom u analitičke svrhe (povećavanje koncentracije tricijuma u uzorcima) najčešće se postiže elektrolizom, koja daje detekcione limite (0,03 - 0,05) Bq l⁻¹ (Krajcar Bronić et al., 2012). Često je potrebna i separacija tricijuma, radi redukcije ostalih izotopa otpuštenih u sredini, npr. pri analizi uzoraka iz termonuklearnih reaktora, a to se postiže tehnikama termalne difuzije i gasne hromatografije.

U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, sprovodi se kontinuirani monitoring ${}^3\text{H}$ sadržaja u površinskim i pijaćim vodama, u svrhu kontrole radiološkog izlaganja stanovništva. Ove potrebe ne zahtevaju elektrolitičko obogaćenje uzoraka, te su u laboratoriji razvijene ASTM metoda (ASTM D 4107-08, 2006) (podrazumeva pripremu uzoraka destilacijom) i direktna metoda (uzorak se direktno meša sa scintilacionim koktelom), koje obezbeđuju adekvatan prag detekcije od oko 2 Bq l⁻¹.

⁴ Biološki poluživot je vreme potrebno da se iz organizma fizički ukloni polovina primljene aktivnosti.

2.3.1. Standardna ASTM D 4107-08 metoda

Destilacija može poslužiti izotopskom obogaćenju, budući da su brzine napuštanja atoma ili molekula površine neke tečnosti inverzno proporcionalne kvadratnom korenu njihovih masa. Stepenn separacije molekula HTO i H₂O, na 100 °C, iznosi svega 1,036 (Jacobs, 1968). Prednosti metode destilacije su jednostavnost i operativna bezbednost, mada metod nije ekonomičan jer relativno dugo traje i postiže se vrlo mali faktor obogaćenja. Zato se postupak destilacije uzorka vode najčešće koristi samo kao procedura pročišćenja uzorka vode, koja je posebno značajna ukoliko je uzorak obojen ili ukoliko na osnovu njegovog porekla pretpostavljamo da su u njemu rastvorene organske hemikalije ili neke druge supstance koje mogu ometati detekciju. Destilacijom se uklanjaju nečistoće koje vrlo često mogu predstavljati izvor prigušenja. Sve mehaničke nečistoće mogu se odstraniti pomoću grube filtracije, a kalijum-permanganat se dodaje pre destilacije kako bi oksidovale organske nečistoće koje su eventualno prisutne u uzorku vode, i koje bi prigušile emisiju svetlosti. Takođe se dodaje i natrijum-hidroksid kako bi se sprečilo da drugi radioaktivni izotopi, koji su eventualno prisutni (¹³¹I i ¹⁴C) ne pređu u destilat zajedno sa tricijumom. Za analizu se koristi destilat prikupljen sredinom destilacije, jer početna i krajnja frakcija mogu sadržati organske nečistoće koje bi mogle da proizvedu različite interferencije prilikom merenja. Dobija se “čist” destilat koji ne sadrži druge aktivne izotope osim ³H.

Procedura pripreme kalibracionih uzoraka i uzoraka za analizu (ASTM D 4107-08, 2006). Postupak u laboratoriji podrazumeva sledeće korake:

- u 1 l vode sa niskim sadržajem tricijuma (nedestilovane bunarske vode bez ³H, RW, *raw water*) odmeri se ³H standard⁵, te se dobija RWTS (*raw water tritium standard solution*).
- 600 ml vode (RW) se destiluje, te se dobija DRW (*distilled raw water*) za određivanje fona, tj. dobijaju se fonski uzorci.
- u 500 ml DRW se dodaje ³H standard tako da se dobije ista aktivnost kao RWTS rastvora, dobija se destilovani standard tricijuma DWTS (*distilled water tritium standard solution*).
- 100 ml RWTS se destiluje, pri čemu se dodaju 0,5 g natrijum-hidroksida, 0,1 g kalijum-permanganata i kuglice za ključanje. Prvih 10 ml destilata se odbacuje, a srednja frakcija od 50 ml sakuplja se za analizu. Isti postupak se ponavlja još dva puta, da bi se dobila tri ista uzorka koja se analiziraju. Pripremljen rastvor je DRWTS, destilovani raw water ³H standard – (*distilled raw water tritium standard*).

Nakon pripreme po tri viala DRWTS, DWTS i DRW (meša se 8 ml destilata i 12 ml scintilatora), i njihovog odlaganja u mraku do 24 h radi eliminacije hemiluminescencije, uzorci se mere na LS brojaču. Efikasnost detekcije ε i njena merna nesigurnost $u(\varepsilon)$ računaju se prema izrazima:

$$\varepsilon = \frac{R_{DWTS} - R_{DRW}}{A_{DWTS}}, \quad u(\varepsilon) = \sqrt{\frac{\frac{R_{DWTS} + R_{DRW}}{t_{DWTS} t_{DRW}}}{A_{DWTS}^2} + \varepsilon^2 \left(\frac{u(A_{DWTS})}{A_{DWTS}}\right)^2}, \quad (2.21)$$

gde su:

A_{DWTS} [Bq] i $u(A_{DWTS})$ [Bq] – aktivnost tricijumskog standarda DWTS i njena merna nesigurnost;

R_{DRW} [s⁻¹] – odbroj za fonski izvor (*background* ili DRW);

R_{DWTS} [s⁻¹] – odbroj tricijumskog standarda DWTS;

t_{DWTS} [s] i t_{DRW} [s] – vreme merenja DWTS uzorka i DRW, respektivno.

⁵ Preporuka ASTM D 4107-08 metode je da koncentracija aktivnosti RWTS i DWTS bude 17 Bq ml⁻¹.

Korekcionni faktor F dobija se kao:

$$F = \frac{R_{DRWTS} - R_{DRW}}{\varepsilon \cdot A_{RWTS}}, \quad (2.22)$$

gde su:

R_{DRWTS} [s^{-1}] – odbroj DRWTS;

A_{RWTS} [Bq] – aktivnost tricijumskog standarda RWTS.

Koncentracija aktivnosti uzorka A [$Bq\ l^{-1}$] se računa prema:

$$A = \frac{R_a - R_{DRW}}{\varepsilon F V e^{-\lambda t}}, \quad (2.23)$$

gde su:

V – zapremina uzorka (=0,008 l);

R_a [s^{-1}] – odbroj uzorka;

λ [d^{-1}] – konstanta raspada tricijuma $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$, $T_{1/2} = 4500$ dana;

t [d] – vreme od trenutka uzorkovanja do trenutka merenja.

Ocena mernih nesigurnosti vrši se prema izrazima:

$$u_{CC}(A) = \frac{\sqrt{\frac{R_a + R_{DRW}}{t_a} + \frac{R_{DRW}}{t_{DRW}}}}{\varepsilon F V e^{-\lambda t}}, \quad (2.24)$$

$$u_c(A) = \sqrt{u_{CC}^2(AC) + AC^2 \left[\left(\frac{u(F)}{F} \right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V} \right)^2 + \left(\frac{u(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)^2 \right]}, \quad (2.25)$$

gde su:

$u_{CC}(A)$ [$Bq\ l^{-1}$] – standardna merna nesigurnost brojanja;

$u_c(A)$ [$Bq\ l^{-1}$] – merna nesigurnost dobijene koncentracije aktivnosti tricijuma;

$u(V)$ [l] i $u(F)$ – standardna merna nesigurnost zapremine uzorka i korekcionog faktora, respektivno.

Za svako merenje potrebno je odrediti kritičnu koncentraciju aktivnosti L_C [$Bq\ l^{-1}$]:

$$L_C = \frac{1,645 \sqrt{R_{DRW} t_a \left(1 + \frac{t_a}{t_{DRW}} \right)}}{\varepsilon t_a F V e^{-\lambda t}}, \quad (2.26)$$

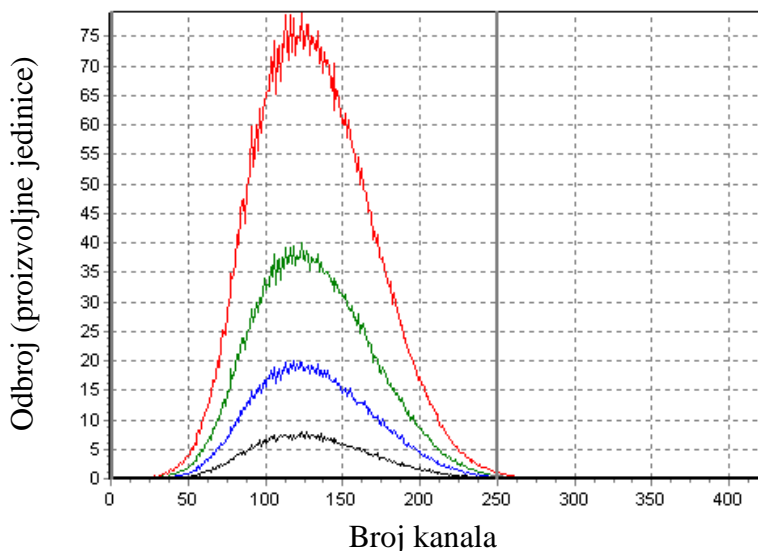
pri čemu je za svako merenje vreme merenja uzorka t_a i vreme merenja fona t_{DRW} isto, $t_a = t_{DRW}$ [s]. Izmerena koncentracija aktivnosti tricijuma u analiziranom uzorku, može se uporediti sa L_C kako bi se odredilo da li je sigurno tricijum prisutan u uzorku.

Minimalna detektabilna koncentracija aktivnosti, MDA [$Bq\ l^{-1}$], računa se prema:

$$MDA = \frac{2,71 + 3,29 \sqrt{R_{DRW} t_a \left(1 + \frac{t_a}{t_{DRW}} \right)}}{\varepsilon t_a F V e^{-\lambda t}}. \quad (2.27)$$

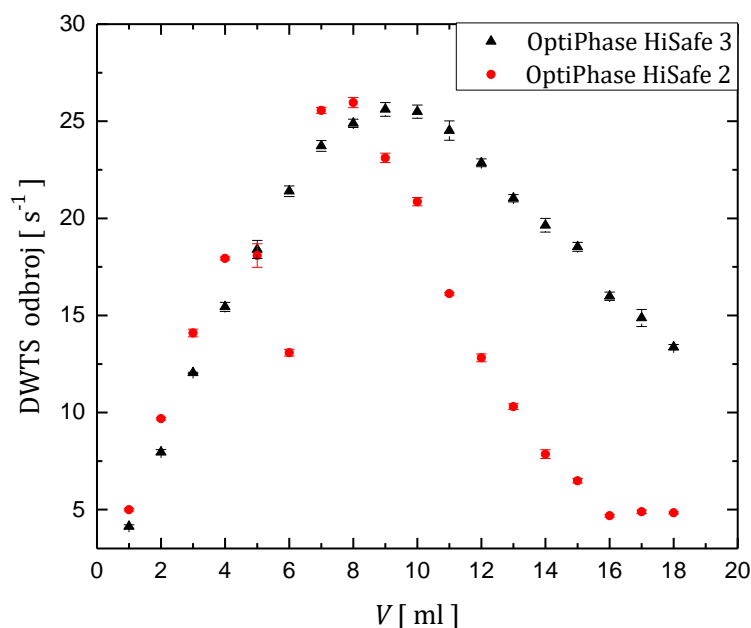
Uzorci u kojima je potrebno izmeriti sadržaj tricijuma pripremaju se na sledeći način: u 100 ml vode doda se 0,5 g NaOH i 0,1 g $KMnO_4$. Srednja frakcija destilata sakuplja sa za analizu tricijuma, a ostale frakcije destilata se odbacuju. Prikupljeni destilat se dobro promeša i količina od maksimalno 8 ml se meša sa 12 ml LS koktela. Posle određenog vremena odlaganja uzoraka u mraku, oni se mere u tečnom scintilacionom brojaču. Za merenja na Quantulusu najčešće se koristi unapred definisana konfiguracija MCA (višekanalnog analizatora) ponuđena u WinQ softveru. Ova konfiguracija eliminiše šum između fotomultiplikatorskih cevi kao i koincidentne signale iz zaštite i iz uzorka. S druge strane, moguće je i podesiti manuelno MCA konfiguraciju, u kojoj se snima i hemiluminescentni spektar koji se nalazi u energetsom opsegu 3H signala preko DCOS u Half 2 (SP11), a zadržava spektar koji potiče od aktivnosti uzorka u Half 1 (SP12), ta konfiguracija je data u (Grahek et al., 2016).

Spektri koji su generisani nakon brojanja kalibracionih uzoraka prikazani su na Slici 2.19. Pre merenja, prozor koji se koristi za merenja tricijuma (ROI), podešen je na kanale 1–250 (Nikolov et al., 2013), a određen je na osnovu snimanja spektara tricijuma i neaktivnog uzorka, u cilju dobijanja maksimalne vrednosti *FOM* (*Figure of Merit*) parametra, koji određuje kvalitet metode merenja.



Slika 2.19. Izgled spektara standarda tricijuma različitih koncentracija aktivnosti (EasyView) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Poznato je da se povećavanjem zapremine koktela povećava i efikasnost detekcije, ali u isto vreme raste i fonski odbroj (zbog porasta interakcija kosmičkog zračenja u koktelu), što dovodi do opadanja *FOM* vrednosti (Komosa and Slepecka, 2010). U cilju provere optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel, DWTS rastvor je u različitim zapreminskim odnosima mešan sa scintilatorima OptiPhase HiSafe 2 i OptiPhase HiSafe 3 u plastičnim vialima fiksirane ukupne zapremine od 20 ml. Merenja su izvršena sa po 3 ciklusa za svaki uzorak sa vremenom merenja 5 min/ciklus. Rezultati na Slici 2.20 pokazuju odbroje DWTS standarda tricijuma u zavisnosti od zapremine uzorka, na osnovu kojih je moguće odrediti optimalan zapreminski odnos. Očigledno da je optimalan odnos zapremina aktivan rastvor : scintilacioni koktel = 9 : 11 ml za OptiPhase HiSafe 3 i 8 : 12 ml za OptiPhase HiSafe 2. Nije poznato šta je prouzrokovalo nedoslednost koju je pokazalo merenje uzorka 6 : 14 ml za OptiPhase HiSafe 2. Međutim, s obzirom da ekološki uzorci mogu indukovati faznu separaciju (Schonhofer, 1994; Pujol and Sanchez-Kabeza, 1999), preporuka je da se uzorci uvek pripremaju u odnosu 8:12.



Slika 2.20. Zavisnost DWTS odbroja od zapremine uzorka (Jakonić et al., 2014b).

Efikasnost ^3H detekcije u ASTM metodi za dva scintilaciona koktela prikazana je u Tabeli 2.6. Maksimalna vrednost efikasnosti detekcije pri merenju tricijuma LSC metodom može biti između 50 i 60% (PerkinElmer, 2007). Na osnovu predstavljenih rezultata, utvrđeno je da UltimaGold LLT ima bolju efikasnost detekcije i niži detekcioni limit od OptiPhase HiSafe 3 koktela, pa je to scintilacioni koktel preporučen za merenje niskih aktivnosti tricijuma. Pokazalo se i da UltimaGold LLT ima bolju otpornost na prigušenje u odnosu na OptiPhase HiSafe 3, posebno kada su u pitanju viši nivoi prigušenja (eng. *quench*) ($\text{SQP(E)} < 600$) (Stojković et al., 2015a).

Tabela 2.6. ASTM kalibracija za dva scintilaciona koktela (Stojković et al., 2018b).

Scintilacioni koktel	Efikasnost [%]	Recovery faktor	R_{DRW} [s ⁻¹]	MDA [Bq l ⁻¹] ($t_{DRW} = 600$ min)
OptiPhase HiSafe 3	30,5 (6)	1,0016	0,025	1,7
UltimaGold LLT	35,8 (7)	0,9891	0,023	1,4

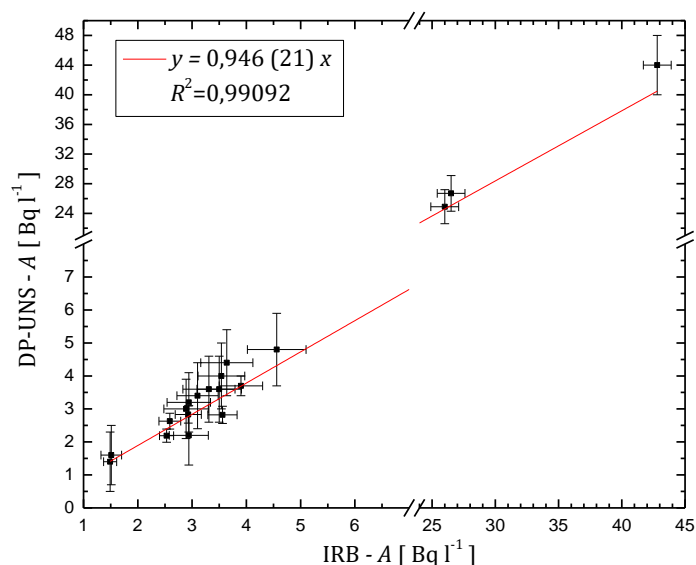
Minimalna granica detekcije postignuta za 90 min merenja iznosi 3,5 Bq l⁻¹; za 300 min merenja smanjuje se na 2,1 Bq l⁻¹ u slučaju OptiPhase HiSafe 3 koktela (Nikolov et al., 2013). U Tabeli 2.6 date su MDA vrednosti tokom 600 min merenja, odakle zaključujemo da destilacija kao metoda daje zadovoljavajuće rezultate pri merenju uzoraka pijaćih ili površinskih voda u cilju monitoringa koncentracije aktivnosti tricijuma i dozimetrijskim proračunima izloženosti stanovništva. Određivanje sadržaja tricijuma u hidrološkim i hidrogeološkim istraživanjima zahteva značajno niži prag detekcije, što se može postići elektrolitičkim obogaćenjem uzoraka pre merenja.

Validacija metode. Rezultati međulaboratorijskih poređenja IRB – Laboratorije za merenje niskih radioaktivnosti na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, u kojoj su uzorci elektrolitički obogaćeni i mereni tokom 90 min takođe na Quantulusu, i Laboratorije za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku

na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu (DF-UNS), u kojoj su uzorci pripremani prema ASTM D 4107-08 metodi i mereni tokom 300 min, prikazani su u Tabeli 2.7. Podaci su objavljeni u dve publikacije (Krajcar Bronić et al., 2012; Nikolov et al., 2013), i takođe su prikazani grafički na Slici 2.21, pri čemu je funkcija linearnog fita dobijena na osnovu svih rezultata. Dobijeni koeficijent korelacije 0,946(21) potvrđuje vrlo dobro slaganje primenjenih metoda, kao i validnost metode ASTM D 4107-08.

Tabela 2.7. Interkomparacija rezultata ^3H merenja ASTM D 4107-08 metodom i elektrolitičkim obogaćenjem (Nikolov et al., 2013; Krajcar Bronić et al., 2012).

Uzorak	^3H koncentracija aktivnosti [Bq l^{-1}]	
	ASTM D 4107-08, $t_a=300$ min	Elektrolitičko obogaćenje, $t_a=90$ min
Zeleno brdo, april	< MDA	1,37 (20)
Zeleno brdo, maj	2,19 (20)	2,53 (13)
Zeleno brdo, jul	2,63 (24)	2,59 (20)
Zeleno brdo, avgust	3,7 (3)	3,9 (4)
Zeleno brdo, oktobar	2,83 (26)	2,93 (24)
Zeleno brdo, novembar	2,82 (26)	3,56 (27)
Mlaka, april	26,7 (24)	26,5 (11)
Mlaka, jul	24,9 (23)	26,0 (11)
Mlaka, oktobar	44 (4)	42,8 (11)
T-4235	3,4 (10)	3,10 (38)
T-4268	3,0 (9)	2,89 (41)
T-4292	3,2 (9)	2,94 (40)
T-4234	4,0 (10)	3,54 (43)
T-4231	3,6 (10)	3,50 (41)
T-4291	4,4 (10)	3,64 (48)
T-4232	2,2 (9)	2,94 (36)
T-4300	1,4 (9)	1,49 (12)
T-4269	3,6 (10)	3,31 (48)
T-4310	1,6 (9)	1,51 (19)
T-4233	4,8 (11)	4,56 (54)



Slika 2.21. Rezultati interkomparacije IRB i DP-UNS.

2.3.2. Direktna metoda

Direktna metoda merenja ^3H aktivnosti predložena je u radu (Pujol and Sanchez-Kabeza, 1999), prema kojoj se uzorci zapremine 8 ml mešaju sa 12 ml scintilacionog koktela u plastičnim vialima od 20 ml, nakon čega su ostavljeni da stoje 1 dan pre merenja radi eliminacije hemiluminescencije i fotoluminescencije. Neaktivni uzorci pripremaju se sa destilovanom vodom u istom zapreminskom odnosu, 8:12. U svakom setu merenja potrebno je izmeriti i neaktivne uzorke i uzorke u koje je dodat standarda radi postizanja istih uslova merenja. Za tricijumov spektar, odbroji ispitivanih i neaktivnih uzorka, i uzoraka u koje je dodat standard (r, b, s [s^{-1}], respektivno) se čitaju u kanalima 1–250. Najpre se određuje efikasnost detekcije (ε_t) za određeni scintilacioni koktel,

$$\varepsilon_t = \frac{s}{V A_r}, \quad (2.28)$$

gde je A_r [Bq ml^{-1}] koncentracija aktivnosti ^3H rastvora, a V [ml] zapremina uzorka (=8 ml). Zatim se merenjem nepoznatog uzorka određuje koncentracija aktivnosti tricijuma A [Bq l^{-1}],

$$A = \frac{r - (b + r_q)}{\varepsilon_t V}. \quad (2.29)$$

Odbroj hemiluminescentnog spektra r_q [s^{-1}] takođe se čita u kanalima 1–250, ukoliko se sva merenja na Quantulusu izvrše u posebno definisanom protokolu koja podrazumeva aktivaciju ugrađenog kola odloženog koincidentnog brojanja DCOS (Grahek et al., 2016). Vrednosti parametra r_q po pravilu imaju ne-nulte vrednosti prilikom merenja jako aktivnih uzoraka, što se I može očekivati, jer su hemijske reakcije koje generišu hemiluminescentni spektar i najizraženije kod uzoraka visokih aktivnosti – međutim, odbroji hemiluminescentnih reakcija obično su dosta manji u poređenju sa odbrojem koji potiče od radioaktivnih raspada u uzorku. PSA podešavanje se vrši izborom optimalne vrednosti koja obezbeđuje precizno razdvajanje alfa spektra od beta spektra sa najmanjim mogućim preklapanjem alfa događaja u beta prozoru i beta događaja u alfa prozoru. Minimalna detektibilna aktivnost tricijuma (MDA) postignuta za vreme merenja T [s] (tj. za vreme merenja neaktivnog uzorka) je:

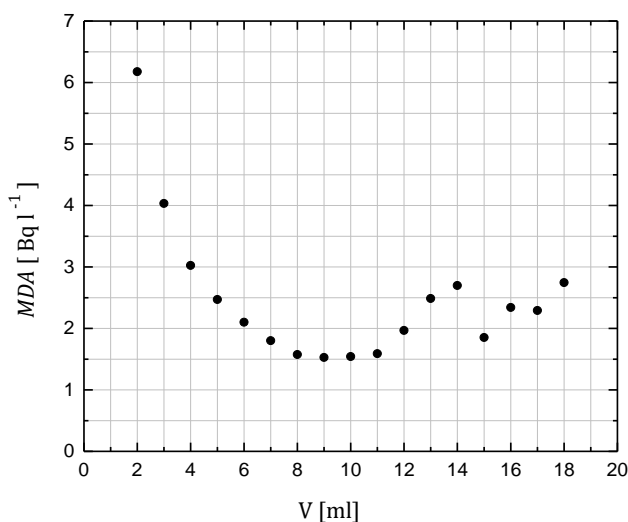
$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{(b + r_q) T}}{\varepsilon_t V T}. \quad (2.30)$$

Direktna metoda ima nekoliko prednosti u odnosu na metod elektrolitičkog obogaćenja i metodu destilacije: brza je, jeftina i jednostavna, jer ne zahteva komplikovanu pripremu uzoraka pre merenja, a može se koristiti za merenje koncentracija aktivnosti iznad $\sim 2 \text{ Bq l}^{-1}$.

Eksperimenti u cilju optimizacije metode brze analize tricijuma u vodama su predstavljeni u narednom tekstu i obuhvataju: proveru hemiluminescencije i fotoluminescencije, određivanje optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel, utvrđivanje granice detekcije, ispitivanje uticaja viala i scintilacionih koktela na efikasnost i MDA , i korekcije prigušenja.

Optimalan zapreminski odnos uzorak:koktel. Optimalan odnos određen je na osnovu zahteva za minimalnim mogućim pragom detekcije. Neaktivni uzorci (destilovana voda i scintilacioni koktel OptiPhase HiSafe 3) pripremani su u različitim zapreminskim odnosima, u plastičnim vialima ukupne zapremine fiksirane na 20 ml. Za OptiPhase HiSafe 3 pokazano je da mu se performanse drastično smanjuju ukoliko zapremina uzorka premaši 50% ukupne zapremine u vialu (Verrezen et al., 2008). Najniža vrednost minimalne granice detekcije ($\sim 1,6 \text{ Bq l}^{-1}$) dobijena je za odnos zapremine neaktivnog uzorka i scintilacionog koktela 9:11 ml (Slika 2.22) (Ravikumar and Somashekar 2011; Eriksen et al., 2002), što je isti zaključak kao i u eksperimentu u kojem je sa različitim zapreminskim odnosima DWTS aktivnog uzorka dobijen maksimalni odbroj u vialu pri

9:11 ml (Slika 2.20). I u ovoj metodi izabran je odnos zapremina uzorka i scintilacionog koktela 8:12 ml, da bi se izbegla fazna separacija (Schonhofer, 1994) i heterogenost u smeši uzorak – scintilator.

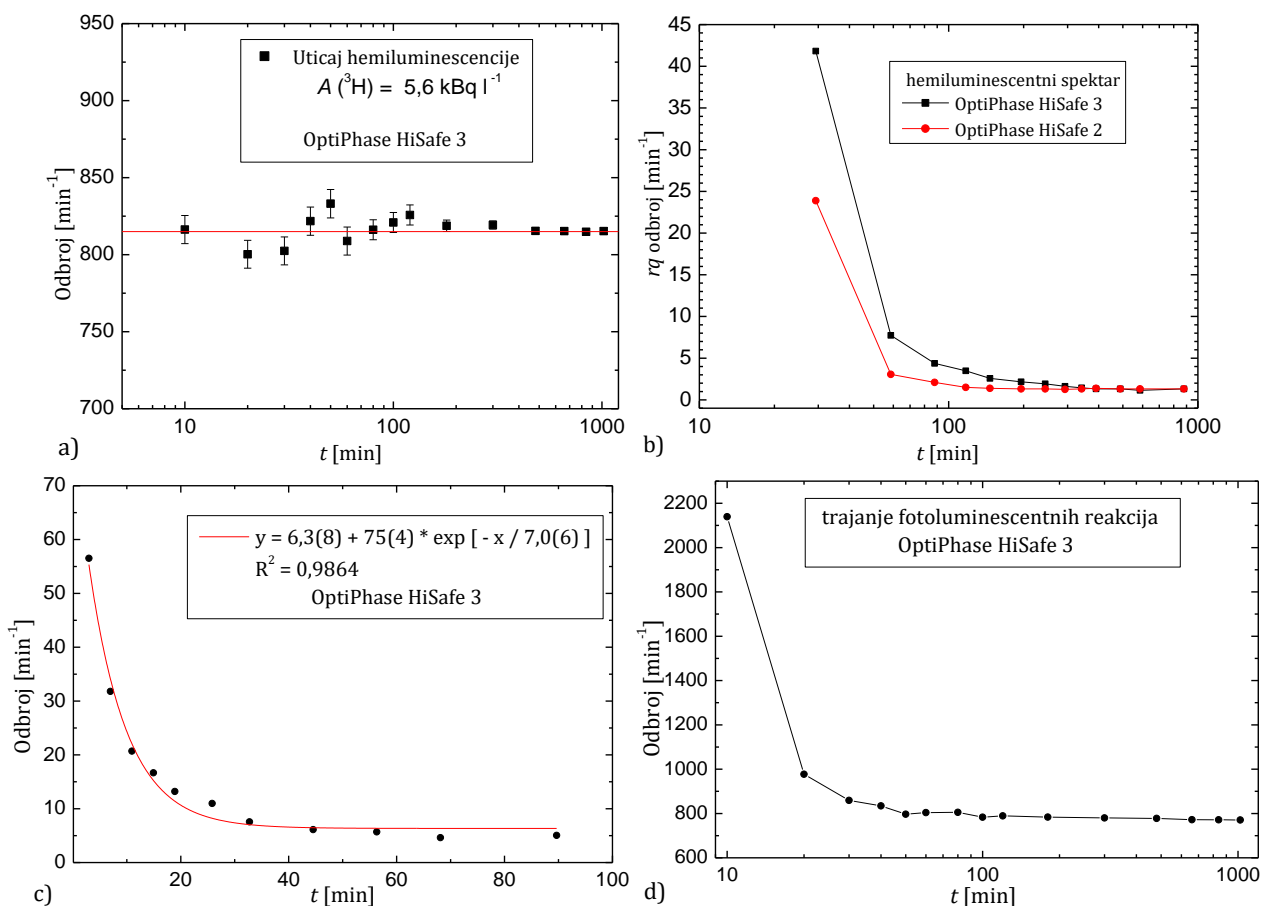


Slika 2.22. MDA u funkciji zapremine uzorka, OptiPhase HiSafe 3 koktel (Stojković, 2015).

Hemilumescencija i fotolumescencija. Preporuke su da se uzorci koji se ispituju nakon pripreme ostave 1 dan pre merenja u mraku radi hemijskih i foto-reakcija koje su u tom periodu najizraženije (Pujol and Sanchez-Cabeza, 1999; Varlam et al., 2009; Komosa and Slepecka, 2010). Luminescencija je ispitana u očekivanoj hemijskoj kompoziciji uzoraka (8:12 ml) u kojima se meri sadržaj tricijuma, a rezultati su predstavljeni na Slici 2.23. Na ordinatama predstavljen je ukupan odbroj, tačnije suma odbroja hemiluminescentnih događaja u uzorku i događaja pozadinskog zračenja ili radioaktivnog raspada, što je mogućnost da se vidi uticaj hemilumescencije na generisan spektar. Za visokoaktivne uzorke, Slika 2.23 a), parametar $r_q \neq 0$ u hemiluminescentnom spektru, ali je njegova vrednost zanemarljiva u odnosu na odbroj koji potiče od aktivnosti ^3H .

S druge strane, kada su u pitanju neaktivni uzorci (Slika 2.23 b) i Slika 2.23 c)) očigledna je velika devijacija odbroja u prvih 3 sata nakon pripreme neaktivnih uzoraka kao posledica hemijskih reakcija u uzorku, koje su dominantne u odnosu na pozadinske događaje u uzorku. U OptiPhase HiSafe 3 koktelu hemijske reakcije su dosta izraženije u odnosu na OptiPhase HiSafe 2. Na Slici 2.23 c) funkcija hemiluminescentnog odbroja je parametrizovana i iz eksponencijalne funkcije, ekstrapolacijom krive do trenutka $t = 0$, procenjen je period poluraspada hemilumescencije, približno 5,5 min. Na Slici 2.23 d) predstavljeni su odbroji u aktivnom uzorku koji je nakon pripreme izlagan sunčevim zracima, gde je fotolumescencija rezultat aktivacije koktela UV zracima. Parametar r_q je po apsolutnoj vrednosti veći što je uzorak aktivniji i potrebno ga je uvek pratiti, mada hemijske reakcije daleko uočljiviju interferenciju ispoljavaju u neaktivnim uzorcima u odnosu na visokoaktivne uzorke.

Da bi se izbegli potencijalni uticaji hemilumescencije i fotolumescencije na snimljeni spektar tricijuma, zaključeno je da se uzorci posle pripreme moraju ostaviti na tamnom mestu minimalno 3 sata pre merenja.



Slika 2.23. Merenja uzoraka odmah nakon pripreme radi ispitivanja (a) hemiluminescence aktivnog uzorka, (b) hemiluminescence u neaktivnom uzorku, (c) hemiluminescence u neaktivnom uzorku tokom prvih 100 min od pripreme, (d) fotoluminescence nakon izlaganja sunčevoj svetlosti (Jakonić et al., 2014b).

Uticaj izbora viala i scintilacionog koktela. Ne postoji koktel koji se u opštem slučaju smatra najboljim, a izbor koktela se vrši na osnovu dva zahteva: performansi koktela (efikasnost detekcije, stabilnost koktela, rezistentnost na prigušenje, generisano pozadinsko zračenje, diskriminacija α/β impulsa, kompatibilnost i kapacitet koktela sa hemijskom kompozicijom uzorka) i specifičnih laboratorijskih potreba (potrebna granica detekcije, prihvatljiva merna nesigurnost, zapremina uzorka, hemijska/fizička svojstva uzorka, mogućnost skladištenja otpada) (Verrezen et al., 2008). Samo neki kokteli imaju dobre performanse pri većoj zapremini uzorka (~8 ml) uz zahtev za niskofonskim merenjem (Pujol and Sanchez-Kabeza, 1999). U studiji poređenja 8 tipova koktela i 3 tipa plastičnih viala utvrđeno je da najvišu *FOM* vrednost prilikom merenja ^3H ima UltimaGold AB u kombinaciji sa plastičnim PE SLD Zinsser vialima (Pujol and Sanchez-Kabeza 1999).

Uticaj na merenje svakako ima i izbor viala: u narednim eksperimentima (Tabela 2.8) ispitan je uticaj dva tipa viala pri merenjima ^3H aktivnosti, plastičnih (viali od polietilena sa teflonskom oblogom na čepu, zapremine 20 ml) i staklenih (viali od borosilikatnog stakla zapremine 20 ml sa niskim sadržajem kalijuma), PerkinElmer proizvodnje. Teflonski viali uglavnom nisu u upotrebi jer su skupi da bi se primenjivali prilikom rutinskih merenja u okviru monitoringa uzoraka iz životne sredine. Odbroji standarda ukazuju na to da u slučaju merenja aktivnih uzoraka nema značajne razlike u korišćenju staklenih i plastičnih bočica, ali prilikom merenja uzoraka čije su koncentracije aktivnosti približne aktivnostima neaktivnih uzoraka, treba

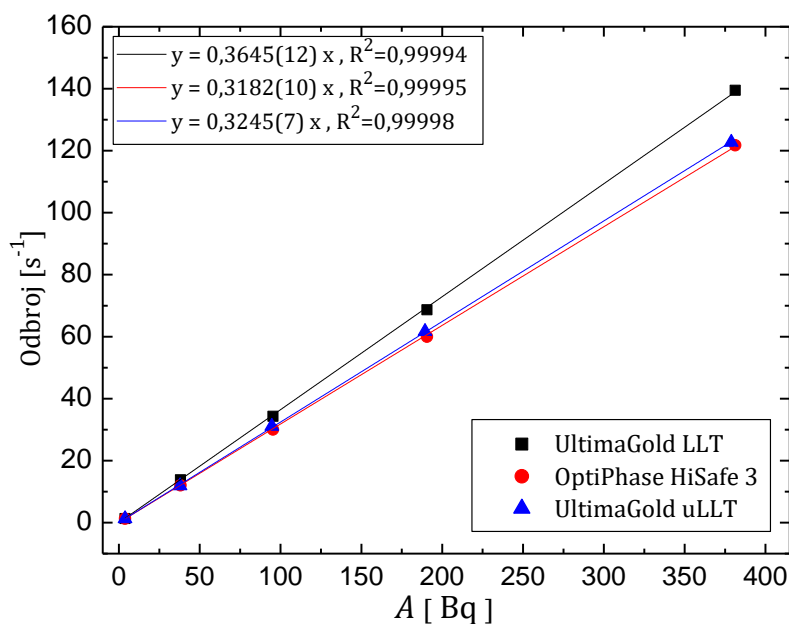
koristiti samo plastične viala jer se postiže niža *MDA* vrednost. U staklenim bočicama se dobijaju fonski obroji u niskoenergetskom prozoru i za red veličine (7–8 puta) veći, usled prirodne radioaktivnosti koju staklo sadrži, naime u staklu je prisutan i ^{40}K , čiji produkt raspada, ^{40}Ar , emituje *x*-zrake (sa pikom na 6 keV) (Komosa and Slepecka, 2010).

U Tabeli 2.8 upoređene su i performanse 4 često korišćena koktela, za koje je određena efikasnost koktela sledećom procedurom: u tri plastične i tri staklene bočice, za svaki koktel pripremljeni su uzorci u koje je dodata odgovarajuća zapremina standardnog referentnog materijala ($A = 5612 \text{ Bq l}^{-1}$), pri čemu je odnosom zapremine uzorka i scintilacionog koktela bio 8 : 12 ml. Izvedena su tri ciklusa merenja za svaki uzorak sa vremenom merenja 5 min/ciklus. Prema hemijskoj kompoziciji, OptiPhase HiSafe 3 sadrži površinske molekule (organske fosfate), što je verovatno uzrok nešto manje efikasnosti detekcije u odnosu na druge koktele (Komosa and Slepecka, 2009). OptiPhase HiSafe 2 dovodi do zamućenja kada se pomeša sa uzorkom vode, a razlog za to leži u hemijskom sastavu ovog scintilacionog koktela, pa je zaključeno da taj koktel nije pogodan za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma u uzorcima vode. Najveća vrednost *FOM* odgovara najnižoj vrednosti za *MDA* tokom merenja od 600 minuta za PE (polietilenske, tj. plastične) bočice i scintilacioni koktel UltimaGold LLT, a pokazuje dobre performanse poput stabilnosti u toku dužeg vremenskog perioda i temperaturne stabilnosti, što je ponekad izuzetno značajno kada je potrebno uzorke čuvati i meriti posle nekog vremena (PerkinElmer, 2007).

Tabela 2.8. Testiranje različitih parametara od uticaja na ^3H merenje direktnom LSC metodom (8:12 odnos uzorak:koktel) (Stojković et al., 2018b).

Tip bočice	Scintilacioni koktel	Odbroj neaktivne vode [s^{-1}]	SQP(E) neaktivne vode	ϵ [%]	<i>FOM</i> [s]	<i>MDA</i> [Bq l^{-1}] ($T = 600 \text{ min}$)
PE bočice - 20ml	UltimaGold uLLT	0,022	783,0	32,45 (7)	4,79	1,43
	UltimaGold LLT	0,023	793,2	36,45 (15)	5,78	1,30
	OptiPhase HiSafe 2	0,024	800,3	35,1 (5)	5,13	1,38
	OptiPhase HiSafe 3	0,024	774,3	31,82 (12)	4,22	1,53
Staklene bočice - 20ml	UltimaGold uLLT	0,153	787,5	31,72 (10)	0,66	3,81
	UltimaGold LLT	0,190	792,8	31,27 (10)	0,51	4,30
	OptiPhase HiSafe 2	0,201	792,4	36,4 (6)	0,66	3,80
	OptiPhase HiSafe 3	0,200	772,5	30,8 (6)	0,47	4,48

Kalibracija sistema. Setovi pripremljenih kalibracionih uzoraka destilovane vode sa dodatkom vodenog standarda tricijuma u različitim koncentracijama aktivnosti, u zapreminskom odnosu uzorak : koktel od 8 : 12, mereni su radi kalibracije detektora. Efikasnost detekcije dobijena je na osnovu korelacije odbroja više pripremljenih kalibracionih ^3H standarda i njihovih poznatih koncentracija aktivnosti, za tri koktela pojedinačno, kao koeficijent pravca kalibracione prave, Slika 2.24.



Slika 2.24. Kalibraciona prava efikasnosti ³H detekcije u dva scintilaciona koktela (PSA=68) (Stojković, 2015).

Vreme brojanja. Iz izraza (2.30) za *MDA* vidi se da duže vreme merenja daje mogućnost da se izmere niže koncentracije aktivnosti, što svakako doprinosi boljoj statistici. Neka je ukupan neto odbroj razlika između izmerenog odbroja r' i odbroja neaktivnog uzorka b , $r = r' - b$. Kada uzorak ima nisku aktivnost tricijuma, onda je merna nesigurnost ukupnog odbroja σ_r , pri čemu važi da je ($r' \approx b$), relacija koja se tada koristi je (Eriksen et al., 2002):

$$\left(\frac{\sigma_r}{r}\right)^2 = \left[r' \left(1 - \frac{b}{r'}\right)\right]^{-2} \frac{r'+b}{\Delta t} = \frac{1}{r'^2} \frac{r'+b}{\Delta t} \sum_{k=1}^{\infty} k \left(\frac{b}{r'}\right)^{k-1}, \quad (2.31)$$

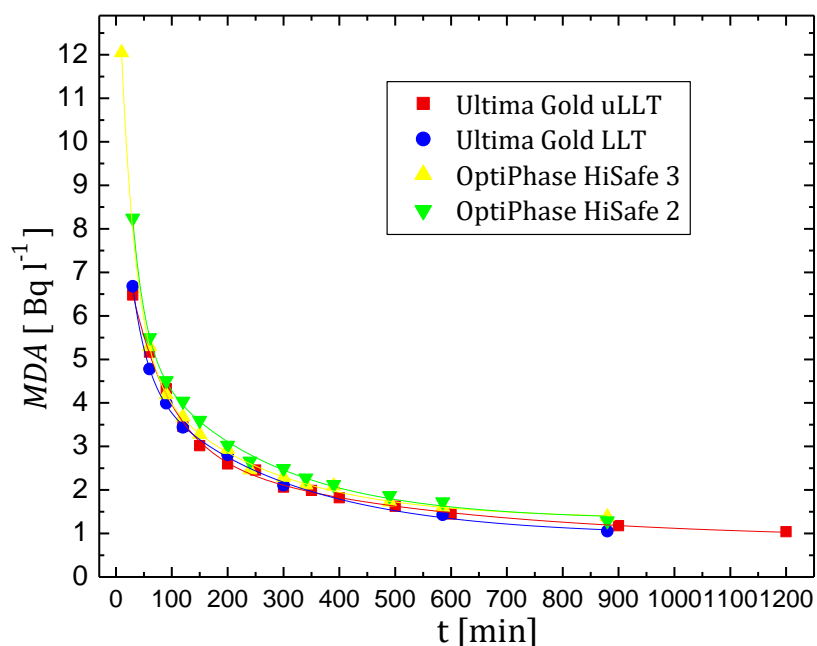
Očigledno je da vreme merenja Δt mora biti podešeno u zavisnosti od zahtevanog nivoa tačnosti koji se treba dostići, $\frac{\sigma_r}{r}$, a u direktnoj je vezi sa odbrojem r' . Kada se mere uzorci u kojima se očekuju niske koncentracije aktivnosti tricijuma, vreme merenja mora biti dugo. U Tabeli 2.9 ispitano je kako vreme merenja utiče na dobijeni rezultat merenja i mernu nesigurnost, što daje polaznu osnovu za optimizaciju vremena merenja ³H kod direktne LSC metode. Može se zaključiti da ne postoji jasna razlika između rezultata dobijenih kraćim merenjem u više ciklusa (10 ciklusa po 30 minuta) i rezultata dobijenih merenjem u jednom dužem intervalu vremena (300 minuta). Pri kraćim merenjima u više ciklusa, kao rezultat merenja uzima se srednja vrednost svih pojedinačnih kratkih merenja, pri čemu se dobija veća merna nesigurnost, ali ovakav način merenja je često koristan za ispitivanje performansi mernog sistema, kao i za potencijalno pronalaženje nekih neregularnosti ili fluktuacija u dobijenim odbrojima.

Tabela 2.9. Referentne i izmerene aktivnosti za dva različita koncepta merenja (Stojković, 2015).

Referentna vrednost A [Bq l ⁻¹]	A [Bq l ⁻¹] 10 ciklusa po 30 min	A [Bq l ⁻¹] 1 ciklus od 300 min
64,93	59 (4) *	59,5 (13) *
-	10,8 (26) *	12,7 (8) *
-	23,6 (18) *	23,4 (9) *
28,35	25,2 (28) **	25,6 (10) **
36,52	31,4 (23) **	31,1 (11) **

* UltimaGold LLT

** OptiPhase HiSafe 3



Slika 2.25. Postignuta minimalna detektabilna aktivnost za 4 koktela u zavisnosti od trajanja merenja.

Parametrizacija MDA krivih daje sledeće funkcije:

UltimaGold LLT:

$$y = 0,95(11) + 6,8(8) \exp\left[-\frac{x}{28(5)}\right] + 3,8(3) \exp\left[-\frac{x}{262(43)}\right]; R^2 = 0,9984;$$

UltimaGold uLLT:

$$y = 0,86(21) + 5,5(4) \exp\left[-\frac{x}{69(9)}\right] + 2,2(4) \exp\left[-\frac{x}{465(185)}\right]; R^2 = 0,9973;$$

OptiPhase HiSafe 3:

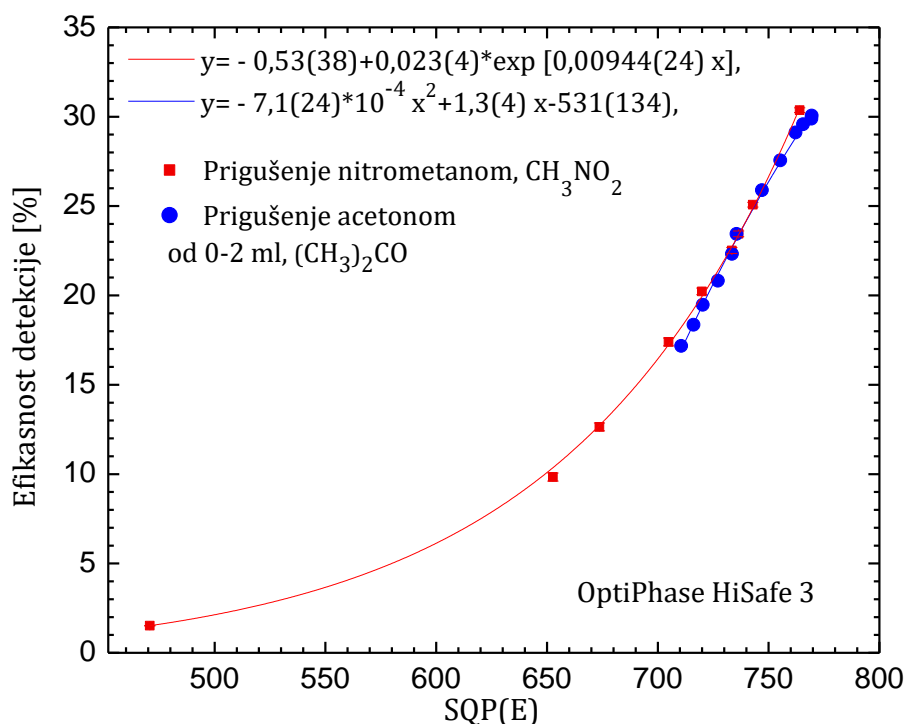
$$y = 1,34(8) + 10,3(3) \exp\left[-\frac{x}{26.5(20)}\right] + 3,8(3) \exp\left[-\frac{x}{218(24)}\right]; R^2 = 0,999;$$

OptiPhase HiSafe 2:

$$y = 1,31(11) + 11,1(16) \exp\left[-\frac{x}{23(4)}\right] + 4,4(3) \exp\left[-\frac{x}{223(26)}\right]; R^2 = 0,9977.$$

Granice detekcije. Za uzorke pipremane sa četiri koktela određena je minimalna detektabilna aktivnost za različita vremena merenja neaktivnog uzorka, Slika 2.25. S obzirom da se uzorci za monitoring ^3H aktivnosti u rekama i pijaćim vodama obično mere 300 minuta, MDA postignuta za 300 minuta direktnom metodom iznosi $2,5 \text{ Bq l}^{-1}$ u slučaju OptiPhase HiSafe 2; $2,3 \text{ Bq l}^{-1}$ za OptiPhase HiSafe 3; $2,2 \text{ Bq l}^{-1}$ za UltimaGold LLT; $2,1 \text{ Bq l}^{-1}$ za UltimaGold uLLT, što je u saglasnosti sa rezultatima iz literature (Pujol and Sanchez-Kabeza 1999).

Korekcija prigušenja. Prigušenje utiče na spektar tricijuma (kao niskoenergetskog beta emitera) redukcijom maksimalnog intenziteta signala i pomeranjem spektra ka nižim kanalima višekanalnog analizatora, tj. ka nižim energijama. Pri tome se površina ispod pika smanjuje, što smanjuje ukupan odbroj koji je snimljen, te i efikasnost detekcije opada. Prigušenje se najtačnije koriguje metodom internog standarda, i naročito je efikasno u uzorcima iz životne sredine koji sadrže nisku ^3H aktivnost, ali ova metoda je komplikovana, destruktivna i dugotrajna. Najpraktičnije i mnogo jednostavnije korigovanje podrazumeva izradu kalibracione krive prigušenja, metodom eksternog standarda (indikator prigušenja na Quantulusu je SQP(E)), mada je ova metoda manje precizna i manje osetljiva, naročito kod niskih ^3H aktivnosti (Varlam et al., 2001).



Slika 2.26. Primer korekcionih krivih prigušenja nitrometanom i acetonom u OptiPhase HiSafe 3 koktelu (Jakonić et al., 2014a).

Kalibraciona kriva je karakteristika LS brojača i celokupne hemijskog sastava uzorka. Set prigušenih standarda pripreman je prema direktnoj metodi (8 : 12 zapreminski odnos), u plastičnim vialima. Uzorci u setu pripremljeni su sa destilovanom vodom u koju je dodata ista aktivnost ³H standarda, ali sa rastućom količinom agensa prigušenja redom u uzorcima. Ponašanje dva agensa prigušenja različitih jačina, nitrometana i acetona u tritiranoj vodi ispitano je u setu uzoraka sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom, Slika 2.26. Grafik daje zavisnost efikasnosti od SQP(E) parametra, i na osnovu vrednosti SQP(E) parametra nepoznatog uzorka, može se očitati efikasnost detekcije u tom uzorku, čime se eliminiše uticaj prigušenja u samom uzorku na dobijeni rezultat koncentracije aktivnosti tricijuma.

Nitrometan je najadekvatniji agens prigušenja u LSC uzorcima jer najmanje utiče na svojstva smeše uzoraka vode i scintilacionog koktela (u smislu promene pH, provodljivosti itd.), dobro se rastvara, a prigušeni standardi su najstabilniji tokom vremena. Nitrometan je najjači hemijski prigušivač (njegovim dodatkom u najjače prigušenim uzorcima SQP(E) opada ispod 500), i smanjuje efikasnost detekcije prema eksponencijalno opadajućoj funkciji na Slici 2.26. Stabilnost seta prigušenih uzoraka je bitan faktor kada je potrebno da LSC uzorci stoje duži period nakon pripreme ili se ponovo mere (Verrezen et al., 2008). Set uzoraka prigušenih nitrometanom u OptiPhase HiSafe 3 koktelu pokazao je stabilnost tokom dve nedelje od pripreme,⁶ što je bilo očekivano, s obzirom na to da u tom koktelu nema prisutnih redukcionih agenasa (Jakonić et al., 2014a).

⁶ S druge strane, rezultati merenja prigušenih uzoraka nitrometanom sa OptiPhase HiSafe 2 tokom dve nedelje od pripreme pokazuju da dolazi do postepene redukcije efikasnosti i porasta prigušenja u uzorcima. Ovo je verovatno efekat redukcionih reakcija koje indukuje NaBH₄ u koktelu, stvarajući sa CH₃NO₂ aminometan. Dakle, za set prigušenih uzoraka nitrometanom u OptiPhase HiSafe 2 koktelu, pre izrade kalibracione krive treba sačekati približno 2 nedelje da bi se završile reakcije redukcije u pripremljenim uzorcima (Jakonić et al., 2014a).

Aceton se meša sa vodom i organskim rastvorima u svim koncentracijama (ovi prigušeni uzorci su se pokazali stabilni tokom vremena), ali se ponaša kao blag prigušivač, pa je primena kalibracione krive prigušenja ograničena na uzorke sa $SQP(E) > 700$. Fizički maksimalna zapremina od 2 ml acetona je dodata poslednjem vialu u setu. Interesantno je primetiti da, iako je dobijena funkcija zavisnosti $\varepsilon[SQP(E)]$ kvadratna u slučaju prigušenja acetonom, praktično se obe dobijene funkcije u uskom opsegu $700 < SQP(E) < 770$ dosta dobro preklapaju.

Zaključeno je da sam hemijski agens prigušenja ne utiče na oblik zavisnosti $\varepsilon[SQP(E)]$ u uzorcima, dakle, dobijena eksponencijalna funkcija u širokom opsegu $SQP(E)$ je adekvatna za upotrebu pri analizi nepoznatih uzoraka (u slučaju OptiPhase HiSafe 3 koktela).

Validacija metode. U tabelama 2.10 i 2.11 dati su rezultati interkomparacije laboratorija Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu (IRB) i Laboratorije za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu (DP-UNS), kako bi se ocenila pouzdanost direktne metode bez destilacije. Greške merenja mogle bi se smanjiti ukoliko bi se merenje uzorka više puta ponovilo u dužem vremenskom intervalu.

Na osnovu poređenja izmerenih aktivnosti uzoraka sa IAEA referentnom vrednošću (Tabela 2.10), zaključuje se da je UltimaGold LLT pogodniji koktel za merenje tricijuma, a koktel OptiPhase HiSafe 2 nije pouzdan, budući da se neke izmerene aktivnosti uzoraka sa OptiPhase HiSafe 2 ne poklapaju ni u granicama grešaka sa IRB vrednostima. Rezultati interkomparacije u Tabeli 2.11, takođe dovode do zaključka da je scintilacioni koktel UltimaGold LLT pogodniji za merenje spektara tricijuma, iako su svi rezultati za oba koktela dobijeni u okviru prihvatljive tačnosti, $|z| < 3$.

Direktna metoda (bez destilacije uzoraka) daje zadovoljavajuće rezultate ukoliko u analiziranom uzorku nije prisutan još neki radioizotop koji bi mogao da interferira u ^3H spektru. Korisna je u rutinskom monitoringu površinskih voda, u kontroli namernih ili slučajnih ispuštanja tricijuma iz nuklearnih elektrana. Brza metoda najpogodnija je u slučaju nuklearnog akcidenta, jer obezbeđuje brzo merenje kao prvu procenu radiokontaminacije.

Tabela 2.10. Interkomparacija rezultata ^3H koncentracija aktivnosti dobijenih u DP-UNS laboratoriji sa rezultatima Laboratorije za merenje niskih radioaktivnosti IRB (Jakonić et al., 2014b).

Uzorak	IRB rezultat	IAEA ref. vrednost	OptiPhase HiSafe 3		OptiPhase HiSafe 2	
			DP-UNS rezultat	z-score	DP-UNS rezultat	z-score
IAEA T19	576 (13) TU 68,0 (15) Bq l ⁻¹	568,7 (23) TU	584 (17) TU 68,9 (20) Bq l ⁻¹	0,9 (IAEA) 0,47 (IRB)	(24 (16) TU 85,5 (19) Bq l ⁻¹	9,7 (IAEA) 9,25 (IRB)
uzorak 1	$1,365 \cdot 10^8$ (12957) TU $1,61 \cdot 10^7$ (1530) Bq l ⁻¹	visoka ^3H aktivnost	$1,389 \cdot 10^8$ (2768880) TU $1,639 \cdot 10^7$ (326750) Bq l ⁻¹	0,87	$1,31 \cdot 10^8$ (1866610) TU $1,546 \cdot 10^7$ (220275) Bq l ⁻¹	-2,95
uzorak 2	47563 (214) TU 5612 (25) Bq l ⁻¹	visoka ^3H aktivnost	47079 (1202) TU 5556 (142) Bq l ⁻¹	-0,40	46284 (1016) TU 5462 (120) Bq l ⁻¹	-1,26

1 TU (tricijumska jedinica) = 0,11919 (21) Bq l⁻¹

Tabela 2.11. Interkomparacija rezultata ^3H koncentracija aktivnosti dobijenih u DP-UNS laboratoriji sa rezultatima Laboratorije za radioekologiju IRB (Grahek et al., 2016).

Referentna aktivnost [Bq l ⁻¹]	DP-UNS rezultati				IRB rezultati UltimaGold LLT
	UltimaGold LLT		OptiPhase HiSafe 3		
	A [Bq l ⁻¹]	z-score	A [Bq l ⁻¹]	z-score	A [Bq l ⁻¹]
66,0	66,6 (21)	0,28	65,0 (18)	-0,56	62,7 (24)
16,5	14,7 (7)	-2,57	-	-	14,9 (14)
33,0	30,2 (28)	-1,0	-	-	29,9 (17)
954,6	-	-	943 (5)	-2,32	964 (24)
203,5	201 (4)	-0,63	204 (4)	0,13	205 (6)

2.4. Određivanje koncentracije radona ^{222}Rn i radijuma ^{226}Ra ⁷

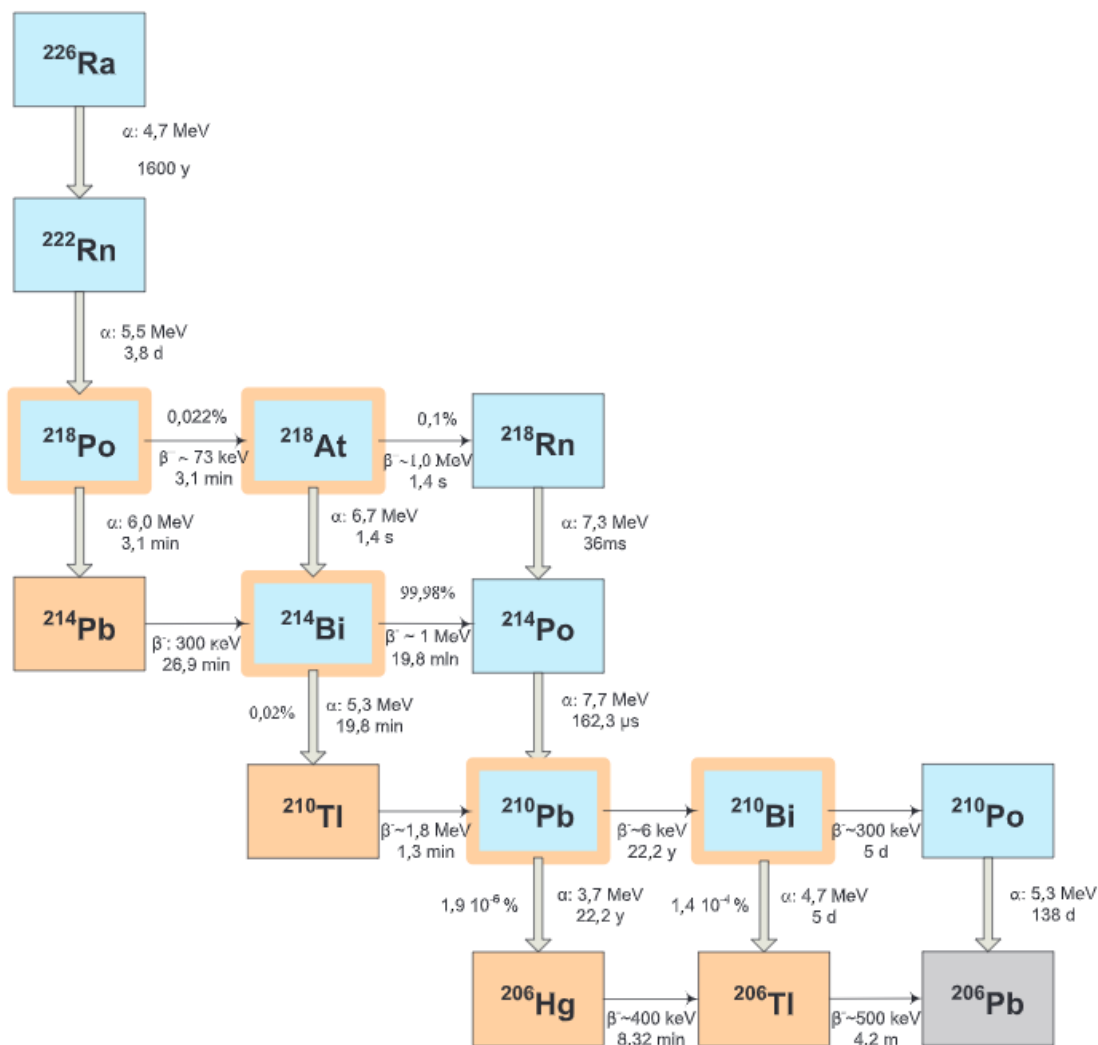
Izlaganje stanovništva jonizujućem zračenju u najvećoj meri odnosi se na udisanje radona ^{222}Rn , te ovaj radioizotop predstavlja najveći rizik po ljudsko zdravlje. Epidemiološke studije pokazuju da su prisustvo radona u životnoj sredini i dugotrajno izlaganje duvanskom dimu dva osnovna faktora koji povećavaju rizik od dobijanja karcinoma pluća (Mitev et al., 2012). Izlaganje radonu podrazumeva inhalaciju (udisanje) radona iz okolnog vazduha ili vode, ali i ingestiju (direktni unos) preko vode za piće (Todorović et al., 2014). Prosečna vrednost doze koju čovek primi godišnje od inhalacije radona iznosi oko 1,26 mSv, što predstavlja više od 50% prosečne doze koju stanovništvo u Evropi prima godišnje od svih prirodnih radioizotopa (2,4 mSv), a ujedno i dvostruko veću dozu primljenu iz svih veštačkih izvora zračenja (0,6 mSv) (UNSCEAR, 2008).

Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u životnoj sredini su povećane aktivnostima čoveka, dominantno iskopavanjem i sagorevanjem uglja i drugih goriva. Pri izlaganju povišenim koncentracijama aktivnosti ^{226}Ra mogu se javiti efekti na zdravlje ljudi poput frakture zuba, anemije i katarakti, a pri dugoročnom izlaganju mogu se javiti i neke vrste kancera. Pokazano je da je stopa smrtnosti usled raka kostiju značajno povišena u mestima gde voda iz vodovoda sadrži ^{226}Ra u koncentracijama većim od 110 mBq l⁻¹, a da incidenca leukemije pokazuje povezanost ovog oboljenja sa povećanom koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra (većom od 185 mBq l⁻¹) u podzemnim vodama (Todorović et al., 2017a).

Radijacioni rizik usled prisustva radona u vodi iznosi maksimalno 5% ukupnog procenjenog rizika od prisustva radona (u vazduhu) unutar kuća. Prečišćavanje vode u gradskom vodovodnom sistemu uklanja radon, a visokim dozama radona u vodi izložena su jedino domaćinstva koja imaju privatne bunare u području sa visokim koncentracijama radijuma u zemljištu. Ako se voda sa povećanim koncentracijama aktivnosti radona (bez prethodnog postupka uklanjanja radona aeracijom) koristi u domaćinstvu ili konzumira direktno sa izvora kao pijaća voda, čovek je izložen i radonu koji je rastvoren u vodi, koji se direktno unosi ingestijom, kao i radonu koji emanacijom iz

⁷ Iako je metoda predviđena za merenje radona, može da posluži merenju oba radionuklida, ^{222}Rn i ^{226}Ra , u vodi. Ukoliko se uzorak odmah po uzorkovanju pripremi i izmeri na LS brojaču, dobiće se koncentracija aktivnosti ^{222}Rn (^{226}Ra uglavnom ima zanemarljive koncentracije u odnosu na ^{222}Rn , tako da nema ozbiljnije interferencije u generisanom spektru). Ako bi pripremljeni uzorak bio ostavljen da stoji 30 dana, ^{222}Rn bi ušao u ravnotežu sa ^{226}Ra i dobijena izmerena koncentracija bi zapravo bila koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorku. Za merenje koncentracija ^{226}Ra koje su niže od utvrđenog detekcionog limita, uzorak se može prekoncentrisati uparavanjem, a takođe, može se povećati i vreme merenja, što proporcionalno smanjuje MDA metode (Jowzaee, 2013; Gomez Escobar et al., 1996).

vode dospeva u vazduh i koji se inhalira.⁸ Merenja nivoa ^{222}Rn i ^{226}Ra sprovode se u podzemnim vodama koje se često koriste kao izvor vode za piće, zbog generalne prisutnosti ^{222}Rn , jednostavne potrebne instrumentacije i relativno visoke specifične aktivnosti, a imaju značaj u razmatranju radijacionih rizika po stanovništvo u okviru sprovođenja zaštite od zračenja. Merenja ^{222}Rn i ^{226}Ra u površinskim i podzemnim vodama korisna su i u istraživanjima geohemijskih, geofizičkih i hidrogeoloških procesa i procesa u okeanima poput putanje toka podzemnih voda, izvorišta i mesta izliva podzemnih voda, vertikalnih turbulentnih mešanja, razmene gasova na mestima dodira podzemnih voda i vazduha, kao i procesa mešanja između podzemnih i površinskih voda. Merenje radona je veoma značajno u geologiji. Koristi se za prognoze seizmičkih aktivnosti, prilikom prospekcije urana, za proučavanje porekla podzemnih voda, kao i veze između podzemnih i površinskih voda. Sa druge strane, u okeanologiji se koristi za proučavanje mešanja morskih i okeanskih voda, kao i za procenu razmene gasova između okeana i atmosfere.



Slika 2.27. Šema raspada ^{226}Ra (Marouli et al., 2017).

⁸ Procenjeno je da inhalacija ^{222}Rn i njegovih potomaka u vodi za piće, prilikom konzumacije vode, izaziva 90% kancera pluća koji se pripisuju izloženosti povišenim koncentracijama radona u vodi, preostalih 10% kancera izaziva ingestija vode sa povišenim sadržajem ^{222}Rn , koja nosi ozbiljne rizike za razvoj kancera želuca, u nekim slučajevima i kancera debelog creva i jetre (US EPA, 1999).

Koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u površinskim vodama obično su niže od 4 Bq l^{-1} (imajući u vidu emanaciju radona), dok se u podzemnim vodama mogu očekivati vrednosti u širokom opsegu čak i do reda 10^4 Bq l^{-1} (Todorović et al., 2015a; L'Annunziata, 2012). Radon u vodi nastaje raspadom ^{226}Ra (šema raspada data je na Slici 2.27), koji je ili rastvoren u vodi ili lokalizovan u stenama i mineralima u zemljištu kroz koje voda prolazi, tako da ^{222}Rn difunduje u okolni vazduh ili direktno u podzemnu vodu iz minerala u kojima je prisutan ^{226}Ra (Todorović et al., 2015a). Obično je koncentracija aktivnosti ^{222}Rn u vodi za nekoliko redova veličine veća od koncentracije aktivnosti ^{226}Ra . Sadržaj radijuma u vodi za piće može biti visok kada se voda za piće zahvata iz podzemnih voda koje su locirane blizu deponija radioaktivnog otpada..

Za pijaće vode, direktiva EURATOM-a uvodi parametarsku vrednost od 100 Bq l^{-1} za koncentraciju aktivnosti ^{222}Rn u vodi za piće (2013/51/EURATOM). U zemljama Evropske unije, preporučene i parametarske vrednosti za pijaće vode su u skladu sa ovom direktivom, koja propisuje opseg od 100 Bq l^{-1} do 1000 Bq l^{-1} . Svaka država pojedinačno definiše svoje parametarske vrednosti i preporučene nivoe unutar navedenog opsega na osnovu toga da li ta vrednost predstavlja rizik za ljudsko zdravlje ili ne,⁹ tj, da li jesu odnosno nisu neophodne mere remedijacije (WHO, 2017). Preporučene performanse analitičkog metoda merenja ^{222}Rn su postizanje limita detekcije od $10 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (2013/51/EURATOM). Parametarska vrednost koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u pijaćoj vodi u Srbiji iznosi $100 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (Službeni glasnik RS 36/2018). Ova vrednost predstavlja sadržaj radona koji ne bi trebalo prekoračiti, a ispod kojeg treba nastaviti sa optimizacijom zaštite, ne ugrožavajući vodosnabdevanja na nacionalnom ili regionalnom nivou; s druge strane, mere sanacije su opravdane po osnovu radiološke zaštite, bez daljeg razmatranja, ako koncentracije radona prelaze $1000 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (Službeni glasnik RS 36/2018).

Granična vrednost ^{226}Ra u vodi iznosi $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$, dok je u analitičkoj metodi merenja ^{226}Ra potrebno da se dosegne limit detekcije od $0,04 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (2013/51/EURATOM). Svetska zdravstvena organizacija postavlja graničnu vrednost za koncentraciju ^{226}Ra u vodi na $1 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (WHO, 2017), dok je prema zakonskoj regulativi u Srbiji izvedena koncentracija (na osnovu doze $0,1 \text{ mSv}$) od $0,5 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ (Službeni glasnik RS 36/2018)).

Pravilno uzorkovanje pri merenju ^{222}Rn . S obzirom na to da je radon isparljiv gas, lako emanira iz vode u kontaktu sa vazduhom, te ispravno uzorkovanje, transport i pažljiva priprema uzoraka imaju presudan uticaj na kvalitet i relevantnost rezultata merenja. Tehnika uzorkovanja u najvećoj meri može dovesti do pogrešnih rezultata. Ako radon emanira iz vode prilikom nepravilnog i nepažljivog uzorkovanja, izmeriće se manje koncentracije aktivnosti od realnih.

Preporuka je da se uzorkovanje vrši u staklenim bocama (Salonen, 1993), jer se radon može delom izgubiti adsorpcijom na površini polietilenskih boca. Takođe je poželjno da se boce mogu hermetički zatvoriti, a da poklopci boca za uzorkovanje imaju gumeni ili teflonski umetak kako bi se sprečila difuzija radona tokom transporta do laboratorije. Uzorak vode mora do vrha ispuniti bocu tako da ne bude nimalo vazduha u njoj, kako bi se izbegla emanacija radona iz vode u gasovitu fazu (Todorović et al., 2012a). Zbog toga je najbolje boce puniti pod što jačim mlazom, pod kojim ih treba i zatvoriti kad dođe do prelivanja boce vodom. Vreme uzorkovanja se beleži, i

⁹ USA je definisala dva maksimalna nivoa kontaminacije, 1991. godine dozvoljenu granicu koncentracije ^{222}Rn u vodi za piće (*Maximum Contaminant Level*) $11,1 \text{ Bq l}^{-1}$, a definisala je 1996. i maksimalnu granicu (*Alternative Maximum Contaminant Level*) 148 Bq l^{-1} (US EPA, 1999). Ukoliko koncentracija aktivnosti radona u vodi prelazi viši maksimalan nivo kontaminacije, onda je povećan rizik od kontaminacije usled prisustva radona koji može emanirati iz vode u zatvorenim, boravišnim prostorijama i neophodno je primeniti neke mere u cilju smanjenja sadržaja radona u ispitivanoj vodi. Ukoliko koncentracija aktivnosti prelazi niži nivo kontaminacije, onda je neophodno njeno kontinuirano praćenje.

ono predstavlja inicijalno vreme raspada radona, prema kojem će se u rezultatima izvršiti korekcija na raspad. Merenje uzoraka mora početi najkasnije tri dana nakon prijema uzorka u laboratoriju.

Merenje radona u vodi najčešće se sprovodi na osnovu tri metode: alfa spektrometrijom (metoda emanacije radona raznim komercijalnim detektorima sa dodatkom za vodu, poput RAD7 – Durrige Rad Company i Alpha Guard – Bertin Instruments), gama spektrometrijom i tečnom scintilacionom spektroskopijom (LSC metodama).

U narednom odeljku predstavljena je metoda analize sadržaja radona u pijacim, površinskim i podzemnim vodama, zasnovana na detekciji alfa čestica emitovanih raspadom radona iz uzorka u scintilacionom koktelu LS brojačem. Metoda je preporučena od strane U.S. Environmental Protection Agency (EPA Method 913.0, 1991). Prednost LSC tehnike je što omogućuje analizu velikog broja uzoraka u relativno kratkom vremenu, jednostavna je i jeftina, takođe je osetljiva jer se postižu izuzetno niske granice detekcije, a LS brojač registruje ^{222}Rn impulse zahvaljujući PSA diskriminatoru alfa/beta impulsa (Todorović et al., 2014; Jowzaee, 2013; Mitev et al., 2012), mada je energetska rezolucija LS brojača slaba u odnosu na gama spektrometre (Gomez Escobar et al., 1996). Najniža detektibilna aktivnost uz upotrebu α/β diskriminatora iznosi 0,04-0,2 Bq l⁻¹ (L'Annunziata, 2012). Prednost ove metode je i to što se uzorak može meriti više puta u roku od nekoliko dana nakon pripreme (korigujući dobijene odbroje na ^{222}Rn raspad) radi postizanja bolje statistike, a nakon 30 dana se u tom uzorku sav radon raspao, pa se meri sadržaj ^{226}Ra (koji je u ravnoteži sa svojim novonastalim potomkom ^{222}Rn).

Priprema kalibracionih i nepoznatih uzoraka za merenje. Priprema uzoraka realizuje se na dva načina, pri čemu se dobijaju dvofazni ili monofazni (homogeni) uzorci. Dve faze će se izdvojiti u vialu ukoliko se 10 ml uzorka vode ubrizga špricom u 10 ml scintilacionog koktela koji se ne meša sa vodom; ekstrakcija radona iz vode u organsku fazu se podstiče mućkanjem uzorka tokom 1 minuta¹⁰, pri čemu je potvrđeno da radijum ostaje u vodenoj fazi (Jowzaee, 2013). Monofazni uzorci nastaju pipetiranjem 10 ml uzorka vode u 10–12 ml scintilacionog koktela tako da se dobija homogena smeša u vialu (Salonen, 2010). Mućkanje homogenih uzoraka nakon dodavanja koktela uzorku ne ubrzava difuziju radona u organsku fazu (Gomez Escobar et al., 1996). Dvofazni i monofazni uzorci u staklenim vialima prikazani su na Slici 2.28.

Zaključci nakon poređenja pomenute dve metode pripreme su sledeći: u homogenim uzorcima efikasnost detekcije veća je za nekoliko procenata u odnosu na dvofazne uzorke (u kojima se uspostavlja distribucija ^{222}Rn u vodenoj i organskoj fazi i u preostalom vazduhu u vialu sa koeficijentima podele ^{222}Rn – voda : koktel : vazduh = 1 : 48 : 4) (Salonen, 2010). U homogenim uzorcima veći je i nivo pozadinskog zračenja, i nešto viša granica detekcije (jer su radijum i ostali prisutni radionuklidi zajedno sa radonom u homogenoj smeši vode i scintilacionog koktela) u odnosu na dvofazne uzorke (u njima radijum i ostali radionuklidi ostaju u vodenoj fazi). Homogeni uzorci su stabilni danima nakon pripreme, a u dvofaznim uzorcima se efikasnost detekcije smanjuje do 5% već od drugog dana nakon pripreme (efikasnost se menja ako se uzorci naknadno mućkaju) – ovo su posledice ekstrakcije ^{210}Pb , ^{210}Bi , ^{210}Po u različitim koncentracijama u organsku fazu pri svakom narednom mućkanju ili u slučaju migracije ^{214}Bi i ^{214}Pb iz koktela u vodenu fazu, a njihova stabilnost zavisi i od tipa koktela, viala, temperature itd.

¹⁰ Inicijalno mućkanje dvofaznih uzoraka odmah nakon mešanja sa koktelom podstiče transfer radona u organsku fazu i dostizanje ravnotežnog stanja u vialu, pri čemu je vreme mućkanja (ispitano u vremenskom intervalu 3–40 s) inverzno proporcionalno vremenu dostizanja ravnoteže. Stanje hemijske i radioaktivne ravnoteže postiže se u roku od 5 h ako su uzorci promućkani, dok je u uzorcima koji nisu uopšte bili mućkani ravnoteža dostizana nakon 25 h. Svako naredno mućkanje uzoraka remeti uspostavljenom ravnotežu (radon i njegovi potomci vraćaju se u vodenu fazu, pa se, u principu, mere sa nešto redukovanom efikasnošću), koja se dostiže nakon 2 h ponovo (Kitto, 1994).

Glavni nedostatak kod pripreme homogenih uzoraka je interferencija sa drugim radionuklidima (prvenstveno sa radijumom – ovaj problem ne postoji u metodi sa dvofaznim uzorcima jer radijum ostaje u vodi, a samo radon difunduje u organsku fazu). Koncentracija drugih radionuklida u podzemnim vodama je 2–3 reda veličine niža od koncentracije radona, tako da se interferencija u generisanim spektrima može i zanemariti (Salonen, 1993). S druge strane, u površinskim vodama koncentracija radona je relativno mala, i može biti približna koncentraciji radijuma ili, eventualno, urana. U tom slučaju moguće je rešiti problem, potrebno je kao neaktivni uzorak uzeti upravo uzorak vode za merenje, iz koje je radon eliminisan npr. aeracijom vode azotom. Tako tretiran uzorak sadržaće sve radionuklide osim radona, i izmereni odbroj će se smatrati kao odbroj neaktivnog uzorka.



Slika 2.28. Uzorak vode pomešan sa organskim scintilacionim koktelom: (a) UltimaGold F (dvofazni uzorak), (b) Mineral Oil Scintillator (dvofazni uzorak), (c) OptiFluor O (dvofazni uzorak), (d) UltimaGold AB (monofazni/homogeni uzorak) (Nikolov et al., 2018b).

Istraživanja su pokazala da nekoliko sekundi, koliko je boca sa uzorkom otvorena i u kontaktu sa vazduhom pri pipetiranju u merne bočice, neće dovesti do značajne emanacije radona iz vode (Kitto, 1994). Gubici radona tokom prireme manji su ukoliko se koriste pipete sa širim nastavcima u kojima se uspostavlja laminaran tok uzorka vode. Ne preporučuje se upotreba špriceva i pipeta sa uskim nastavkom, jer bi se u tom slučaju izazvalo turbulentno kretanje, proizveo bi se vakuum i redukovao pritisak pri odmeravanju uzorka, pa bi se radon desorbovao iz vode (Salonen, 1993; EPA Method 913.0, 1991). Radon ima daleko veći afinitet prema organskoj fazi u odnosu na vodu, pa će odmah po mešanju difundovati iz uzorka vode u scintilacioni koktel za koji će se vezati, zbog čega su LSC metode pouzdane i relevantne. Eksperimenti su pokazali da su ovako pripremani uzorci stabilni tokom vremena, te da je potrebno pripremati uzorke u staklenim vialima iz kojih radon neće emanirati (Salonen, 1993).

Na difuziju radona utiču temperatura i pritisak, zato pripremljeni uzorci moraju pre merenja u brojaču stajati par sati radi postizanja ravnoteže između radona i njegovih kratkoživećih potomaka (^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi i ^{214}Po) u uzorku u laboratorijskim uslovima (na temperaturi 20 °C), i da bi se hemiluminescentne i fotoluminescentne reakcije eliminisale. Preporučeno je brojanje u trajanju od najmanje 50 minuta (EPA Method 913.0, 1991).

Za kalibraciju sistema primenjen je EPA Metoda (*Radium Solution Method*, EPA Method 913.0, 1991). Efikasnost detekcije Quantulusa određena je merenjem kalibracionih standarda sa poznatom aktivnošću radona, koji su dobijeni dodavanjem standarda $^{226}\text{Ra}^{11}$ (*Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation*, pripremljen u rastvoru 1g $\text{BaCl}_2 \cdot 1^{-1}$ +10g $\text{HCl} \cdot 1^{-1}$,

¹¹ Kalibracija mernog sistema za merenje sadržaja radona u vodi nije jednostavan zadatak budući da radioizotop ^{222}Rn ima kratak period poluraspada, pa nije moguća priprema standardnog referentnog ^{222}Rn rastvora. Zato je najčešće primenjivan način kalibracije detektora pomoću komercijalnih standardnih rastvora jezgra pretka, ^{226}Ra , čiji je period poluraspada (584400 ± 2600) dana.

specifične aktivnosti 39,67 (20) Bq ml⁻¹ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%) u destilovanoj vodi. Tako pripremljeni uzorci ostavljeni su da stoje 30 dana radi postizanja radioaktivne ravnoteže ²²⁶Ra i ²²²Rn.

Preporuka je da se spremi 100 ml ²²⁶Ra rastvora koncentracije aktivnosti ~ 1300 Bq l⁻¹: sud zapremine 100 ml postavi se na analitičku vagu, u taj sud odmeri se 20 ml destilovane vode, 0,5 ml koncentrovane HNO₃, ispipetira se potrebna masa ²²⁶Ra standarda, i dobijeni rastvor dopuni destilovanom vodom do zapremine 100 ml. Pripreme se tri kalibraciona uzorka u staklenim vialima, 10 ml prethodno pripremljenog radioaktivnog rastvora i 10 ml scintilacionog koktela. Ovi viali odlažu se na 30 dana do postizanja ²²⁶Ra/²²²Rn ravnoteže, a 3 sata pre merenja moraju biti u mraku radi eliminacije eventualnih fotoluminescentnih reakcija. Merenja se sprovode u više ciklusa u trajanju od po 50 minuta. Tri neaktivna uzorka pripremaju se odmeravanjem 10 ml destilovane vode i 10 ml scintilacionog koktela u staklenim vialima; mere se tokom kalibracije sistema i kasnije, u svakom setu uzoraka voda u kojima se određuje sadržaj radona.

Računanje osnovnih parametara metode. Prema pomenutoj EPA metodi, osnovni parametar koji se određuje prilikom kalibracije je efikasnost detekcije, koja je iskazana tzv. kalibracionim faktorom, CF [min⁻¹ Bq⁻¹], koji se računa na osnovu:

$$CF = \frac{S-B}{C \cdot V}, \quad (2.32)$$

gde su:

S [min⁻¹] - odbroj ²²⁶Ra standarda u ravnoteži sa ²²²Rn;

B [min⁻¹] - odbroj neaktivnog uzorka;

C [Bq l⁻¹] - koncentracija aktivnosti kalibracionog ²²⁶Ra standarda u ravnoteži sa ²²²Rn;

V [l] - zapremina merenog standarda.

Koncentracija aktivnosti ²²²Rn u nepoznatim uzorcima voda, kao i njena 2σ merna nesigurnost (podrazumeva 95% nivo poverenja) dobijaju se na osnovu izraza:

$$A(^{222}\text{Rn}) [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{G-B}{CF \cdot D \cdot V}, \quad 2\sigma [\text{Bq l}^{-1}] = \frac{2 \left(\frac{G+B}{T_G + T_B} \right)^{1/2}}{CF \cdot D \cdot V}, \quad (2.33)$$

gde su:

G [min⁻¹] - ukupan odbroj uzorka;

$D = \exp\left(-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} t\right)$ - faktor korekcije na raspad ²²²Rn računat za vreme t ;

t [d] - vreme proteklo od uzorkovanja do sredine perioda merenja uzorka u detektoru;

$T_{1/2} (^{222}\text{Rn}) = 3,8235(3)$ d;

V [l] - zapremina uzorka;

T_B i T_G [min] - vreme merenja neaktivnog i analiziranog uzorka.

Minimalna detektabilna aktivnost (MDA) [Bq l⁻¹] određuje se prema izrazu:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65 \sqrt{B \cdot T_B}}{CF \cdot D \cdot V \cdot T_B}. \quad (2.34)$$

Efikasnost detekcije radona (odnosno alfa odbroja) savremenim LS brojačima, npr. Quantulusom, biće manja od uobičajenih ~ 100 % ukoliko je zaštitni aktivni detektor uključen tokom merenja ²²²Rn i njegovih potomaka u ravnoteži. Oko 14% odbroja koji potiču od ²¹⁴Po će biti odbačeni kao fonski odbroji zbog skoro simultanih impulsa koji stižu od α -raspada ²¹⁴Po i β -raspada ²¹⁴Bi (koji emituje visokoenergetske γ -zrake). Takođe je procenjeno da zaštitni detektor eliminiše 19 % ²¹⁴Bi odbroja zbog njegovih simultanih γ -impulsa sa α -impulsima iz ²¹⁴Po [Salonen, 2010]. To znači da neće svi α -impulsi biti detektovani sa istom efikasnošću, pa ni kalibracija neće biti sasvim

precizna. Zbog navedenog, efikasnost detekcije radona je manja za ~8% (Salonen and Hukkanen, 1997).

Pogodna WinQ merna konfiguracija sistema za merenje radona je zadana konfiguracija za snimanje i diskriminaciju alfa/beta spektara, tako da čist alfa spektar (SP12) sadrži odbroje koji potiču od raspada radona. PSA nivo treba postaviti na optimalnu vrednost uvrđenu za korišćeni scintilacioni koktel. Optimalna vrednost PSA parametra dobijena je na osnovu merenja kalibracionih uzoraka sa čistim α - i β -emiterom (^{241}Am i ^{90}Sr , respektivno)¹², kao što je prikazano na Slici 2.8. Standard ^{226}Ra ne može se koristiti za postavku PSA parametra jer su njegovi potomci i α - i β - emiteri.

Razvoj i optimizacija metode. U svrhu najboljih performansi metode, razmotreno je nekoliko faktora i parametara, što je izloženo u narednom tekstu.

1. Izbor viala. Za merenje radona u vodi preporučuju se isključivo stakleni viali, po mogućnosti sa niskim sadržajem ^{40}K , radi što nižeg fonskog odbroja (Salonen, 2010). Plastični viali izbegavaju se kako ne bi došlo do gubitaka radona adsorbovanjem na polietilenskim površinama (L'Annunziata, 2012). U eksperimentima su korišćeni standardni stakleni viali zapremine 20 ml sa čepovima sa teflonskom ili aluminijumskom podlogom, za koje je utvrđeno da sprečavaju emanaciju radona (Kitto, 1994). Srednji dobijeni odbroj pozadinskog zračenja u standardnim staklenim vialima iznosi $0,326 \text{ min}^{-1}$.

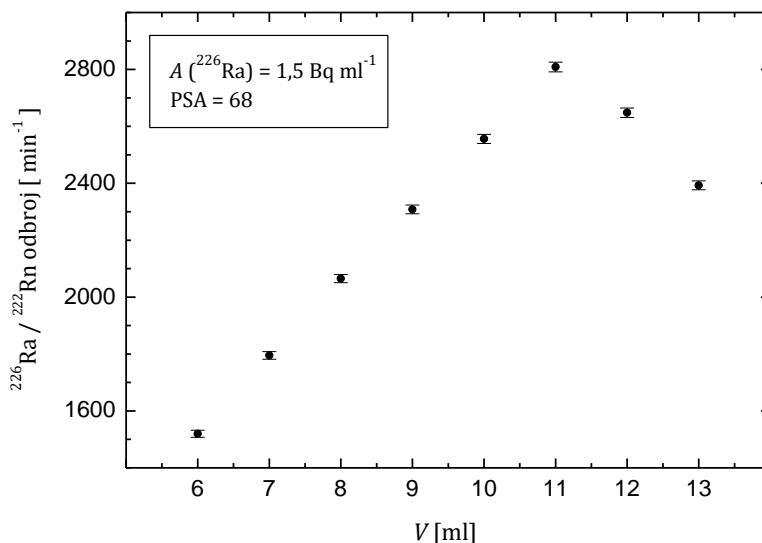
2. Uticaj zapreminskog odnosa uzorak/koktel. Destilovana voda sa dodatim standardom radijuma pomešana je u različitim zapreminskim odnosima sa scintilacionom koktelom OptiPhase HiSafe 3 (za koji je optimalni PSA= 68, Tabela 2.1) u staklenim vialima ukupne zapremine 20 ml, a njihovi izmereni odbroji predstavljeni su na Slici 2.29. Na x -osi prikazane su vrednosti zapremine uzorka sa dodatim aktivnostima radijumskog standarda. Najveća efikasnost detekcije (najveći odbroj) dobijena je za odnos zapremina uzorak : koktel = 11 : 9 ml. Na osnovu rezultata istraživanja (EPA Method 913.0, 1991; Gomez Escobar et al., 1996; Garba et al., 2012) preporučeno je da se koristi odnos 10 : 10 ml, verovatno zato što veća zapremina ekoloških uzoraka u vialima može zamutiti pripremljenu smešu uzorak + koktel, što bi redukovalo efikasnost detekcije i povećalo nivo prigušenja (Kitto, 1994), pa je odlučeno da se u pripremi uzoraka uvek koristi odnos 10 : 10.

3. Izbor scintilacionih koktela može uticati na vrednost efikasnosti detekcije, kao i na poziciju i oblik generisanog spektra. Monofazni kalibracioni uzorci pripremani su sa OptiPhase HiSafe 3 i UltimaGold AB, jer ovi kokteli obezbeđuju odličnu α/β separaciju pošto za osnovu imaju DIN rastvarač,¹³ pa se često koriste prilikom merenja radona u vodi (Salonen, 1993; Aleissa et al., 2012; Jowzaee, 2013). U vialima sa OptiPhase HiSafe 2 nakon mućkanja nisu se dobili transparentni uzorci, a nakon stajanja izdvajale su se dve faze, te ovaj koktel dalje nije korišćen za kalibraciju i analizu uzoraka. Monofazni uzorci su obično u manjoj ili većoj meri zamućeni (Slika 2.28 d)), što utiče na prigušenje u samom uzorku i unosi dodatnu grešku u merenjima. Hemijski sastav scintilacionog koktela UltimaGold AB je posebno pogodan za razdvajanje alfa od beta događaja u spektru, a viali u kojima je radijumov standard bio pomešan sa OptiPhase HiSafe 3 bili su transparentni, te su ova dva koktela dalje korišćena pri merenju radona u vodi. Priprema

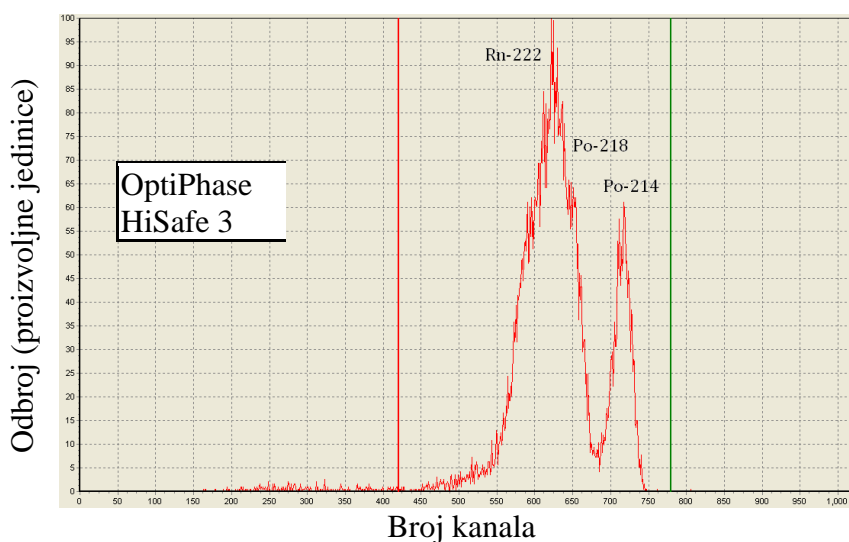
¹² Optimalan PSA za koktele koji formiraju dvofazne uzorake je onaj PSA koji daje napribližniji teoretski odnos α/β odbroja pri snimanju vode sa visokim sadržajem ^{222}Rn (s obzirom da radon ima među potomcima 3α i 2β emitera, taj odnos bi trebao biti 1,5 ukoliko je efikasnost detekcije svih radionuklida 100%, međutim, sa činjenicom o redukovanoj efikasnosti detekcije ^{214}Po i ^{214}Bi kad je uključen zaštitni detektor Quantulusa, ovaj odnos treba da bude 1,76 za MCA1 i 1,43 za MCA2) (Salonen, 2010).

¹³ Di-izopropilnaftalen, koji je u koktelima zastupljen više od 50%.

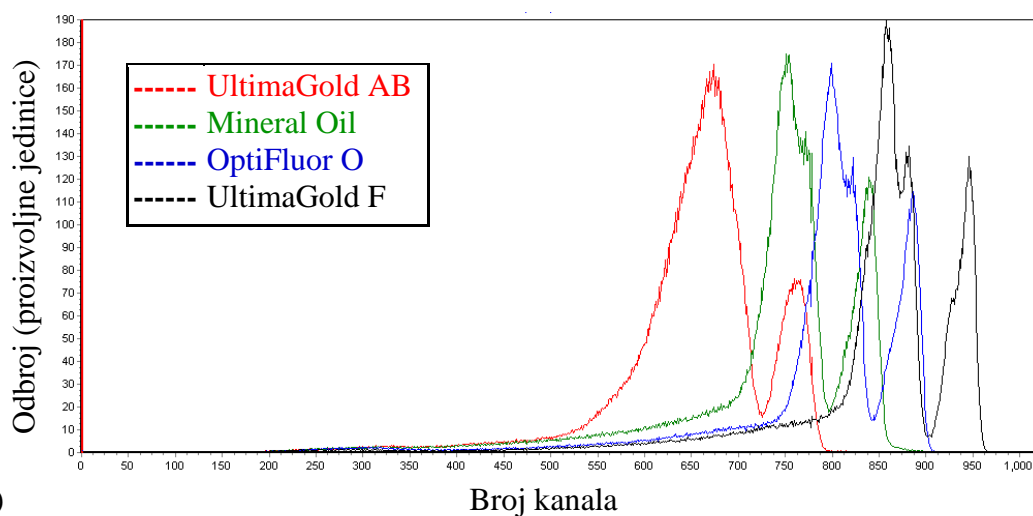
monofaznih uzoraka opravdana je kada se pouzdano zna da u uzorku vode nema drugih alfa emitera koji bi uticali na dobijeni rezultat merenja.



Slika 2.29. Uticaj zapremine uzorka na odbroj $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ kalibracionog stadarda (Stojković et al., 2015b).



(a)



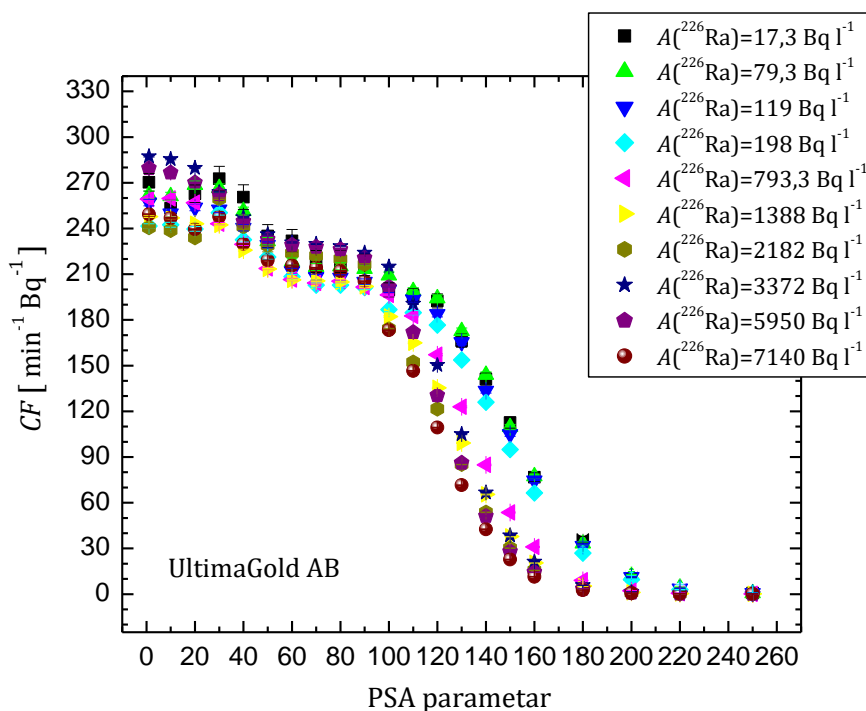
(b)

Slika 2.30. Spektri kalibracionog uzorka ^{226}Ra u ravnoteži sa ^{222}Rn (prikaz u softverskom paketu EasyView), generisani u različitim koktelima (Stojković, 2015; Nikolov et al., 2018b).

Preporučeni dvofazni kokteli za merenje radona u vodi su Opti-Fluor O i scintilator na bazi mineralnih ulja (High Efficiency Mineral Oil Scintillator), s obzirom na to da su lipofilni, vezaće radonski gas u organskom rastvaraču (PerkinElmer, 2007). U proceduri kalibracije upotrebljeno je 3 koktela ovog tipa, Opti-Fluor O, High Efficiency Mineral Oil i UltimaGold F.

Na Slici 2.30 a) prikazan je izgled spektra kalibracionog uzorka ^{226}Ra u ravnoteži sa ^{222}Rn u OptiPhase HiSafe 3 koktelu, pri čemu su označeni pikovi kratkoživećih potomaka ^{218}Po (6002,557 keV) i ^{214}Po (7686,90 keV), koji imaju više energije emitovanih alfa čestica, pa su im pikovi generisani na višim kanalima od ^{222}Rn (5489,7 keV). Izgled spektara generisanih u drugim koktelima je dat na Slici 2.30 b).

4. Selekcija optimalnog prozora merenja prikupljanjem spektra kalibracionog radijumovog uzorka tokom 5 min brojanja predstavljena je na Slici 2.30 a), gde je prozor ROI fiksiran od 420–780 kanala. Preporuka je da se merni prozor formira ekstenzijom kanala za 10% sa obe strane regiona u kojem se vidi pik alfa aktivnosti, uz zahtev da pri kalibraciji sistema dobijeni kalibracioni faktor ne bude manji od $160 \text{ min}^{-1} \text{ Bq}^{-1}$, a da odbroj pozadinskog zračenja ne prelazi 10 min^{-1} u odabranom prozoru (EPA Method 913.0, 1991), te je odabir ROI urađen prema preporuci zapisanoj u EPA metodi. S druge strane, podešavanja ROI za preostale koktele urađena su prema opšteprihvaćenim preporukama za maksimalnom dobijenom *FOM* vrednosti, odabrani spektralni prozori prikazani su u Tabeli 2.13 uz *MDA* vrednosti.

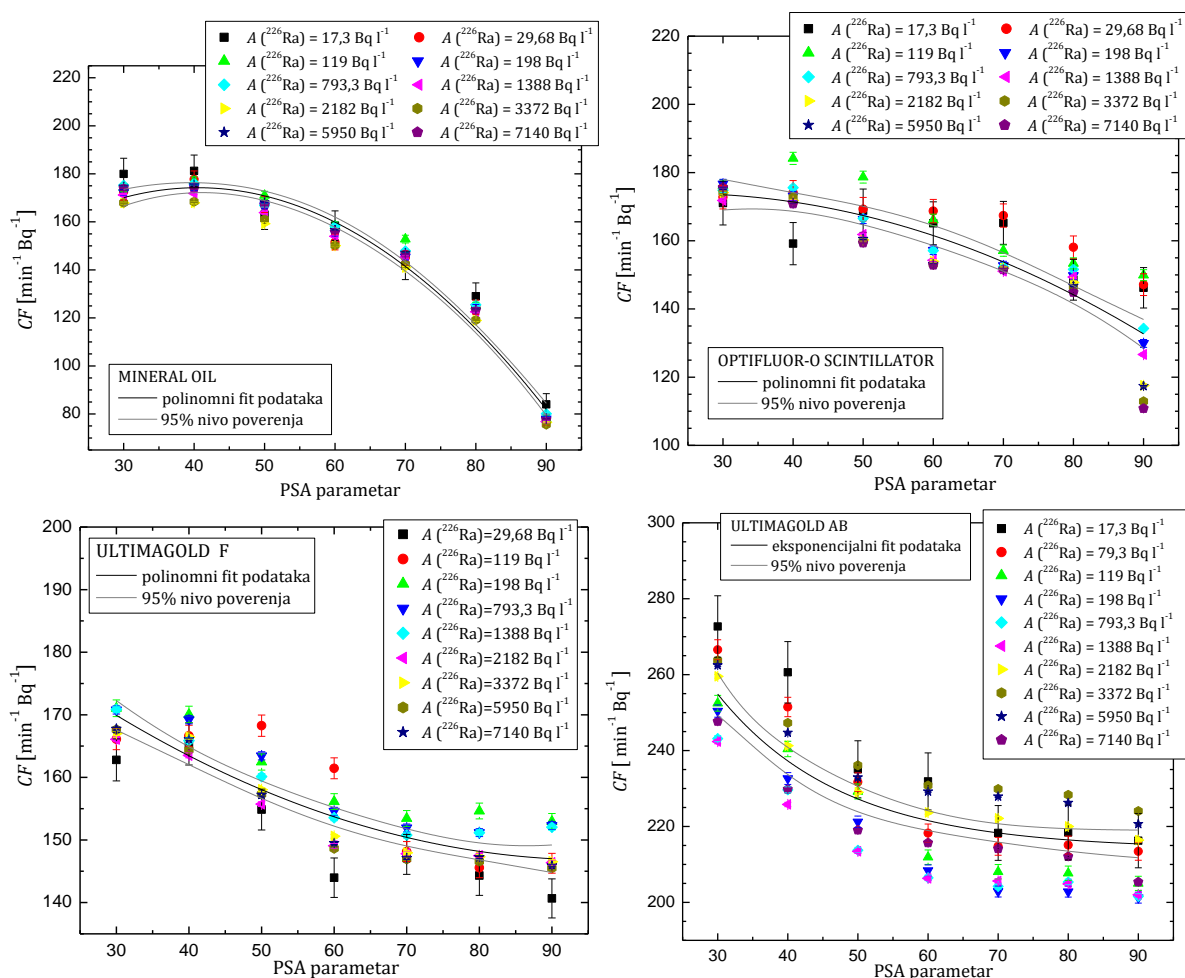


Slika 2.31. Varijacija *CF* faktora u celom opsegu PSA vrednosti na Quantulus-u.

5. Uticaj PSA parametra na kalibracioni faktor. U eksperimentima u kojima se proverava uticaj PSA parametra na kalibraciju sistema (efikasnost detekcije) polazi se od toga da maksimalna dobijena efikasnost ne treba da bude viša od 300%, jer je vrednost *CF* zapravo efikasnost brojanja ^{222}Rn i njegova dva potomka koji formiraju pikove (Slika 2.30 a)) za tri alfa emitera – ^{222}Rn , ^{218}Po i ^{214}Po , koja se mere zajedno. Efikasnost detekcije ^{222}Rn može se proceniti ako se *CF* podeli sa 3 (Galan Lopez et al., 2004).

Na Slici 2.31 prikazana je zavisnost *CF* od postavljenog PSA diskriminatora u čitavom opsegu mogućih PSA vrednosti, od 1–256. Kalibracioni uzorci su pripremljeni u velikom opsegu

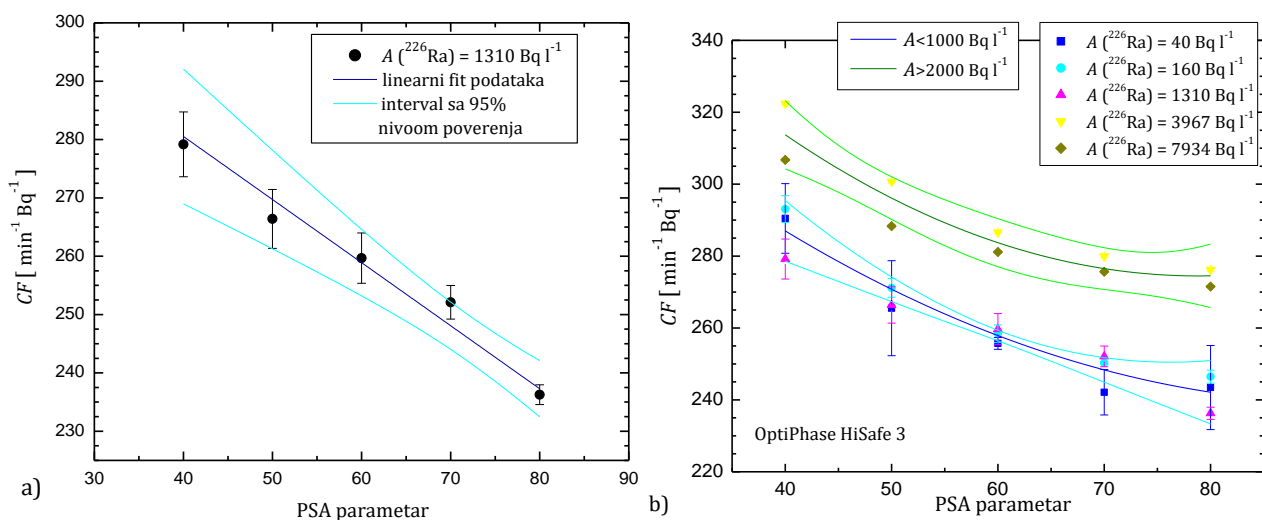
^{226}Ra koncentracija, i to sa UltimaGold AB koktelom. Slično ponašanje vrednosti CF sa promenom PSA dobijeno je i u istraživanju o kojem izveštava Galan Lopez (Galan Lopez et al., 2004); na osnovu dobijenih rezultata preporučeno je da se za radnu PSA vrednost odabere neka unutar opsega PSA u kojem CF faktor ne varira značajno, odnosno, unutar opsega PSA u kojem je efikasnost stabilna. Očigledno, PSA treba odabrati u intervalu u kojem se vidi plato CF vrednosti, što je dobijeno za PSA od 30–90 (Slika 2.31). PSA nije neophodno postaviti na optimalnu vrednost (određivanje optimalnog PSA pomoću kalibracionih radionuklida ^{241}Am i $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ je problematično, jer je energija emitovanih alfa čestica iz ^{241}Am niža od prosečne energije emitovanih alfa čestica iz ^{218}Po i ^{214}Po), već je potrebno samo fiksirati PSA između 30–90 u toku kalibracije i merenja uzoraka.



Slika 2.32. Zavisnost CF faktora u intervalu PSA vrednosti od (30-90) – kalibracija ^{226}Ra standardima u širokom opsegu koncentracija aktivnosti (Nikolov et al., 2018b).

Na Slici 2.32 prikazana je zavisnost CF faktora od PSA nivoa u opsegu 30–90, i to za nekoliko scintilacionih koktela. Dakle, pri analizi nepoznatih uzoraka, potrebno je izvršiti merenje na nivou PSA unutar opsega 30–90, te za odabranu vrednost PSA uzeti korespondentni CF faktor. Funkcije fita predstavljenih podataka date su u Tabeli 2.12. Sa Slike 2.32, vidi se da promena PSA nivoa najviše utiče na vrednost CF parametra u slučaju Mineral Oil koktela. CF podaci dobijeni za širok opseg koncentracija aktivnosti ^{226}Ra kalibracionih standarda, pokazali su se najkonzistentnijim upravo u slučaju ovog koktela, Mineral Oil Scintillator, što takođe pokazuje i parametar fita $R^2 = 0,9741$, koji je najviši za ovaj koktel (Tabela 2.12).

Podaci dobijeni merenjem kalibracionih standarda u širokom opsegu ^{226}Ra koncentracija aktivnosti (u kojima je dostignuta ravnoteža sa ^{222}Rn) pokazuju izvesna međusobna odstupanja na odabranom PSA, što je primetno na Slici 2.32 za tri koktela OptiFluor O, UltimaGold F i UltimaGold AB, a fitovane krive dobijene su sa slabijim parametrom fita R^2 , koji je unutar intervala 0,7–0,8 (Tabela 2.12). S jedne strane, neki podaci za CF dobijeni su sa velikim mernim nesigurnostima, što je moguće rešiti ponavljanjem brojanja i pripremom replika kalibracionih uzoraka. S druge strane, opseg koncentracija merenih ^{226}Ra standarda je izuzetno velik, te je u uzorcima sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom ispitana mogućnost da se izrade dve kalibracione funkcije $CF(PSA)$, za set kalibracionih standarda sa nižom ^{226}Ra aktivnošću i set sa višom ^{226}Ra aktivnošću. Na Slici 2.33 a) prikazana je $CF(PSA)$ kalibracija sa uzorcima čija je aktivnost 1310 Bq l^{-1} , prema preporuci metode (EPA Method 913.0, 1991), dok su na Slici 2.33 b) prikazane dve funkcije fita – za uzorke čija je aktivnost manja od 1000 Bq l^{-1} i one čija aktivnost veća od 2000 Bq l^{-1} , ove funkcije ispisane su u Tabeli 2.12. Iako je činjenica da kalibracioni postupak određivanja efikasnosti detekcije ne sme zavisiti od aktivnosti standarda, rezultati merenja uzoraka sa dodatom aktivnošću ^{226}Ra pokazali su da kalibracija prema EPA metodi (funkcija prikazana na Slici 2.33 a) daje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn koje odstupaju od referentnih unutar intervala (4–20)%. Primenom dve različite kalibracione krive (Slika 2.33 b)), kada se funkcija fita odabira prema tome da li se u uzorku očekuju aktivnosti radona daleko viša od prirodnih koncentracija ili ne, ova odstupanja se smanjuju, a smanjuju se i merne nesigurnosti dobijenih koncentracija aktivnosti (Stojković et al., 2016), što je predstavljeno u odeljku o evaluaciji metode.



Slika 2.33. Zavisnost CF od PSA parametra (a) za koncentraciju aktivnosti ^{226}Ra standarda prema preporuci EPA 913.0 metode, (b) za različite koncentracije aktivnosti ^{226}Ra standarda (Stojković et al., 2016).

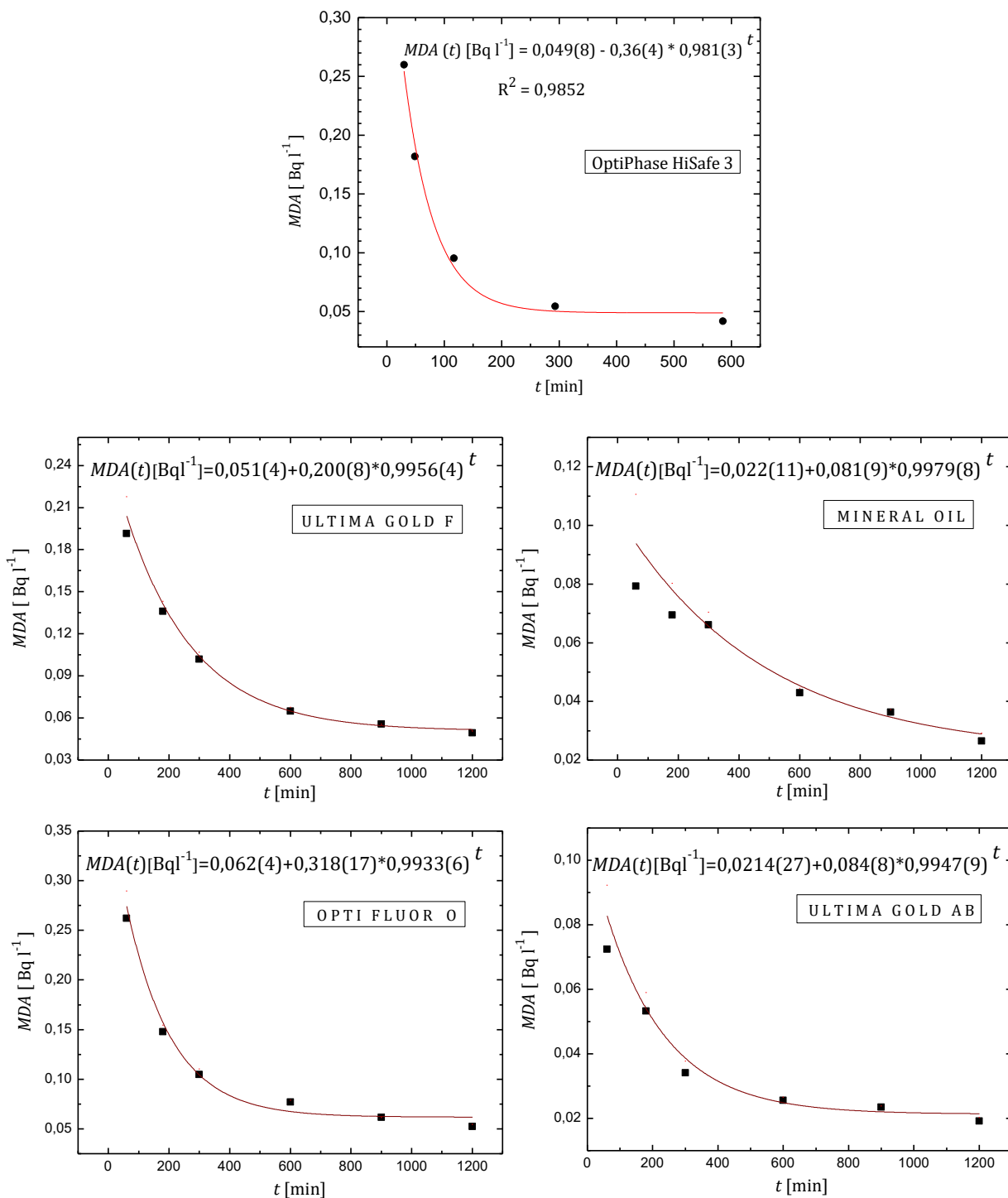
Tabela 2.12. Zavisnost CF od postavljene vrednosti PSA diskriminatora za različite scintilacione koktele (funkcije fita podataka sa Slika 2.32 i 2.33) (Stojković et al., 2016; Nikolov et al., 2018b).

Scintilacioni koktel		Kalibracione jednačine $CF(PSA)$
UltimaGold AB		$CF = 214,0(27) + 225(82) * \exp[-0,057(13) * PSA]$ ($R^2 = 0,6946$)
UltimaGold F		$CF = 196(5) - 1,02(17) * PSA + 0,0053(14) * PSA^2$ ($R^2 = 0,7998$)
Mineral Oil		$CF = 112(7) + 3,05(24) * PSA - 0,0377(19) * PSA^2$ ($R^2 = 0,9741$)
OptiFluor O		$CF = 169(9) + 0,4(3) * PSA - 0,0094(28) * PSA^2$ ($R^2 = 0,7624$)
HiSafe OptiPhase 3	$A(^{226}\text{Ra}) > 2000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 430(18) - 3,7(6) PSA + 0,022(5) PSA^2$ ($R^2 = 0,9263$)
	$A(^{226}\text{Ra}) = 1310 \text{ Bq l}^{-1}$ (preporuka EPA 913.0)	$CF = 362(19) - 1,71(22) PSA$ ($R^2 = 0,9091$)
	$A(^{226}\text{Ra}) < 1000 \text{ Bq l}^{-1}$	$CF = 419(10) - 4,2(3) PSA + 0,0244(25) PSA^2$ ($R^2 = 0,9707$)

6. Prag detekcije. Postignuta minimalna detektabilna koncentracija aktivnosti u zavisnosti od vremena merenja u razlicitim koktelima prikazana je na Slici 2.34. Kao što se vidi i u Tabeli 2.13, MDA vrednosti za sve testirane scintilacione koktele su izuzetno niske, oko $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ ili niže pri merenju od 300 minuta, što je u saglasnosti sa drugim izveštajima u literaturi (Salonen, 1993; Aleissa et al., 2012). Ovako nizak dobijeni limit detekcije svrstava metodu u veoma osetljive, pogoduje ne samo merenjima u podzemnim vodama u kojima su moguće visoke koncentracije radona (radi procene radijacionog rizika ili u hidrogeološkim istraživanjima), već i merenjima u površinskim vodama u kojima su koncentracije radona niske (za potrebe hidroloških istraživanja). LSC metoda je konkurentna za merenje koncentracije aktivnosti ^{222}Rn u vodi čak i pri kraćim vremenima merenja, pošto ovako niska granica detekcije zadovoljava sve preporučene nivoe i parametarske vrednosti (2013/51/EURATOM; WHO, 2017; Službeni glasnik RS 36/2018).

Tabela 2.13. Parametri LSC detektora Quantulus 1220 za merenje ^{222}Rn u vodama za razne scintilacione koktele.

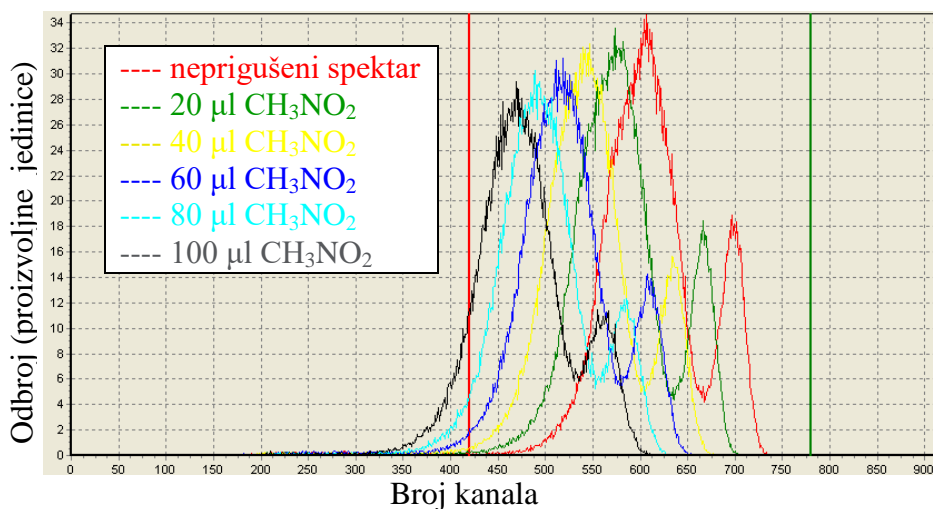
Scintilacioni koktel	SQP(E)	ROI alfa spektar [opseg kanala]	FOM[s] $\frac{\epsilon^2}{B[s^{-1}]}$	$MDA [\text{Bq l}^{-1}]$ PSA=70 $T_B=300 \text{ min}$
UltimaGold AB	776,0	600-790	1479,5	0,038
HiSafe OptiPhase 3	751,6	420-780	360,7	0,064
UltimaGold F	957,5	830-970	403,8	0,104
Mineral Oil	874,4	725-875	534,3	0,065
OptiFluor O	894,0	760-910	115,2	0,104



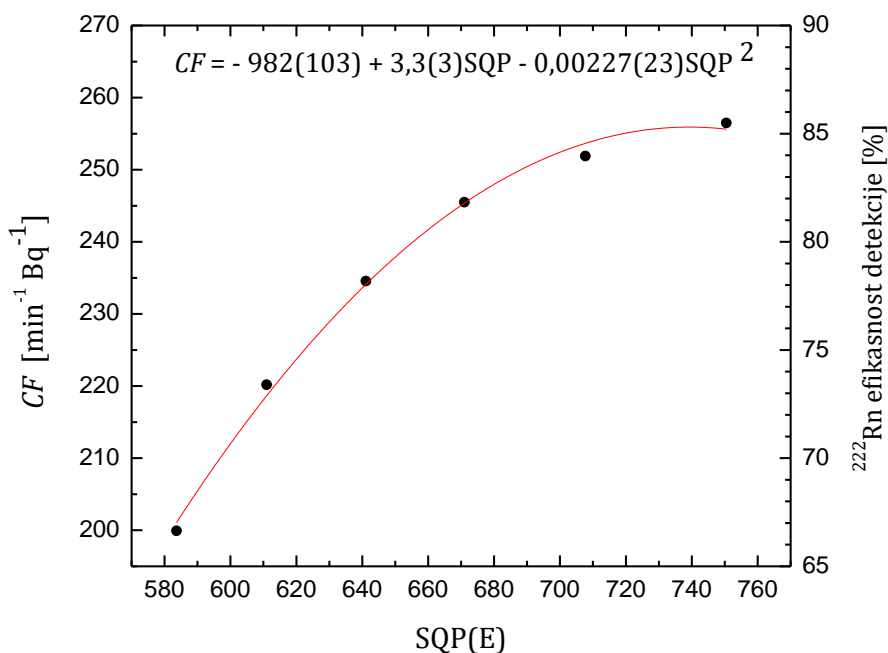
Slika 2.34. Postignuta granica detekcije ^{222}Rn u zavisnosti od vremena merenja za različite scintilacione koktele, na $\text{PSA}=70$ (Stojković, 2015; Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

7. Korekcija na prigušenje. Uticaj prigušenja u uzorcima, koja redukuju efikasnost detekcije, nije toliko značajan u alfa spektru, a izaziva njegovo pomeranje ka nižim kanalima uz neznatno smanjenje površine ispod spektra (L'Annunziata, 2012), što je i prikazano na Slici 2.35. Šest kalibracionih rastvora standarda u kojima je uspostavljena radioaktivna ravnoteža $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$, prigušeni su nitrometanom dodatim u rastućim koncentracijama od 0–100 μl , sa korakom po 20 μl , a nivo prigušenja iskazan je SQP(E) parametrom. Očigledno je da je korekcija neophodna pri jakim prigušenjima, kada dolazi do pomeranja značajnog dela spektra i van selektovanog prozora detekcije.

Kalibraciona kriva prigušenja, na kojoj je prikazan trend opadanja kalibracionog faktora CF , odnosno, efikasnosti detekcije, u zavisnosti od SQP(E) u slučaju OptiPhase HiSafe 3 koktela, data je na Slici 2.36. Korekcija na prigušenje potrebna je kod uzoraka za koje je SQP(E) < 700.



Slika 2.35. Spektri $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ standarda u OptiPhase HiSafe 3 koktelu prigušeni nitrometanom (Stojković et al., 2016).



Slika 2.36. Kalibraciona kriva prigušenja (odgovara spektrima sa Slike 2.35) (Todorović et al., 2015b).

Evaluacija metode. Kalibracija sistema prikazana na Slici 2.32 testirana je na uzorcima sa dodatim standardom ^{226}Ra , koji su ostavljeni 30 dana pre merenja radi uspostavljanja $^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$ ravnoteže, a rezultati merenja su predstavljeni u Tabeli 2.14. Merenja su vršena na različitim PSA vrednostima od 30 do 90, i za svaku PSA vrednost upotrebljene su korespondentne CF vrednosti (prema funkcijama fita iz Tabele 2.12).

Rezultati sadržaja ^{226}Ra uzoraka sa monofaznim koktelom, UltimaGold AB, pokazali su devijacije od referentnih vrednosti do 10%, u celom PSA opsegu. Rezultati dvofazne metode pripreme sa tri ispitana koktela još bolje se slažu sa referentnim vrednostima, ali ne na svim PSA nivoima. Za koktel UltimaGold F dobijena su odlična slaganja za uzorke koncentracija 49,34 i 1785

Bq l⁻¹, dok su rezultati preostala dva uzorka dobijeni sa manjom tačnošću, najveće odstupanje od referentnih vrednosti iznosi 12%, i za ovaj koktel nije moguće definisati optimalnu radnu PSA vrednost. Mineral Oil koktel dao je rezultate sa najvećom tačnošću u opsegu PSA od 30–60, gde odstupanja ne prelaze 5%, međutim, nekoliko merenja na PSA vrednosti između 70–90 pokazala su znatno veća odstupanja, čak do 20% (na PSA = 90). Takvi rezultati za Mineral Oil koktel su očekivani, jer je na Slici 2.32 primećeno da *CF* faktor pokazuje velike oscilacije sa povećanjem PSA parametra. OptiFluor O najbolje se slaže sa referentnim vrednostima pri merenju na PSA = 30 i PSA = 70, dok su na ostalim PSA nivoima odstupanja veća, ne prelaze 10%, izuzev jednog merenja najmanje aktivnog uzorka na PSA = 90, gde je devijacija čak 23%.

Interkomparacije sa drugim laboratorijama na realnim uzorcima ili uzorcima pripremljenim za internu proveru (Stojković et al., 2018a), pokazale su slične rezultate (maksimalne devijacije od referentnih vrednosti do 12%), a dovele su i do još nekih zaključaka: UltimaGold AB u poređenju sa rezultatima drugih koktela, obično daje potcenjene vrednosti. Mineral Oil često daje precenjene vrednosti (pogotovo ukoliko se merenje vrši na PSA>60), te se za ovaj koktel pri merenju biraju nivoi PSA<60. Dvofazni kokteli najbolje se poklapaju sa referentnim vrednostima su UltimaGold F i OptiFluor O (Stojković et al., 2018a).

Dobijena linearna kalibracija *CF*(PSA) u slučaju OptiPhase HiSafe 3 koktela, pri kojoj je meren standard ²²⁶Ra, *A* = 1310 Bq l⁻¹ prema preporuci EPA metode (Slika 2.33 a); Tabela 2.12) testirana je na pet uzorka pripremljenih u laboratoriji sa dodatom aktivnošću ²²⁶Ra u destilovanoj vodi (Tabela 2.15). Ovi uzorci su mereni na protokolu za snimanje ukupne alfa/beta aktivnosti na različitim vrednostima PSA∈(30,90). U Tabeli 2.15, dobijeni su rezultati sa devijacijom (4-20)% u odnosu na referentne vrednosti, dakle, kod visokoaktivnih uzoraka rezultati su manje tačni i manje precizni, što je posledica primene neadekvatne kalibracione funkcije *CF*(PSA). Modifikovana kalibraciona procedura u zavisnosti od PSA postavke i opsega koncentracije aktivnosti ²²⁶Ra standarda – dva polinomna fita *CF*(PSA), Slika 2.33 b), Tabela 2.12 – testirana je na istim uzorcima (Tabela 2.15). Pokazalo se da su rezultati tačniji, sa manjim mernim nesigurnostima, budući da su i vrednosti *CF* u ovoj modifikovanoj proceduri dobijene sa manjim mernim nesigurnostima.

Tabela 2.14. Evaluacija kalibracije sa koktelima Ultima Gold AB, Ultima Gold F, Mineral Oil i OptiFluor O (Nikolov et al., 2018b).

Spajkovani uzorak	PSA	Izmerena A [Bq l ⁻¹]			
		Ultima Gold AB	Ultima Gold F	Mineral Oil	OptiFluor O
A (²²⁶Ra)= 49,34 Bq l⁻¹	30	47,8 (11)	49,5 (12)	49,9 (15)	50,8 (17)
	40	46,1 (12)	53,4 (12)	50,6 (12)	53,0 (14)
	50	47,5 (12)	51,3 (11)	50,9 (11)	54,1 (14)
	60	46,7 (14)	51,1 (12)	50,5 (11)	55,7 (16)
	70	45,1 (14)	49,8 (12)	50,8 (11)	53,0 (16)
	80	46,0 (12)	49,3 (12)	59,7 (13)	54,4 (16)
	90	44,5 (14)	50,6 (15)	60,4 (19)	60,6 (25)
A (²²⁶Ra)= 158,7 Bq l⁻¹	30	152 (3)	169 (3)	164 (5)	163 (5)
	40	156 (4)	178 (3)	163 (3)	163 (4)
	50	149 (4)	173 (3)	159,5 (27)	159 (4)
	60	147 (4)	169 (3)	156,2 (28)	154 (4)
	70	142 (4)	170 (3)	169,0 (29)	162 (5)
	80	143 (4)	176 (3)	173,7 (29)	171 (5)
	90	147 (4)	172 (4)	158 (4)	151 (6)
A (²²⁶Ra)= 1785 Bq l⁻¹	30	1679 (33)	1760 (31)	1845 (49)	1809 (53)
	40	1669 (35)	1808 (28)	1807 (32)	1812 (38)
	50	1651 (36)	1785 (29)	1757 (26)	1748 (37)
	60	1652 (45)	1745 (29)	1755 (28)	1724 (44)
	70	1656 (46)	1761 (30)	1866 (27)	1794 (48)
	80	1673 (39)	1764 (30)	1928 (26)	1883 (47)
	90	1645 (46)	1798 (43)	1706 (43)	1799 (70)
A (²²⁶Ra)= 3967 Bq l⁻¹	30	4216 (83)	3619 (64)	4187 (111)	4139 (120)
	40	4225 (89)	3723 (57)	4093 (71)	4127 (85)
	50	4220 (93)	3688 (59)	4013 (59)	3943 (84)
	60	4223 (114)	3591 (59)	4017 (63)	3934 (99)
	70	4273 (118)	3633 (61)	4283 (61)	4096 (109)
	80	4293 (99)	3683 (62)	4391 (58)	4229 (105)
	90	4229 (118)	3691 (88)	3908 (97)	3614 (140)

Iako postupak kalibracije sistema generalno ne sme zavisiti od koncentracije aktivnosti upotrebljenog standarda, u primenjenoj EPA metodi situacija je kompleksnija, jer efikasnost (faktor *CF*) u LS brojaču zavisi od tačnosti razdvajanja α/β spektara. Optimalna vrednost PSA parametra blago zavisi od aktivnosti kalibracionih standarda. Zbog toga je i kalibracija sistema za merenje radona, koja zavisi od postavke PSA parametra, pokazala da je blago osetljiva na aktivnost kalibracionog standarda radijuma u širokom opsegu A (²²⁶Ra). U svrhu dobijanja što preciznijih rezultata, predložena modifikacija EPA metode sastoji se u primeni dve kalibracione krive *CF*(PSA): jedne za uzorke iz životne sredine, vode za piće i površinske i podzemne vode u kojima se ne očekuje velika koncentracija radona ($A < 1000$ Bq l⁻¹), druga za podzemne vode u kojima se očekuju povećane koncentracije radona, koja je dobijena na osnovu snimanja visokoaktivnih kalibracionih uzoraka ($A > 2000$ Bq l⁻¹). Očigledno, ovako modifikovana procedura može poboljšati tačnost i preciznost rezultata merenja.

Tabela 2.15. Evaluacija kalibracije sa OptiPhase HiSafe 3 koktelom (Stojković et al., 2016).

Kalibracija	PSA	Izmerena A [$Bq\ l^{-1}$]				
		A (^{226}Ra)= 5950 $Bq\ l^{-1}$	A (^{226}Ra)= 7141 $Bq\ l^{-1}$	A (^{226}Ra)= 3372 $Bq\ l^{-1}$	A (^{226}Ra)= 2182 $Bq\ l^{-1}$	A (^{226}Ra)= 1785 $Bq\ l^{-1}$
Prema preporuci EPA metode, Slika 2.33 a)	30	6403 (638)	7549 (752)	3690 (368)	2394 (239)	1957 (195)
	40	6247 (531)	7356 (626)	3624 (308)	2349 (200)	1927 (164)
	50	6209 (448)	7333 (529)	3577 (258)	2319 (167)	1887 (136)
	60	6401 (369)	7568 (437)	3623 (209)	2338 (135)	1913 (110)
	70	6720 (277)	7956 (328)	3774 (155)	2444 (101)	1993 (82)
	80	7136 (221)	8418 (261)	4009 (124)	2592 (80)	2130 (66)
	90	-	8824 (296)	4278 (143)	2762 (93)	2272 (76)
Modifikovana kalibracija, Slika 2.33 b)	30	5892 (174)	6946 (206)	3395 (101)	2203 (65)	1800 (53)
	40	5812 (111)	6844 (130)	3372 (64)	2185 (42)	1793 (34)
	50	5772 (116)	6816 (137)	3325 (67)	2155 (44)	1754 (35)
	60	5860 (124)	6928 (147)	3317 (70)	2141 (45)	1752 (37)
	70	5938 (108)	7030 (128)	3335 (61)	2159 (39)	1761 (32)
	80	5973 (111)	7046 (131)	3355 (62)	2170 (40)	1783 (33)
	90	-	6830 (228)	3312 (111)	2138 (71)	1759 (59)

Merenje koncentracije ^{226}Ra u vodi. Različite metode i tehnike za određivanje ^{226}Ra u vodi su upoređene u istraživanju (Todorović et al., 2017a): tečna scintilaciona spektrometrija LSC (i to na osnovu merenja ukupnih alfa i beta spektara ASTM D 7283-06 metodom, a zatim i EPA 913.0 metodom određivanja sadržaja $^{222}Rn/^{226}Ra$), alfa spektrometrija (RAD7 detektor) i direktna gama spektrometrija (Marineli geometrija). *MDA* za ^{226}Ra u vodi određena gama spektrometrijom iznosila je $0,45\ Bq\ l^{-1}$ za 20 h merenja, alfa spektrometrijom na RAD7 iznosila je $0,21\ Bq\ l^{-1}$ za 60 minuta merenja, za LSC mernu tehniku (EPA 913.0 metoda) *MDA* iznosila je $0,1\ Bq\ l^{-1}$ za 300 minuta merenja, a za LSC (ASTM D 7283-06) je $0,03\ Bq\ l^{-1}$ u β -ROI za 300 minuta merenja. Na osnovu dobijenih vrednosti, zaključeno je da najtačnije i najpouzdanije rezultate daje LSC – EPA 913.0 metoda na tačnom scintilacionom detektoru.

LSC metoda uz adekvatno podešavanje alfa/beta separacije često je korišćena merna tehnika za određivanje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vode, primenom sekularne radioaktivne ravnoteže $^{226}Ra/^{222}Rn$. Prethodno opisana kalibracija služi merenju oba radionuklida u vodi (^{222}Rn i ^{226}Ra). Ukoliko se uzorak odmah po uzorkovanju pripremi i izmeri na LS brojaču, na osnovu odbroja i *CF* faktora dobiće se koncentracija aktivnosti ^{222}Rn (^{226}Ra uglavnom ima 2–3 reda veličine niže koncentracije od ^{222}Rn , tako da nema ozbiljnije interferencije u generisanom alfa spektru). Ako bi pripremljeni uzorak bio ostavljen da stoji tridesetak dana na tamnom mestu i na konstantnoj temperaturi kako bi se sprečila degradacija sadržaja scintilacionog koktela i kako bi ekstrakcija radona iz ^{226}Ra bila relativno konstantna, ^{222}Rn bi ušao u ravnotežu sa ^{226}Ra i dobijena izmerena koncentracija bi zapravo bila koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorku. Kada se koristi dvofazni metod, voda koja sadrži ^{226}Ra stoji u mernoj bočici ispod organskog koktela i samo će se ^{222}Rn koji nastane iz ^{226}Ra prebaciti u scintilacioni koktel gde će ostati zarobljen.

Savremeni tačni scintilacioni detektori sa sofisticiranim PSA kolom omogućavaju analizu prirodno niskih koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vode, uz adekvatnu pripremu uzorka hemijskom separacijom i prekoncentrisanjem pre mešanja sa scintilacionim koktelom, jer se može desiti da je koncentracija $^{226}Ra < MDA$. Ukoliko je izvršena separacija radijuma,¹⁴ uzorak se može

¹⁴ Separacije radijuma baziraju se na taloženju, katjonskoj razmeni, ekstrakciji, adsorpciji ili kombinaciji ovih tehnika.

meriti odmah posle separacije ^{226}Ra , u suprotnom, može se i sačekati sekularna radioaktivna ravnoteža pa da se onda meri preko ^{222}Rn u vodi.

Hemijska priprema uzoraka za merenje ^{226}Ra nekad zahteva prekoncentrisanje velike zapremine vode (do 1000 l), bazirano na taloženju radijuma sa MnO_2 i daljem rastvaranju kao pripremi za pročišćavanje drugim metodama. Apsorpcija radijuma na smoli Mn iz prirodnih voda je favorizovana za vode niskog saliniteta (tu spadaju sve vode za piće), ali veoma zavisi od pH vrednosti – najbolje je držati opseg pH vrednosti od 4–8. Kod voda većeg saliniteta ova metoda je manje efikasna, jer u takvoj vodi postoje i drugi alkalni elementi (Mg, Ca i Sr), konkurentni radijumu u zauzimanju slobodnih apsorpcionih mesta u smoli MnO_2 .

Često se dešava da dobijeni rezultati za sadržaj ^{226}Ra u uzorcima vode nisu zadovoljavajući.¹⁵ U mnogim uzorcima prirodnih voda, koje sadrže niske koncentracije aktivnosti ^{226}Ra , nije jednostavno izmeriti ^{226}Ra aktivnost, jer su u prirodnim vodama često prisutni drugi radionuklidi (to su najčešće ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{222}Rn) koji mogu da zamaskiraju realnu koncentraciju aktivnosti ^{226}Ra , tj. njihovo prisustvo može povisiti dobijeni odbroj u alfa prozoru. Ukoliko se sumnja da postoji više alfa emitera u uzorku, preporučuje se da se samo pik ^{214}Po koristi za proračun koncentracije aktivnosti ^{226}Ra .

Rutinska metoda koja se primenjuje u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu pri merenju radijuma u vodi je sledeća: svaki uzorak vode se profiltrira odmah posle uzorkovanja filter papirom sa 0,45 μm porama, radi eliminisanja suspendovanih čestica. S obzirom na to da se radioizotop ^{226}Ra lepi za zidove posuda, posebno na polietilenskim materijalima, uzorci se zakisele azotnom kiselinom (HNO_3) tako da se postigne pH vrednost od oko 2,7. Zatim se sporom evaporacijom vrši prekoncentrisanje, što dovodi do proporcionalnog povećanja kiselosti uzorka i dobija se pH vrednost od oko 1,7 na kraju procesa. Evaporacijom se iz uzorka eliminiše i sav prirodno prisutan ^{222}Rn u uzorku vode koji ne potiče direktno od rasapada ^{226}Ra iz vode, već iz drugih izvora (^{226}Ra iz okolnih stena, na primer) da ne bi ometao proces detekcije. Meri se masa prekoncentrisanog uzorka i iz njega se odmerava zapremina od 10 ml vode koja se prebacuje u LSC mernu bočicu. Zatim se u tu istu mernu bočicu dodaje i 10 ml scintilacionog koktela koji se ne meša sa vodom (prema dvofaznom metodu pripreme uzorka).

Kalibracioni standardi pripremaju se prebacivanjem određene zapremine standardnog referentnog rastvora ^{226}Ra u LSC mernu bočicu, doziranjem azotne kiseline, HNO_3 , do odgovarajuće zapremine, kako bi se osigurala kiselost od 0,2 M finalne koncentracije, zatim se dodaje destilovana voda do 10 ml i 10 ml scintilacionog koktela u staklene viala. Kako bi se proverila ponovljivost, potrebno je pripremiti uzorak sa poznatom koncentracijom aktivnosti ^{226}Ra , koji služi kao obeleživač, tako što se u 1,5 l sveže vode sa česme doda ^{226}Ra standard poznate koncentracije aktivnosti, a pH uzorka se podesi na 2,7 pomoću HNO_3 . Neaktivni uzorci pripremaju se prebacivanjem 10 ml rastvora destilovane vode i 0,02 M HNO_3 u mernu bočicu i dodavanjem 10 ml scintilacionog koktela. Neaktivni uzorak se, analogno ostalim pripremljenim uzorcima, mora čuvati oko mesec dana pre merenja.

¹⁵ Na primer, 2010. godine je IAEA sprovela međunarodnu interkomparaciju merenja ^{226}Ra u dva uzorka vode koncentracija aktivnosti od 0,69 Bq l^{-1} i 1,93 Bq l^{-1} , u kojoj je procenat neprihvatljivih rezultata (korišćene su različite metode detekcije) bio 43% i 31% za ta dva uzorka.

2.5. Određivanje sadržaja stroncijuma ^{90}Sr

Prirodni stroncijum se u biosferi nalazi kao smeša 4 stabilna izotopa: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr i ^{88}Sr , dok su preostalih 19 radioaktivnih izotopa antropogenog porekla i proizvode se tokom fisije teških jezgara. Sa stanovišta radioekologije, dva radioaktivna izotopa stroncijuma su jedino značajna, ^{89}Sr i ^{90}Sr , značajna od kojih ^{90}Sr ima veći uticaj na životnu sredinu zbog dugog vremena poluraspada. Do prisustva izotopa ^{89}Sr i ^{90}Sr u životnoj sredini dolazi usled ispuštanja ovih izotopa iz nuklearnih reaktora prilikom prerade nuklearnog goriva, kao i usled atmosferskog testiranja nuklearnog oružja.

^{89}Sr ima period poluraspada 50,53 dana i raspada se beta raspadom na stabilni ^{89}Y , sa maksimalnom beta energijom od 1,495 MeV. ^{90}Sr je čist beta emiter čije vreme poluraspada iznosi 28,8 godina (vreme biološkog raspada procenjuje se na 1–10 godina, zavisno od vrste i starosti organizma), dok je maksimalna energija emitovane beta čestice 546 keV. Raspadom ^{90}Sr nastaje radionuklid ^{90}Y , takođe beta emiter, sa vremenom poluraspada 64,1 h i maksimalnom energijom emitovane beta čestice 2,284 MeV. Emisijom beta čestice, ^{90}Y prelazi u stabilan izotop cirkonijuma, ^{90}Zr . Šema radioaktivnog raspada ^{90}Sr prikazana je na Slici 2.7 b).

Pored monitoringa pijaćih voda, kao i površinskih voda oko nuklearnih reaktora, sadržaj stroncijuma ispituje se i u mleku i mlečnim proizvodima (mleko sadrži $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ prirodnog stroncijuma, pa je moguća kontaminacija mleka izotopom ^{90}Sr ukoliko je koncentracija ^{90}Sr u životnoj sredini povišena), zatim u mesu, vegetaciji, zemljištu, urinu i kostima. Maksimalna izvedena koncentracija ^{90}Sr u vodi za piće u našoj zemlji iznosi $4,9 \text{ Bq l}^{-1}$ (Službeni glasnik RS 36/2018), što se podudara i sa evropskom regulativom (2013/51/EURATOM). Preporučene performanse analitičkog metoda merenja ^{90}Sr podrazumevaju da se postigne limit detekcije koji iznosi barem $0,4 \text{ Bq l}^{-1}$ (2013/51/EURATOM). Svetska zdravstvena organizacija postavila je graničnu koncentraciju ^{90}Sr u vodi za piće na 10 Bq l^{-1} (WHO, 2017).

Kvantitativna analiza radiostroncijuma uključuje četiri aspekta: pretretman uzorka (prevođenje uzorka u adekvatnu matricu), prekoncentraciju, hemijsku separaciju i detekciju β -zračenja (L'Annunziata, 2012). Najčešće korišćene metode za određivanje ^{90}Sr u uzorcima iz životne sredine su sledeće: oksalna metoda, ekstrakciona metoda pomoću tributil fosfata (TBT) i ekstrakciona hromatografija pomoću Sr smole. Na kraju postupka separacije, stroncijum se taloži kao karbonat ili oksalat, a zatim se rastvori u razblaženoj HCl ili HNO_3 kiselini, i meša sa scintilacionim koktelom. Vodeni elutati iz hromatografskih kolona mogu se koristiti direktno, ili nakon dalje prerade, za određivanje koncentracije aktivnosti ^{90}Sr . Oni se mešaju sa scintilacionim koktelima ili se mere direktno detekcijom Čerenkovljevog zračenja. Hemijski prinos stroncijuma i itrijuma može se odrediti gravimetrijskom metodom na atomskom apsorpcionom spektrometru, plamenom fotometru ili korišćenjem ^{85}Sr kao obeleživača.

Merenje $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ putem detekcije Čerenkovljevog zračenja bez hemijske separacije. Postoji mogućnost brzog skrininga uzoraka bez njihove prethodne pripreme i bez mešanja uzorka sa tečnim scintilatorima. Ovakva metoda određivanja sadržaja ^{90}Sr je manje konvencionalna i podrazumeva da se merenje vrši putem detekcije Čerenkovljevog zračenja tečnim scintilacionim brojačima (Stamoulis et al., 2007; Todorović et al., 2017b).

Čerenkovljevo zračenje je usmereno, intenzitet mu zavisi od indeksa prelamanja sredine u kojoj se prostire i sastoji se iz kontinualnog spektra talasnih dužina u optičkom i UV delu, 250-600 nm (Vaca et al., 1998). Mogu ga detektovati fotomultiplikatori LSC uređaja, a odgovor fotomultiplikatora takođe zavisi od talasne dužine emitovane svetlosti (Manjon et al., 2002a). Efikasnost detekcije i fonski odbroj zavise od LS brojača, protokola brojanja i tipa mernih bočica.

Quantulus 1220TM je pogodan za detekciju Čerenkovljevog zračenja, uzimajući u obzir njegov sistem pasivne i aktivne zaštite koja omogućuje niskofonska merenja. Da bi elektroni izazvali emisiju Čerenkovljevog zračenja u vodi, potrebno je da imaju energiju iznad praga koji iznosi 263 keV (Ross, 1969). Energetski prag je niži što su naelektrisane čestice koje proizvode Čerenkovljevo zračenje lakše, i što je indeks prelamanja sredine viši, zbog čega bi efikasnost detekcije u tom slučaju rasla.¹⁶ Uzimajući u obzir raspodelu energija koju imaju emitovani elektroni raspadom ⁹⁰Sr, zaključuje se da većinu Čerenkovljevog zračenja (98,6%) generišu elektroni emitovani iz ⁹⁰Y (Tsroya et al., 2012). Međutim, ako se u uzorku uspostavi radioaktivna ravnoteža između ⁹⁰Sr i njegovog potomka ⁹⁰Y, merenjem aktivnosti ⁹⁰Y zapravo je moguće odrediti i aktivnost ⁹⁰Sr. Posle približno šest perioda poluraspada ⁹⁰Y (~ 18 dana), aktivnosti ⁹⁰Y i ⁹⁰Sr su jednake, odnosno dolazi do uspostavljanja trajne radioaktivne ravnoteže u uzorku, te je tada moguće primeniti i ovu metodu. S druge strane, istraživanja su pokazala da se period čekanja uspostavljanja ravnoteže može i skratiti osim u slučaju nuklearnih akcidenata, kada je potrebno izvršiti brza merenja,. U literaturi je prihvaćeno da se 80% ravnoteže postiže u roku od 7 dana (Stamoulis et al., 2007).

Metoda podrazumeva da se uzorci vode zapremine 20 ml odmere u merne bočice, nakon čega su spremni odmah za merenje. Neaktivni uzorci pripremaju se odmeravanjem 20 ml destilovane vode u merne bočice. Pre određivanja koncentracije aktivnosti ⁹⁰Sr/⁹⁰Y u nepoznatom uzorku, potrebno je sistem kalibrisati, tj. odrediti efikasnost detekcije za dati tip mernih bočica i zapreminu uzorka merenjem kalibracionih standarda poznatih aktivnosti (pri čemu se u laboratoriji koristio vodeni standardni kalibracioni izvor ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, *Czech Metrology Institute Inspectorate for Ionizing Radiation*, pripremljen u rastvoru 20 mg l⁻¹ Sr(NO₃)₂ + 20 mg l⁻¹ Y(NO₃)₃ + 3 g l⁻¹ HNO₃, specifične aktivnosti (38,18 ± 0,19) Bq ml⁻¹ na dan 1.10.2013, sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%). Efikasnost detekcije ε i njena merna nesigurnost u_C(ε) dobijaju se na osnovu izraza:

$$\varepsilon = \frac{R_{st} - R_b}{A_{st}}, \quad u_C(\varepsilon) = \varepsilon \sqrt{\frac{u_{R_N}^2}{R_N^2} + \frac{u_{A_{st}}^2}{A_{st}^2}}, \quad (2.35)$$

gde je:

R_{st} [s⁻¹] i R_b [s⁻¹] – odbroji u kalibracionom uzorku (standardu) i neaktivnom uzorku, respektivno;

R_N [s⁻¹] = $R_{st} - R_b$, neto odbroj kalibracionog uzorka;

u_{R_N} [s⁻¹] = $\sqrt{u_{R_{st}}^2 + u_{R_b}^2}$, merna nesigurnost neto odbroja R_N ;

A_{st} [Bq] – aktivnost analiziranog kalibracionog uzorka;

$u_{R_{st}}$ [s⁻¹], u_{R_b} [s⁻¹], $u_{A_{st}}$ [Bq] – merne nesigurnosti za R_{st} , R_b , A , respektivno.

Koncentracija aktivnosti stroncijuma A [Bq l⁻¹] nepoznatog uzorka, kao i njoj pridružena kombinovana merna nesigurnost $u_C(A)$ [Bq l⁻¹] izračunavaju se korišćenjem izraza:

$$A = \frac{R_S - R_b}{\varepsilon V}, \quad u_C(A) = A \sqrt{\frac{u_{R_N}^2}{R_N^2} + \frac{u_\varepsilon^2}{\varepsilon^2} + \frac{u_V^2}{V^2}} \quad (2.36)$$

gde je:

R_S [s⁻¹] i R_b [s⁻¹] – odbroji u ispitivanom i neaktivnom uzorku;

R_N [s⁻¹] = $R_S - R_b$, neto odbroj analiziranog uzorka;

¹⁶ Energetski prag elektrona za generisanje Čerenkovljevog zračenja zavisi od indeksa prelamanja sredine n , i energije mirovanja elektrona ($m_0c^2 = 511$ keV):

$$E_{prag} = m_0c^2 \left[\left(1 - \frac{1}{n^2}\right)^{-1/2} - 1 \right].$$

$$u_{R_N} [s^{-1}] = \sqrt{u_{R_s}^2 + u_{R_b}^2}, \text{ merna nesigurnost neto odbroja } R_N;$$

$V [l]$ – zapremina analiziranog uzorka;

ε – efikasnost detekcije;

$u_{R_s} [s^{-1}], u_{R_b} [s^{-1}], u_{\varepsilon}, u_V [l]$ – merne nesigurnosti R_s, R_b, ε, V , respektivno.

Minimalna detektabilna aktivnost $MDA [Bq l^{-1}]$ određuje se prema:

$$MDA = 3,29 \frac{\sigma(R_b) \sqrt{2}}{\varepsilon V}, \quad (2.37)$$

gde je $\sigma(R_b) [s^{-1}]$ – merna nesigurnost odbroja neaktivnog uzorka. Povećavanjem vremena merenja smanjuje se $\sigma(R_b)$ i poboljšava statistika merenja, što smanjuje i postignutu donju granicu detekcije koncentracije aktivnosti stroncijuma.

Moguće je uočiti nekoliko prednosti predstavljene metode:

- jednostavnost u poređenju sa konvencionalnim metodama separacije stroncijuma, koje su najčešće kompleksne, budući da ova metoda ne zahteva nikakvu hemijsku pripremu;
- velika brzina u dobijanju rezultata u poređenju sa konvencionalnim metodama koje su najčešće dugotrajne, tako da je direktna metoda najefikasnija kao skrining metoda, i pogodna je u slučaju nuklearnih akcidenata kada je potrebno brzo utvrditi da li je prisutna povećana koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u životnoj sredini;
- oprema koja je potrebna za konvencionalnu pripremu uzoraka je skupa, dok direktna metoda zahteva samo pipetiranje uzoraka i merenje u tečnom scintilacionom brojaču;
- ne postoji interferencija u generisanom spektru od niskoenergetskih beta čestica čije su energije ispod praga potrebnog za emisiju Čerenkovljevog zračenja u vodi, ili od γ -zraka ili drugih radionuklida koji ne mogu generisati Čerenkovljevo zračenje;
- pošto nema mešanja uzoraka sa scintilacionom koktelom, u uzorcima nema hemiluminescencije, kao ni hemijskog prigušenja. Mehanizam emisije Čerenkovljevih fotona ne podrazumeva hemijsku fluorescenciju, pa samim tim ni relativno dugo vreme fluorescentnih deekscitacija.

Činjenica da nije predviđena hemijska priprema uzoraka podrazumeva i ozbiljne nedostatke metode:

- višu granicu detekcije u odnosu na sve druge metode hemijske separacije;
- pri analizi netransparentnih uzoraka javlja se obojeno prigušenje pri kojem se efikasnost detekcije redukuje, a samim tim se mogu dobiti potcenjene vrednosti za aktivnost ^{90}Sr . Obojene i zamućene vode nisu neuobičajena pojava pri uzorkovanju površinskih i podzemnih voda, pa je razmatranje problema i korekcija prigušenja neophodna, što je predstavljeno nadalje u tekstu;
- interferenciju u kumulativnom Čerenkovljevom spektru ^{90}Sr sa drugim radionuklidima prisutnim u merenom uzorku koji imaju dovoljnu energiju za emisiju Čerenkovljevog zračenja u vodi.

U narednom odeljku pažnja je posvećena radioizotopima koji mogu interferirati sa spektrom ^{90}Sr pri detekciji Čerenkovljevog zračenja, kao i metodama njihove detekcije i eliminacije (Stamoulis et al., 2007; Grau Carles and Maloda, 1995).

- a) Izotop ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ d) je beta emiter sa dve glavne grane raspada ($E_{max,1} = 334$ keV, $I_{\beta,1} = 7,3\%$ i $E_{max,2} = 606$ keV, $I_{\beta,2} = 90\%$), tako da bi, u principu, imao manju efikasnost detekcije od $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (na TriCarb-u je utvrđena efikasnost 1,3%), ali bi se njegovo prisustvo moglo detektovati γ -spektroskopskim metodama (linija $E_{\gamma} = 364,5$ keV, $I_{\gamma} = 82\%$).

- b) Drugi problem bi mogao nastati ukoliko je ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,07$ god) prisutan u uzorku ($E_{max,1} = 514$ keV, $I_{\beta,1} = 94,4\%$ i $E_{max,2} = 1175,6$ keV, $I_{\beta,2} = 5,6\%$), ali je utvrđeno da je njegov doprinos Čerenkovljevom zračenju manji od 5% pri detekciji ovog izotopa na Quantulusu 1220, dok je na TriCarb-u utvrđena efikasnost detekcije od svega 2,1%. Izotop ^{137}Cs je moguće detektovati i γ -spektroskopijom (linija $E_{\gamma} = 661,7$ keV, $I_{\gamma} = 85\%$).
- c) Efikasnost detekcije ^{40}K ($T_{1/2} = 1,277 \cdot 10^9$ god, $E_{max} = 1312$ keV, $I_{\beta} = 89,3\%$) putem Čerenkovljevog zračenja u vodi je $\approx 30\%$. Njega je moguće detektovati γ -spektroskopski (linija $E_{\gamma} = 1460,8$ keV, $I_{\gamma} = 11\%$).
- d) Najproblematičnije je prisustvo izotopa ^{89}Sr ($T_{1/2} = 50,53$ d) koji je dominantno beta emiter ($E_{max} = 1495$ keV, $I_{\beta} = 99,99\%$), a s obzirom na njegovu visoku energiju beta zračenja, efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja dosta je visoka, 30–40%. ^{89}Sr emituje gama liniju vrlo slabog intenziteta, $E_{\gamma} = 909$ keV, $I_{\gamma} = 0,01\%$, tako da, ukoliko je prisutan u uzorku, potrebno je izvršiti hemijsku separaciju izotopa ^{89}Sr . U suprotnom, izmerena koncentracija aktivnosti uzorka koji nije prošao hemijsku separaciju predstavlja ukupnu aktivnost koja potiče od ^{89}Sr i ^{90}Sr .

U analiziranom uzorku površinskih voda, pomenuti radionuklidi (^{131}I , ^{137}Cs , ^{40}K i ^{89}Sr) mogu se, pored ^{90}Sr , naći jedino u slučaju nuklearnog akcidenta. U situacijama kada je detektovana povišena aktivnost, uzorci se redovno analiziraju i metodama γ -spektroskopije, i njihovo prisustvo bi bilo detektovano i njihova koncentracija aktivnosti bi bila izračunata, te bi se njihov doprinos mogao oduzeti od ukupnog odbroja u spektru Čerenkovljevog zračenja. Kako je γ -spektroskopijom moguće odrediti koncentraciju aktivnosti ^{131}I , ^{137}Cs , ^{40}K u ispitivanom uzorku, na osnovu tih vrednosti (uz poznatu efikasnost detekcije pojedinačnih radionuklida) potrebno je oduzeti odgovarajuće odbroje od ukupnog neto odbroja spektra generisanog Čerenkovljevom zračenjem u uzorku. Preostali odbroji reprezentuju ukupnu koncentraciju aktivnosti radioaktivnih stroncijumovih izotopa $^{89,90}\text{Sr}$, s obzirom na to da brza metoda ne može razlikovati ova dva izotopa stroncijuma.

S druge strane, u slučaju monitoringa podzemnih voda, utvrđeno je da nema interferencije ^{89}Sr , a koncentracije aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ su bliske detekcionom limitu.

U slučaju nuklearnih akcidenata, kao i pri ispitivanju otpadnih voda oko reaktora, očekuju se povišene koncentracije ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{90}Y i ^{91}Y (Groska et al., 2012). Na osnovu rezultata ispitivanja stroncijuma u podzemnim i površinskim vodama oko Černobila LSC tehnikama pokazano je da te vode sadrže povišenu koncentraciju ^3H , ^{137}Cs i ^{90}Sr . Prilikom detekcije Čerenkovljevog zračenja u visokoaktivnim vodama nije postojala interferencija sa drugim radionuklidima. Dakle, u slučaju nuklearnih akcidenata, prvo je potrebno γ -spektrometrijski detektovati sadržaj ^{137}Cs i srazmerno utvrđenoj aktivnosti oduzeti ^{137}Cs odbroje od spektra Čerenkovljevog zračenja u LS brojaču, nakon čega je moguće odrediti aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Buzinny et al., 2006).

Optimizacija direktne metode. Konfiguracija za merenje podešena je manuelno u WinQ programu na Quantulusu i prikazana je u Tabeli 2.16. Događaji koji su poreklom od Čerenkovljevog zračenja generisanog u uzorku nalaziće se u spektru SP11, dok su SP21 i SP22 takođe dostupni u programu EasyView radi kontrole rada zaštitnog detektora u Quantulusu. S obzirom na to da su događaji Čerenkovljevog zračenja poreklom od ^{90}Y visokih amplituda, na detektoru je vrednost za *coincidence bias* je podešena na *high* (impulse koji odgovaraju visokim vrednostima energije).

Najpre je bio ispitan uticaj zapremine uzorka i tipa mernih bočica pri kalibraciji sistema. U svakom setu merenja potrebno je izmeriti i neaktivni uzorak i standard radi postizanja istih uslova merenja. Čerenkovljevo zračenje emituje se pod specifičnim uglovima u odnosu na pravac kretanja elektrona, što znači da će promene u zapremini uzorka uticati na uglove skretanja po reflektujućem materijalu u zidovima komore za merenje, postavljene naspram fotomultiplikatora. Utvrđeno je (Vaca et al., 1998) da povećavanjem zapremine uzorka (u ispitivanom opsegu od 5 ml do 20 ml) raste nivo pozadinskog zračenja, kao i efikasnost detekcije, ali i da postignuta *MDA* blago raste. Maksimalna vrednost faktora dobrote *FOM* postiže se sa 5 ml zapremine uzorka vode, a pri zapremini uzorka od 10 ml postiže se najniža granica detekcije i najviša vrednost *FOM*, data izrazom (2.1), ali je uobičajeno koristiti zapreminu od 20 ml uzorka radi minimizacije efekata obojenog prigušenja.

Tabela 2.16. WinQ konfiguracija podešena za detekciju Čerenkovljevog zračenja (Todorović et al., 2017b).

	ADC Input	ADC Trigger	Inhibit	Memory Split
MCA 1	LRSUM	L*R	G	N
MCA 2	LRSUM	L*R	N	G

Selekcija analognih impulsa koji će biti konvertovani

LRSUM – sumirani impulsi ($L + R$)

Logički signal koji će izvršiti A/D konverziju

L*R – levi i desni detektor u koincidenciji

Konverzija zabranjenih impulsa

G – impuls iz guard detektora

N – bez zabranjenih impulsa

Logički uslov koji usmerava konvertovani impuls u 1. ili 2. polovinu MCA

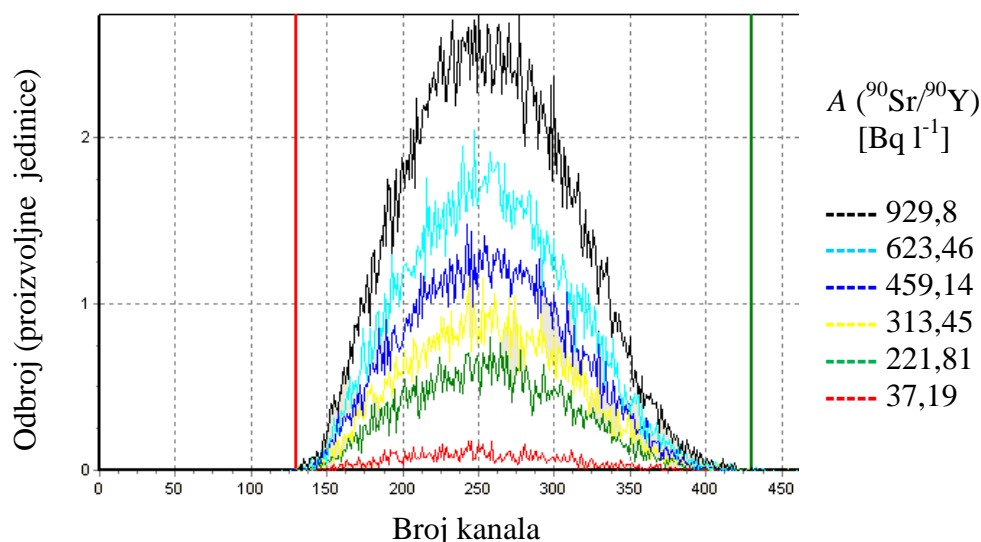
N – uvek prva polovina MCA

G – impuls iz guard detektora

Tabela 2.17. Selekcija optimalnog prozora (plastične merne bočice) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

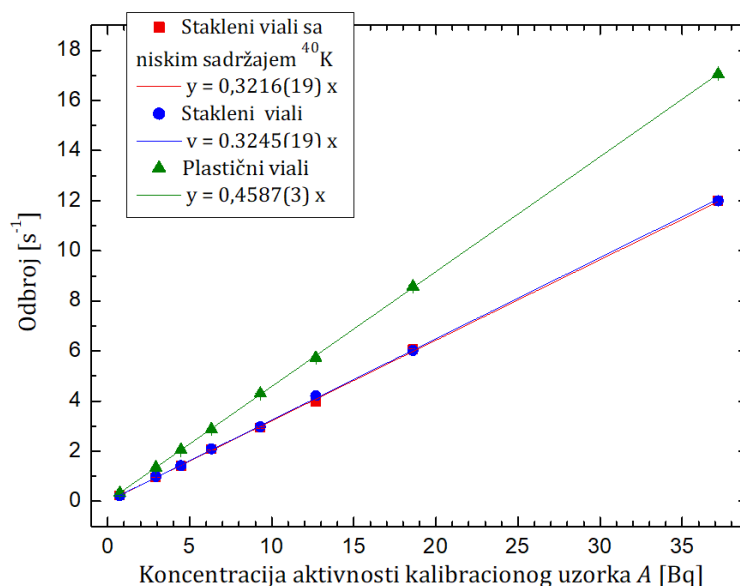
Opseg kanala	Efikasnost [%]	Background [s^{-1}]	<i>FOM</i> [min]
130-430	45,86(9)	0,008	4381,5
150-400	45,606(24)	0,008	4333,1
180-370	42,56(7)	0,007	4312,7
190-360	40,35(6)	0,007	3876,5
200-350	37,62(8)	0,006	3931,3

Kalibracija sistema izvršena je na osnovu merenja u više ciklusa od po najmanje 100 min nekoliko kalibracionih uzoraka sa različitim aktivnostima $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (20–1000 μl) standarda u destilovanoj vodi, tako da ukupna zapremina svakog uzorka iznosi 20 ml. Radioaktivna ravnoteža je sigurno uspostavljena između ^{90}Sr i ^{90}Y nakon 18 dana čuvanja uzoraka. Optimalni prozor za numeričku akviziciju podataka određen je na osnovu snimljenih spektara prema najvišoj *FOM* vrednosti prema formuli (2.1), i postavljen je između kanala 130–430, kao što je prikazano u Tabeli 2.17. Odbroj pozadinskog zračenja slabo zavisi od širine izabranog prozora, dok efikasnost opada sa sužavanjem prozora, tako da je odabran opseg koji pokriva čitav spektar. Na Slici 2.37 prikazani su spektri koji su generisani Čerenkovljevom zračenjem kalibracionih uzoraka $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, zajedno sa granicama optimalnog prozora.



Slika 2.37. Spektar generisan $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Čerenkovljevim zračenjem (EasyView) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Na osnovu odbroja izmerenih kalibracionih uzoraka ^{90}Sr poznatih koncentracija aktivnosti u tri tipa mernih bočica – plastičnim, staklenim sa niskim sadržajem ^{40}K i staklenim, dobijene su kalibracione prave predstavljene na Slici 2.38. Podaci su u saglasnosti sa linearnim fitom, a efikasnost detekcije dobija se kao koeficijent pravca kalibracione prave. Pregled karakteristika određenog tipa mernih bočica – nivo pozadinskog zračenja, efikasnost detekcije i dobijena *FOM* vrednost, dati su u Tabeli 2.18. Zaključuje se da plastične merne bočice najbolje odgovaraju niskofonskim merenjima sadržaja stroncijuma u vodi, pošto imaju niži nivo pozadinskog zračenja od staklenih viala (usled prirodne radioaktivnosti u staklu poreklom od ^{40}K i izotopa U) (Vaca et al., 1998). Takođe, u plastičnim mernim bočicama veća je efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja zbog efekata disperzije ili rasejanja anizotropnih (usmerenih) fotona u plastici, zbog kojih njihova raspodela postaje izotropna, pa raste i efikasnost brojanja (verovatnoća detekcije) fotona u fotomultiplikatorskim cevima. Polietilen ima veći indeks prelamanja ($n = 1,5-1,54$) od borosilikatnog stakla ($n = 1,468-1,487$), što snižava energetske prag pri produkciji Čerenkovljevog zračenja od strane elektrona koji prolaze kroz zid viala sa 183 keV na 167 keV. Efikasnost detekcije $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ u plastičnim mernim bočicama pri zapremini uzorka od 20 ml iznosi 45,86(9) % na LSC detektoru Quantulus 1220.

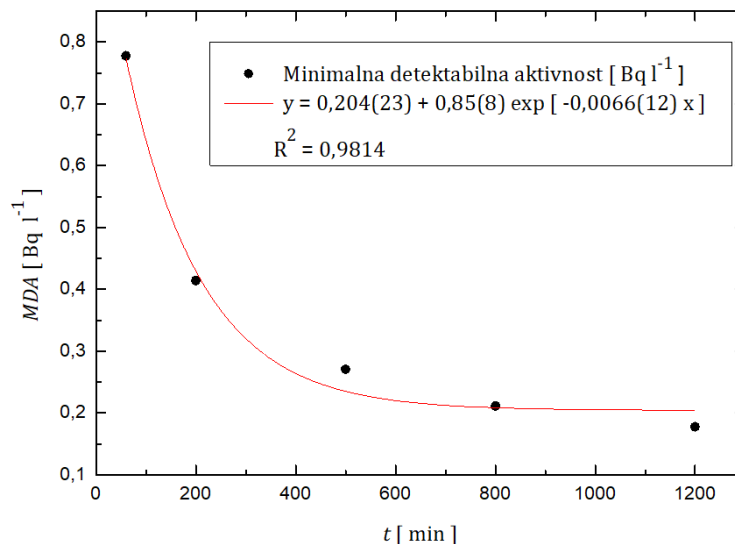


Slika 2.38. Kalibracija merenja ⁹⁰Sr u uzorcima od 20 ml vode u različitim tipovima bočica.

Tabela 2.18. Karakteristike različitih mernih bočica (opseg kanala 130-430, zapremina 20 ml) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Tip merne bočice (20 ml)	Efikasnost [%]	Fonski odbroj [s ⁻¹]	FOM
Plastična	45,86 (9)	0,0080 (4)	4381,5
Staklena	32,45 (19)	0,0210 (8)	835,7
Staklena - sa niskim sadržajem ⁴⁰ K	32,24 (14)	0,0140 (6)	1237,4

Zavisnost minimalne detektabilne aktivnosti od vremena merenja, prema izrazu (2.37), predstavljena je na Slici 2.39. Granica detekcije za ispitivanje ⁹⁰Sr u vodi detekcijom Čerenkovljevog zračenja bez ikakve pripreme uzorka iznosi 0,32 Bq l⁻¹ za merenja u trajanju od 300 min. Ova metoda može da se koristi za ispitivanje ⁹⁰Sr u pijaćoj vodi, budući da je dobijena granica detekcije niža od preporučenog praga detekcije od 0,4 Bq l⁻¹ koji propisuje EURATOM direktiva (2013/51/EURATOM). Separacijom stroncijuma iz uzorka moguće je postići i niže detekcione limite (L_D), npr. dvonedeljnim postupkom izdvajanja ⁹⁰Sr iz 50–100 l uzorka podzemne vode moguće je postići $L_D < 10^{-4}$ Bq l⁻¹, dok je pri separaciji ⁹⁰Sr iz 1–100 ml radioaktivnih otpadnih voda $L_D \geq 0,1$ Bq l⁻¹ (Groska et al., 2012).



Slika 2.39. Postignuta granica minimalne detektabilne ⁹⁰Sr koncentracije aktivnosti (Stojković, 2015).

Korekcija obojenog prigušenja. Iako ne postoji hemijsko prigušenje u uzorcima spremljenim za detekciju Čerenkovljevog zračenja, jer nisu pripremljeni mešanjem sa scintilacionim koktelom, obojeno prigušenje može smanjiti efikasnost detekcije. Uticaj obojenog prigušenja na efikasnost detekcije u uzorcima predviđenim za detekciju Čerenkovljevog zračenja je u opštem slučaju izraženiji u odnosu na standardne LSC tehnike koje podrazumevaju mešanje sa scintilacionim koktelom, budući da Čerenkovljevi fotoni pokrivaju širi spektar talasnih dužina i slabijeg su intenziteta od fotona generisanih u scintilacionom koktelu. Uzorci voda u kojima se meri sadržaj ⁹⁰Sr (npr. monitoring u površinskim vodama u okolini nuklearnih postrojenja) često imaju žutu boju, čak i nakon radiohemijskih procedura pripreme. Pošto prisustvo boje u uzorcima redukuje broj fotona transmitovanih kroz sredinu i izaziva pomeranje spektra Čerenkovljevog zračenja ka nižim kanalima u odnosu na spektar neprigušenog standarda, pri određivanju aktivnosti uzoraka neophodno je korigovati efikasnost detekcije i fonski odbroj u obojenim uzorcima.

U svrhu korekcije obojenog prigušenja kod Čerenkovljevog zračenja na Quantulusu, moguće je primeniti dve analitičke konvencionalne metode:¹⁷ 1) metodu internog standarda (koja je tačna ali zahteva dosta vremena), 2) SCR (*Spectrum Channel Ratio*) metodu. Pri određivanju sadržaja ⁹⁰Sr/⁹⁰Y, selekcija prozora kod SCR metode omogućuje minimizaciju uticaja fonskog odbroja na spektar uzorka (L'Annunziata, 2012). SCR metoda pokazala se kao najadekvatnija od svih konvencionalnih metoda korekcije prigušenja pri detekciji Čerenkovljevog zračenja (Vaca et al., 1998; Mosqueda et al., 2007; Manjon et al., 2002a; Tsroya et al., 2012), budući da se odnos odbroja u dva različita prozora zaista menja sa nivoom prigušenja i kod spektra Čerenkovljevog zračenja. SCR metoda je pogodna posebno kod visokoaktivnih uzoraka kod kojih se dostiže zadovoljavajuća statistika brojanja (Tsroya et al., 2009), a osetljivost metode opada sa smanjenjem energije β-emitera. Ova metoda ne može se primeniti kod niskih aktivnosti zbog velikih statističkih nesigurnosti pri brojanju.

¹⁷ Od parametara koji su indikatori nivoa prigušenja, na Quantulusu je moguće izmeriti samo SQP(E) na osnovu merenja eksternog standarda ¹⁵²Eu. Međutim, SQP(E) nije relevantan parametar u slučaju određivanja nivoa prigušenja Čerenkovljevog spektra. SQP(E) je definisan kao kanal na kojem se nalazi 99% spektra, tj. ivica spectra. Pri rastućem nivou prigušenja, ivica Čerenkovljevog spektra vrlo slabo se pomera ka nižim kanalima. Može se reći da parametar SQP(E) u Čerenkovljevom spektru nije dovoljno osetljiv na obojeno prigušenje, tako da ova metoda korekcije nije delotvorna.

Pomeranje spektra prigušenih uzoraka vidljivo je preko izračunatog odnosa njihovih odbroja u dva regiona - CR (*channel ratio*):

$$CR = \frac{n_A}{n_B}, \quad (2.38)$$

gde je:

n_A – integralni odbroj u A prozoru, koji se odnosi na celokupni spektar $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$,

n_B – neto odbroj u B prozoru, odnosi se na visokoenergetski deo spektra.

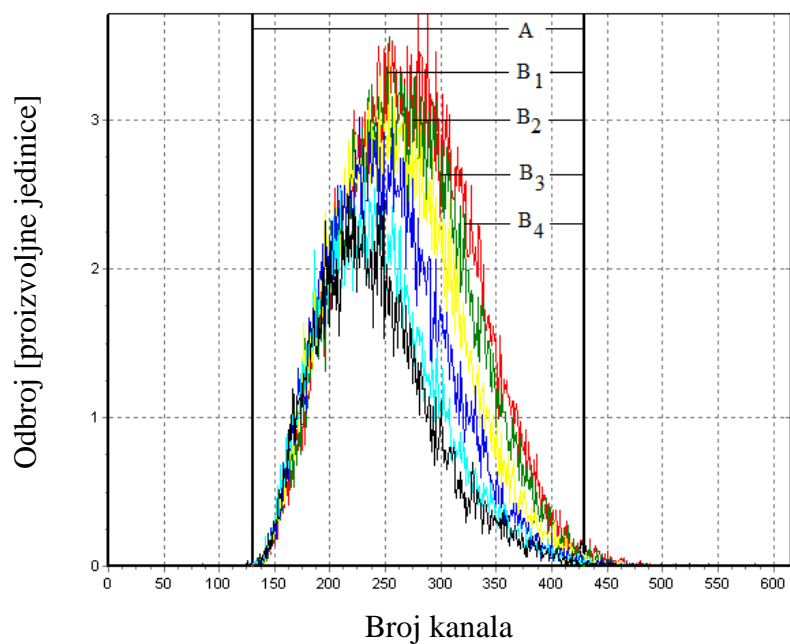
Na ovaj način određena vrednost CR je karakteristika specifičnog nivoa obojenog prigušenja, i njoj odgovara određena vrednost efikasnosti i fonskog odbroja. Faktor obojenja f definiše se kao:

$$f = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}, \quad (2.39)$$

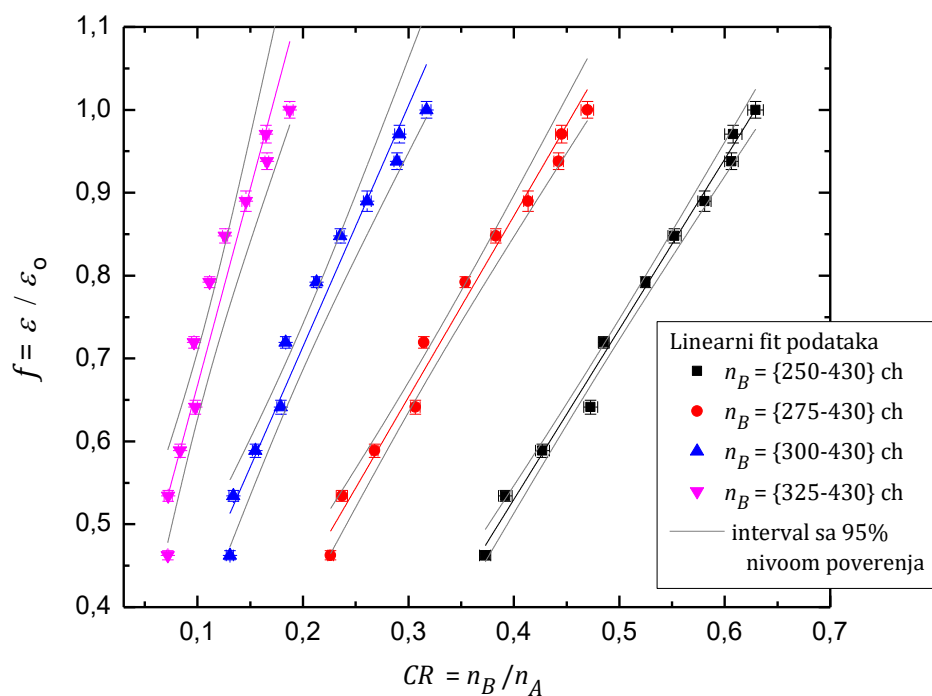
gde je ε – efikasnost detekcije koja odgovara utvrđenoj vrednosti CR i odstupa od referentne efikasnosti detekcije Čerenkovljevog zračenja u neprigušenim uzorcima ε_0 .

Eksperimentalno određivanje odnosa f i CR , sprovedeno je pripremom seta od 10 kalibracionih uzoraka istih aktivnosti $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ kojima je dodata rastuća koncentracija obojenog prigušenja (žute jestive boje), te su mereni u 5 ciklusa po 100 min. Preporuka je da opseg prozora B počinje od kanala sa najvišim odbrojem, zbog čega su odabrana 4 različita prozora B za koje su određeni odnosi CR (Slika 2.40), pa je ispitano da li širina prozora B utiče na validnost korekcije, tj. na dobijene korekcionne prave prigušenja. Rezultati merenja ukazuju da se vrednost faktora obojenja f povećava kako se CR približava referentnoj vrednosti za koju je $f = 1$. Predstavljeni rezultati u istraženom opsegu vrlo dobro se slažu sa linearnim fitom,¹⁸ kao što se vidi na Slici 2.41. Funkcije fita koje odgovaraju zavisnosti $f(CR)$ za četiri različita B prozora zapisane su u Tabeli 2.19. Iako su merne nesigurnosti parametara male, za izrazita prigušenja pri kojima je $CR \lesssim 0,16$ primena fita nije preporučena jer je merna nesigurnost fita $>20\%$ (Vaca et al., 1998). Ovo je zaista i potvrđeno pri testiranju metode na nekoliko prigušenih uzoraka, što je prikazano u Tabeli 2.20. Utvrđeno je da pozadinsko zračenje slabo zavisi od nivoa prigušenja za $CR \gtrsim 0,27$, ukoliko se uzmu u obzir i merne nesigurnosti, mada je evidentno da je za viši nivo prigušenja fonski odbroj nešto manji (Vaca et al., 1998). Odnos kanala CR ne može biti određen za fonske uzorke upravo zbog mernih nesigurnosti (Manjon et al., 2002a).

¹⁸ Prema nekim objavljenim eksperimentima, zavisnost $f(CR)$ pokorava se polinomnom fitu 2. reda u širokom opsegu, $f \in (0,2; 1)$ (Vaca et al., 1998; Mosqueda et al., 2007).



Slika 2.40. SCR metod – selekcija n_A i n_B prozora (opsega kanala) (Stojković, 2015).



Slika 2.41. Kalibracione prave korekcije - SCR metoda (Stojković, 2015).

Tabela 2.19. Jednačine korekcije obojenog prigušenja, funkcije Slike 2.41 (Stojković, 2015).

Opseg kanala n_B	Jednačina korekcije
$n_B = \{250 - 430\}$	$-0,29(3) + 2,05(6) x, \quad R^2 = 0,9908$
$n_B = \{275 - 430\}$	$-0,003(32) + 2,19(10) x, \quad R^2 = 0,9804$
$n_B = \{300 - 430\}$	$-0,13(4) + 2,91(21) x, \quad R^2 = 0,9520$
$n_B = \{325 - 430\}$	$-0,19(6) + 4,7(5) x, \quad R^2 = 0,8985$

Tabela 2.20. Evaluacija SCR metode korekcije (Stojković, 2015).

Referentna A [$Bq\ l^{-1}$]	A [$Bq\ l^{-1}$] Bez korekcije $\varepsilon =$ 45,86(9)%	A [$Bq\ l^{-1}$] - primenjena korekcija			
		$n_B - 1$ 250-430 ch	$n_B - 2$ 275-430 ch	$n_B - 3$ 300-430 ch	$n_B - 4$ 325-430 ch
111,6 (6)	99,4 (27) $\delta=12,3\%$	120 (10) $CR = 0,55$ $\varepsilon = 38(3)\%$ $\delta = 7,0\%$	123 (11) $CR = 0,37$ $\varepsilon = 37(3)\%$ $\delta = 9,3\%$	129 (15) $CR = 0,22$ $\varepsilon = 35(4)\%$ $\delta = 13,5\%$	144 (23) $CR = 0,11$ $\varepsilon = 32(5)\%$ $\delta = 22,5\%$
74,4 (4)	61,2 (6) $\delta=21,6\%$	81 (7) $CR = 0,51$ $\varepsilon = 34,5(29)\%$ $\delta = 8,1\%$	83 (7) $CR = 0,34$ $\varepsilon = 34(3)\%$ $\delta = 10,4\%$	90 (11) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 31(4)\%$ $\delta = 17,3\%$	108 (19) $CR = 0,08$ $\varepsilon = 26(4)\%$ $\delta = 31,1\%$
37,19 (19)	25,3 (13) $\delta=47,0\%$	41 (5) $CR = 0,44$ $\varepsilon = 28,3(27)\%$ $\delta = 9,3\%$	44 (5) $CR = 0,27$ $\varepsilon = 26,6(27)\%$ $\delta = 15,5\%$	46 (7) $CR = 0,14$ $\varepsilon = 25(3)\%$ $\delta = 19,2\%$	51 (10) $CR = 0,06$ $\varepsilon = 23(4)\%$ $\delta = 27,1\%$
148,8 (7)	100,6 (7) $\delta=47,9\%$	170 (17) $CR = 0,43$ $\varepsilon = 27,1(27)\%$ $\delta = 12,5\%$	183 (19) $CR = 0,25$ $\varepsilon = 25,2(26)\%$ $\delta = 18,7\%$	198 (27) $CR = 0,13$ $\varepsilon = 23(3)\%$ $\delta = 24,8\%$	228 (43) $CR = 0,05$ $\varepsilon = 20(4)\%$ $\delta = 34,7\%$
186,0 (9)	96,9 (9) $\delta=92,0\%$	225 (28) $CR = 0,35$ $\varepsilon = 19,7(24)\%$ $\delta = 17,3\%$	235 (29) $CR = 0,19$ $\varepsilon = 18,9(23)\%$ $\delta = 20,9\%$	247 (38) $CR = 0,09$ $\varepsilon = 18,0(28)\%$ $\delta = 24,7\%$	259 (52) $CR = 0,04$ $\varepsilon = 17(3)\%$ $\delta = 28,2\%$

Evaluacija SCR metode, Tabela 2.20, izvršena je na aktivnim uzorcima (iz Tabele 2.21) kojima je dodat različit nivo obojenog prigušenja (žute jestive boje). Uzorci su poređani od najmanje do najjače prigušenog. U drugoj koloni izračunata je njihova koncentracija aktivnosti na osnovu odbroja u celom spektru (kanali 130–430) bez primene korekcije, a relativna odstupanja koncentracija aktivnosti za različite nivoe prigušenja u odnosu na referentnu vrednost, δ , dobijena su u opsegu 12–92%, u zavisnosti od nivoa prigušenja. Predstavljene su i izračunate korigovane koncentracije aktivnosti (i određene efikasnosti detekcije ε), na osnovu četiri CR vrednosti dobijene za četiri različita opsega prozora B (prema Slici 2.40). Najbolji rezultati (najmanja odstupanja, reda 10%) dobijaju se pri najvećem opsegu prozora B , $n_B-1 = \{250 - 430\}$, tako da se ta korekciona prava usvaja za korekciju obojenog prigušenja pri određivanju ^{90}Sr aktivnosti. Kako se opseg prozora B sužava, korekzione prave pokazuju se sve neadekvatnijim, pogotovo za uzeti prozor $n_B-4 = \{325 - 430\}$, gde se za sve uzorke dobijaju vrednosti $CR \leq 0,11$, pa su i relativna odstupanja $> 20\%$. Poslednji uzorak u Tabeli 2.20 jako je prigušen, tako da se i uz primenjenu korekciju za prozor $B-1$ dobija relativno odstupanje 17,3%. Ovaj rezultat je očekivan, jer je već utvrđeno da pri izrazito visokim koncentracijama prigušenja SCR metoda koriguje rezultate sa relativnim odstupanjima većim od 10% (Tsroya et al., 2012). Za taj uzorak dobijen je odnos $CR = 0,35$, a kako vrednost CR opada za uzete prozore $B-2$, $B-3$ i $B-4$, dobijaju se rezultati koncentracija aktivnosti sa sve većim relativnim odstupanjima od referentnih vrednosti.

Validacija metode. Tačnost i preciznost metode ispitana je u internoj interkomparaciji u laboratoriji, kao i učešćem u nekoliko interkomparacija u organizaciji IAEA-e.

Tabela 2.21. Rezultati merenja uzoraka sa dodatim aktivnostima $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Stojković et al., 2015c).

Referentna koncentracija aktivnosti	A [Bq l ⁻¹]	z-score
A = 37,19 (19) Bq l ⁻¹	38,5(6)	1,96
A = 74,4 (4) Bq l ⁻¹	76,3(24)	0,80
A = 111,6 (6) Bq l ⁻¹	112,6(13)	0,77
A = 148,8 (7) Bq l ⁻¹	149,6(5)	1,70
A = 186,0 (9) Bq l ⁻¹	187,9(24)	0,80

Najpre je odgovarajuća zapremina kalibracionog standarda dodata u nekoliko uzoraka destilovane vode u vialima tako da je ukupna zapremina uzorka 20 ml, i meren je kao uzorak nepoznate aktivnosti koristeći prethodno dobijene efikasnosti detekcije. Rezultati merenja predstavljeni su u Tabeli 2.21, gde je dobijeno odlično poklapanje sa referentnim vrednostima. Rezultati druge interne provere sprovedene u laboratoriji prikazani su u Tabeli 2.22, gde je urađeno poređenje dve metode – detekcijom Čerenkovljevog zračenja i merenjem ukupne beta aktivnosti preko ASTM metode (ASTM D 7283-06). Uzorci su bili pripremljeni prema sledećoj proceduri: u 1 l destilovane vode spajkovana je aktivnost od 370 Bq standarda $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Napravljene su tri probe uzoraka za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti (uparavanjem 200 ml inicijalnog uzorka, prema uputstvu za pripremu opisanom u odeljku 2.1.1), i tri probe (po 20 ml uzorka odmereno u plastičnim i staklenim vialima) za detekciju Čerenkovljevog zračenja. Rezultati obe metode dosta dobro se poklapaju sa referentnom vrednošću.

Konačno, u okviru interkomparativnih merenja IAEA uzoraka izmerena je aktivnost stroncijuma u nekoliko uzoraka, Tabela 2.23. Prema izveštaju, svi rezultati imaju zadovoljavajuću tačnost, ali direktan metod bez hemijske separacije ne može obezbediti dovoljno dobru preciznost, pa neke referentne aktivnosti uzoraka nisu u okviru dobijenih mernih nesigurnosti.

Prema svim prikazanim rezultatima, direktna metoda određivanja sadržaja ^{90}Sr je odličan skrining metod, i daje dosta pouzdane rezultate koncentracija aktivnosti iako nije izvršena radiohemijska priprema uzorka.

Tabela 2.22. Poređenje ispitivanja ^{90}Sr detekcijom Čerenkovljevog zračenja i preko određivanja ukupne beta aktivnosti (ASTM D 7283-06 metodom) korišćenjem uzoraka sa dodatom aktivnošću kalibracionog standarda $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ (Stojković, 2015)..

Referentna aktivnost	Čerenkovljevo zračenje				Ukupna β-aktivnost		
	Tip viala	Uzorak	A [Bq l ⁻¹]	z - score	Uzorak	A [Bq l ⁻¹]	z - score
370,2 (19) Bq l ⁻¹	plastični	1	367,0 (16)	-2,0	1	374,7 (44)	1,0
		2	361,4 (26)	-3,3		2	375,6 (44)
	stakleni	1	365,4 (32)	-1,5	3	376,7 (44)	1,5
		2	365,2 (32)	-1,6			

Tabela 2.23. Rezultati IAEA interkomparacija za određivanje ^{90}Sr sadržaja u vodi.

Godina	Referentna aktivnost [Bq l^{-1}]	DP-UNS rezultat [Bq l^{-1}]	z -score	Tačnost*	Preciznost*
2014	24,5 (20)	30,3 (5)	-	-	-
	14,93 (14)	16,8 (4)	1,25	A	N
2015	29,6 (8)	28,3 (9)	-0,4	A	A
2017	11,2 (3)	10,5 (6)	-0,58	A	A

* Rezultati u izveštaju IAEA-e su ocenjeni sa: A-accepted, N- not accepted

2.6. Brza metoda za određivanje koncentracije aktivnosti ugljenika ^{14}C

Radionuklid ^{14}C spada u niskoenergetske beta emitere (raspada se 100% β -raspadom na ^{14}N , $T_{1/2} = 5730$ god), sa maksimalnom energijom raspada od 156 keV, a srednjom energijom 45 keV. ^{14}C u okolini potiče iz tri glavna izvora:¹⁹ interakcijom kosmički proizvedenih neutrona sa atmosferskim azotom u gornjim slojevima atmosfere – $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$; usled testiranja nuklearnog oružja (1950-ih i 1960-ih godina),²⁰ i ispuštanjem iz nuklearnih elektrana.

Prirodni ^{14}C veoma brzo oksidiše u ^{14}CO , i na kraju u $^{14}\text{CO}_2$ koji se zatim meša sa atmosferskim CO_2 . Usled razmene sa rastvorenim ugljenikom u okeanima (prvenstveno bikarbonatima), najveći deo CO_2 molekula proizvedenog reakcijom ulazi u okean i morske organizme. Radioaktivni ugljenik u podzemnim vodama potiče iz biogenog ugljen-dioksida koji se rastvara u vodi pri prolasku kroz zemlju. Glavni unos ^{14}C u podzemne vode dešava se u zonama u kojima je parcijalni pritisak ugljen-dioksida mnogo veći od onog u atmosferi zbog respiracije (ćelijskog disanja) biljaka putem korena, kao i usled raspadanja organskih materija biljaka. Otopljeni CO_2 u vodi je u obliku ugljene kiseline koja otapa krečnjačke stene kroz koje prolazi i na taj način stvara otopljeni bikarbonat (u kojem je ugljenik delimično poreklom iz krečnjaka, a delom iz atmosfere ili biljaka) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

^{14}C se veštački kontinuirano proizvodi u svim vrstama nuklearnih reaktora nuklearnim reakcijama zahvata termalnih neutrona na izotopima ugljenika, azota i kiseonika prisutnih u nuklearnom gorivu, oblogama reaktora, rashladnoj tečnosti, moderatorima, kao i u materijalima od kojih je izgrađen reaktor. ^{14}C proizveden u nuklearnim reaktorima može da se direktno ispušta u životnu sredinu u gasovitoj formi iz uređaja za hlađenje i/ili moderatora, ili u mnogo manjoj količini u tečnom obliku u vidu tečnih efluenata.

Određivanje koncentracije aktivnosti radioaktivnog ugljenika u podzemnim vodama omogućava određivanje njihove starosti. Primenom ^{14}C datiranja podzemnih voda može se odrediti tzv. srednje vreme zadržavanja vode u podzemlju, odnosno brzina cirkulacije vode, što je posebno značajno kod hidroloških istraživanja resursa pitkih voda. Pored primene u hidrologiji, ^{14}C u vodama se meri i u okolini nuklearnih elektrana da bi se pratilo ispuštanja radioaktivnih materija u životnu sredinu. Njegovo prisustvo je bitno detektovati usled relativno dugog perioda poluraspada, visokog potencijala u smislu mobilnosti u geološkim sistemima i njegovog prisustva u ugljeničnom ciklusu i konačno, u lancu ishrane (Krajcar Bronić et al., 2017; UNSCEAR, 2008).

¹⁹ Procenjeno je da godišnja produkcija prirodnog ^{14}C iznosi $1,4 \cdot 10^6$ GBq. Sadržaj ^{14}C u atmosferi iznosi oko $1,4 \cdot 10^8$ GBq, dok je u dubinama okeana znatno viši (oko $1,0 \cdot 10^{10}$ GBq) i izmenjuje se sa atmosferskim ugljenikom.

²⁰ Aktivnosti ^{14}C koje su prilikom termonuklearnih eksplozija ispuštene u atmosferu procenjene su na $2,2 \cdot 10^8$ GBq. Današnja ^{14}C aktivnost atmosfere se zbog zabrane površinskih termonuklearnih proba i zbog izotopske razmene sa okeanima polako vraća na prirodni nivo.

Efektivna godišnja doza usled izlaganja radioizotopu ^{14}C je $12,5 \mu\text{Sv}^{21}$, što iznosi oko 1% maksimalne vrednosti godišnje efektivne doze koju može da primi stanovništvo usled izlaganja prirodnim izvorima jonizujućeg zračenja. Granična koncentracija sadržaja ^{14}C u pijaćoj vodi je postavljena na 240 Bq l^{-1} , dok se od usvojene analitičke metode zahteva detekcioni limit od najmanje 20 Bq l^{-1} (2013/51/EURATOM). Svetska zdravstvena organizacija je postavila preporučeni maksimalni nivo ^{14}C u pijaćoj vodi na 100 Bq l^{-1} (WHO, 2017). Izvedena koncentracija ^{14}C u pijaćoj vodi (dobijena na osnovu doze $0,1 \text{ mSv}$ za odraslu osobu koja konzumira 2 l dnevno vode) postavljena je takođe na 240 Bq l^{-1} (Službeni glasnik RS 36/2018).

Monitoring ^{14}C u površinskim i podzemnim vodama u okolini nuklearnih elektrana.

^{14}C ispušten iz nuklearnih elektrana u gasovitoj formi u neposrednoj blizini vodenih površina dovodi do povećanja sadržaja ovog izotopa u atmosferskom $^{14}\text{CO}_2$, a samim tim i do povećanja aktivnosti ^{14}C u vodama i vodenim biljkama u okolini nuklearnih elektrana procesima izmene ugljen-dioksida. U površinskim vodama u kojima se ^{14}C ispušta iz nuklearnih elektrana u obliku tečnih efluenata, potrebno je odrediti sadržaj ^{14}C u rastvorenem neorganskom ugljeniku (DIC, *Dissolved Inorganic Carbon*).

Postoji i mogućnost kontaminacije podzemnih voda radionuklidima iz rečne vode u koju se izlivaju radioaktivni tečni efluenti iz nuklearnih elektrana posle obrade. Po pravilu, radioaktivnost ispuštenih tečnih efluenata je niža od maksimalno dozvoljene koncentracije. Međutim, zbog sorpciono-migracionih procesa u mulju rečnog dna, moguće je koncentrisanje radionuklida i eluiranje pod određenim uslovima, zbog čega podzemne vode u blizini rečnih obala mogu biti ugrožene posle dužeg perioda rada nuklearne elektrane. Ukoliko se ^{14}C ispušta u podzemne vode u vidu tečnih efluenata u neorganskom obliku, potrebno je ispitati njegov sadržaj u DIC-u.

Metode merenja ^{14}C . Zbog vrlo niske energije beta čestica koje nastaju raspadom ^{14}C , niske zastupljenosti ^{14}C atoma ($<10^{-10} \%$), kao i niske aktivnosti ^{14}C (manje od 13 raspada/min/g ugljenika), bilo je potrebno razviti vrlo osetljive tehnike merenja (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018). Precizno ^{14}C merenje u vodi zahteva vremenski duge hemijske procedure pripreme uzoraka, kao i kompleksnu analitičku opremu.

Radiometrijske metode određuju broj raspada ^{14}C u jedinici vremena po jediničnoj masi uzorka (potrebna masa ugljenika za uzorak iznosi $1-5 \text{ g}$, dok potrebna masa uzorka iznosi $10-50 \text{ g}$) (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Paralelno s razvojem tečnih scintilacionih detektora (LSC) razvijali su se i hemijski postupci pripreme uzoraka za ispitivanje ^{14}C . Najčešće korišćene metode pripreme uzorka za određivanje sadržaja ^{14}C u vodi na tečnom scintilacionom spektrometru su metoda sinteze benzena i metoda apsorpcije CO_2 u odgovarajućem apsorpcijskom sredstvu, koji je pomešan sa odgovarajućim scintilacionim koktelom (Horvatinčić et al., 2004, Woo et al., 1999). Najčešće korišćeni apsorbens je Carbo-Sorb, a za scintilator se koristi Permafluor. Treća mogućnost pripreme uzoraka za merenje na LS brojaču podrazumeva spaljivanje uzorka u atmosferi azota i kiseonika na instrumentu Sample Oxidizer. Uzorak vode mase do 1 g pri spaljivanju potpuno sagoreva tokom $1-2$ minuta. Nastali gasoviti $^{14}\text{CO}_2$ u potpunosti se apsorbuje u 10 ml CarboSorb E, pri tome se formira organsko jedinjenje karbamat, koji se u staklenoj mernoj bočici zapremine 20 ml meša sa scintilacionim koktelom PermaFluor E+. Ova metoda koristi se za potrebe monitoringa u okolini nuklearnih elektrana, gde je potrebno pratiti koncentracije ^{14}C u uzorcima različitih matrica uzetih iz životne sredine. Svaki porast koncentracije aktivnosti ^{14}C u odnosu na vrednost prirodnog fona

²¹ Ova doza potiče prvenstveno usled unošenja ^{14}C ingestijom, dok su doze usled inhalacije ovog izotopa oko $10\,000$ puta manje.

od 226 Bq kg⁻¹ ²² za ¹⁴C (nastao delovanjem kosmičkih zraka) značio bi kontaminaciju veštački proizvedenim ¹⁴C, što ukazuje na mogućnost nuklearnog akcidenta.

Razvoj i optimizacija direktne metode za određivanje sadržaja ¹⁴C na tečnom scintilacionom spektrometru Quantulus1220. Metoda ima ograničenu primenu samo kao skrining test za otkrivanja povećane koncentracije izotopa ¹⁴C u vodi u slučaju havarija ili nekontrolisanog otpuštanja iz nuklearnih elektrana. Metoda je brza i jednostavna, a predstavlja efikasnu proveru da li uzorci sadrže povišene ¹⁴C aktivnosti u odnosu na prirodne nivoe u površinskim i podzemnim vodama u okruženju.

Testirani su kokteli PermaFluor E+ (na bazi pseudokumena, koktel preporučen pri merenjima ¹⁴CO₂ koji su zarobljeni u Carbo-Sorb E), i UltimaGold AB (koktel opšte namene, meša se sa vodom, odlično razdvaja α/β spektre). Metoda (ISO 13162:2011(E)) preporučuje i staklene i plastične vialne. Optimizacija metode postignuta je utvrđivanjem optimalnog zapreminskog odnosa uzorak : koktel, optimalnog spektralnog prozora (ROI), podešavanje PAC parametra, praćenjem nivoa prigušenja, određivanjem efikasnosti detekcije i postavljanjem detekcionog limita.

Metoda (ISO 13162:2011(E)) ne zahteva nikakvu hemijsku pripremu uzoraka, osim mešanja sa scintilacionim koktelom, i može se primeniti za merenje ¹⁴C u svim molekulima koji sadrže ugljenik a rastvorljivi su u vodi i mešaju se sa koktelom (ali, ne može se meriti organski vezan ¹⁴C, za koji je neophodna prethodna hemijska obrada uzoraka, npr. spaljivanje, oksidacija itd.). U svrhu kalibracije sistema upotrebljen je radioaktivni izvor, vodeni standard koncentracije $c(^{14}\text{C}) = 9,19 \cdot 10^5 \text{ dpm ml}^{-1} (\pm 3\%)$, što je jednako 15317 (460) Bq ml⁻¹, na referentni datum 01.01.2009. U vialima ukupne zapremine 20 ml potrebno je pomešati kalibracione uzorke – destilovanu vodu sa ¹⁴C standardom – sa scintilacionim koktelom. Neaktivni uzorci se pripremaju u istoj hemijskoj kompoziciji (isti zapreminski odnos uzorak:koktel), sa destilovanom vodom koja nema hemijskih ili radioaktivnih nečistoća; za primenu metode (ISO 13162:2011(E)) preporučuje se da se uzme bunarska voda koja se destiluje i drži u dobro zatvorenim flašama od borosilikatnog stakla u mraku i na konstantnoj temperaturi. Eliminacija hemiluminescencije/fotoluminescencije postiže se držanjem svih pripremljenih uzoraka u mraku 1 dan pre merenja. Efikasnost detekcije određuje se merenjem seta kalibracionih uzoraka, koji se mere pod istim uslovima kao i analizirani uzorci, na osnovu izraza:

$$\varepsilon = \frac{r_s - r_0}{A}, \quad (2.40)$$

gde je:

A [Bq] – poznata aktivnost analiziranog kalibracionog uzorka;

r_s [s⁻¹] i r_0 [s⁻¹] – odbroji u kalibracionom uzorku (standardu) i neaktivnom uzroku, prethodno postavljenom optimalnom spektralnom prozoru.

Koncentracija aktivnosti c_A [Bq l⁻¹] se dobija pomoću izraza:

$$c_A = (r_g - r_0) w, \quad (2.41)$$

$$w = \frac{1}{f_q V \varepsilon}, \quad (2.42)$$

gde je:

r_g [s⁻¹] – odbroj u nepoznatom uzorku u prethodno postavljenom optimalnom spektralnom prozoru;

V [l] – zapremina nepoznatog uzorka za analizu;

f_q – *quench* faktor (faktor prigušenja, koji je jednak 1 u slučaju neprigušenog uzorka).

²² Vrednost od 226 Bq kg⁻¹ može se konvertovati u Bq l⁻¹, uzimajući u obzir prosečnu koncentraciju bikarbonata od 250 mg l⁻¹, tako da se u površinskim vodama očekuje prirodna ¹⁴C koncentracija aktivnosti od 11,3 · 10⁻³ Bq l⁻¹.

Prag iznad kojeg se smatra da je aktivnost prisutna u uzorku, c_A^* [Bq l⁻¹], dobija se na osnovu:

$$c_A^* = k w \sqrt{\frac{r_0}{t_g} + \frac{r_0}{t_0}}, \quad (2.43)$$

gde je:

$k = 1,65$;

t_g [s] i t_0 [s] – vreme merenja nepoznatog i neaktivnog uzorka.

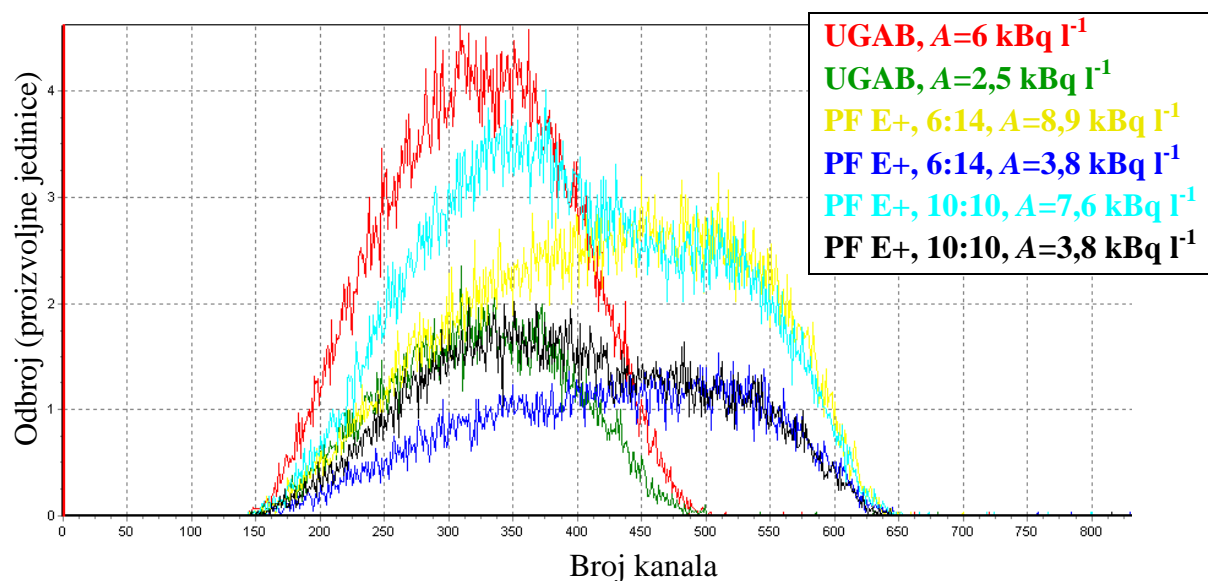
Detekcioni limit $c_A^\#$ [Bq l⁻¹] se određuje kao:

$$c_A^\# = \frac{2 c_A^* + (k^2 w)/t_g}{1 - k^2 u_{rel}^2(w)}, \quad (2.44)$$

gde je $u_{rel}(w)$ – relativna nesigurnost veličine w .

Pri uzorkovanju, važno je da laboratorija primi reprezentativni uzorak u staklenoj flaši, napunjenoj do maksimuma, kako bi se minimizirala ¹⁴C izmena sa atmosferskim CO₂ (izbegavanje kontakta uzorka sa vazduhom tokom uzorkovanja bitno je za merenja nižih aktivnosti). Takođe, uzorcima se ne bi smela dodati kiselina, kako ne bi došlo do destrukcije karbonske ravnoteže (CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂CO₃) (ISO 13162:2011(E)).

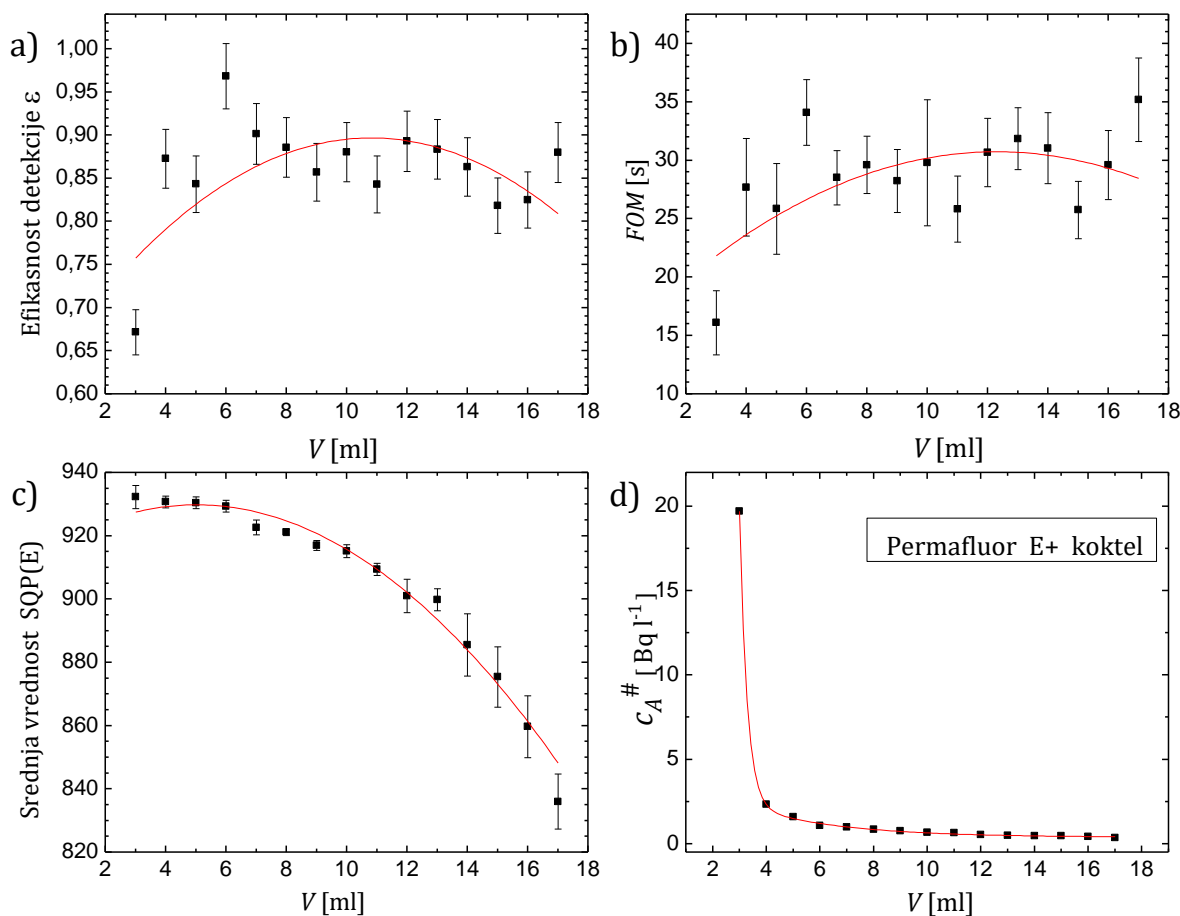
Na Slici 2.42 prikazani su spektri kalibracionih uzoraka (sa po dve različite ¹⁴C koncentracije aktivnosti) pripremljenih sa dva scintilaciona koktela, u prethodno utvrđenim optimalnim zapremniskim odnosima.



Slika 2.42. Generisani spektri ¹⁴C standarda u dva različita scintilaciona koktela, UGAB = Ultima Gold AB (uzorak:koktel odnos 9:11), PF E+ = Permafluor E+ (uzorak:koktel odnosi 6:14 i 10:10) (Stojković et al., 2019).

Prvi korak u primeni metode je određivanje optimalnog zapremniskog odnosa uzorak : koktel. Optimizacija podrazumeva postizanje maksimalnog FOM [s] = $\frac{\epsilon^2}{r_0[s^{-1}]}$ parametra u analiziranim uzorcima. Rezultati određivanja optimalnog zapremniskog odnosa u Permafluor E+ koktelu (efikasnost, FOM , $SQP(E)$ i $c_A^\#$) prikazani su na Slici 2.43. Sva merenja su izvršena na fiksiranoj vrednosti PAC parametra na 100, a uzorci su pripremljeni u plastičnim vialima radi nižeg fonskog odbroja. Aktivni uzorci ($A=306,3$ Bq) mereni su u 3 ciklusa po 60 minuta, neaktivni uzorci

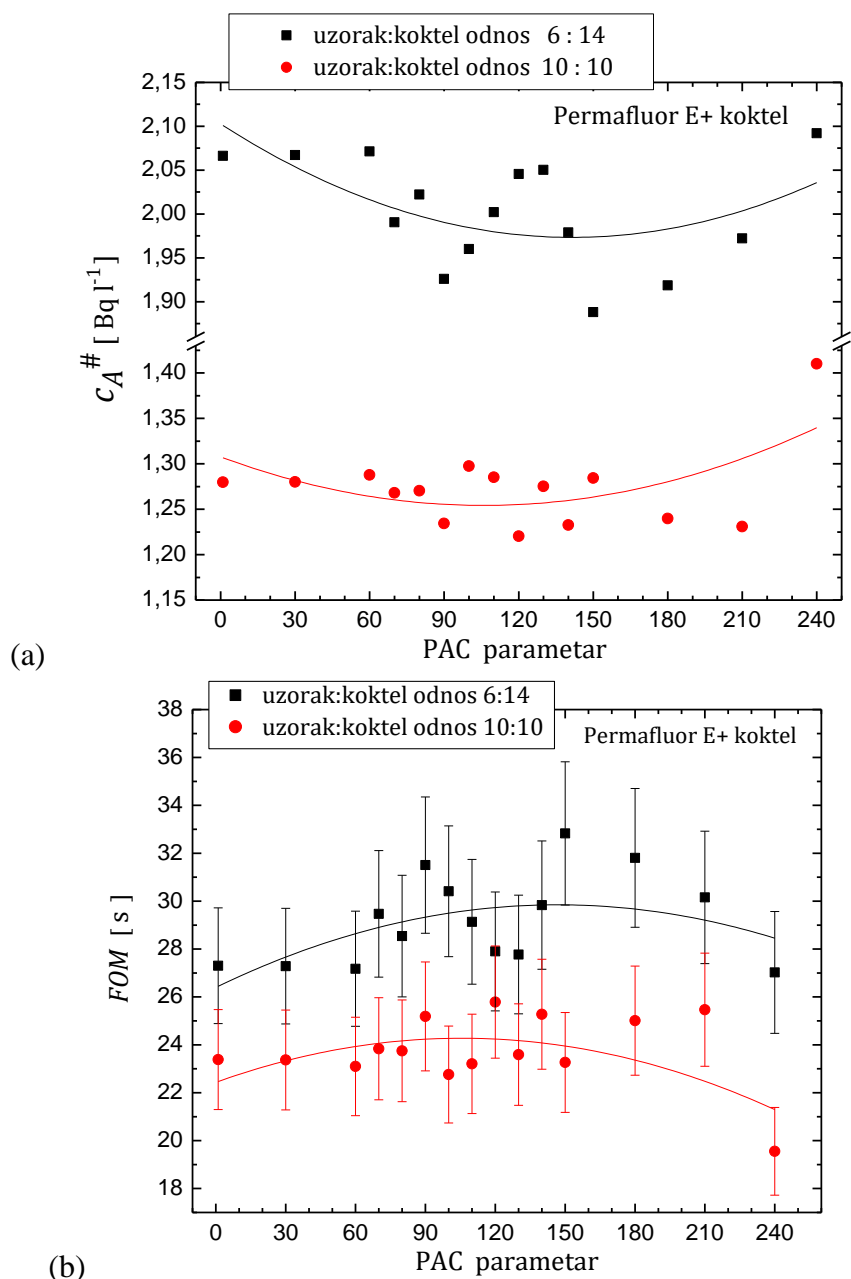
u 2 ciklusa po 300 minuta. Parametri ε , FOM i $c_A^\#$, izračunati su kako bi se odredio optimalni odnos uzorak : koktel, i to je urađeno uzimajući sve kanale u kojima se generisao ^{14}C spektar (na Slici 2.42 vidi se da se spektar formira za ROI od 150–650 u slučaju Permafluor E+ koktela). Maksimalne FOM vrednosti dobijene su na odnosima uzorak : koktel 6 : 14 i 17 : 3, Slika 2.43 b). Pri selekciji zapreminskog odnosa mora se uzeti u obzir maksimalni kapacitet koktela, tako da se 17 : 3 odnos mora odbaciti. Kvadratni fit eksperimentalnih podataka ε i FOM (Slika 2.43 a) i Slika 2.43 b)), daje plato za odnose od 8 : 12 do 12 : 8. Kako povećanje zapremine uzorka redukuje detekcioni limit, Slika 2.43 d), ali i snižava SQP(E) vrednost (povećava nivo prigušenja), Slika 2.43 c), izabrani su odnosi 6:14 i 10:10 za analizu metode..



Slika 2.43. Određivanje optimalnog odnosa uzorak:koktel (Permafluor E+): (a) efikasnost detekcije, (b) FOM , (c) srednja SQP(E) vrednost za 3 ciklusa merenja, (d) detekcioni limit ($t_0=60$ min). Na x -osi V predstavlja zapreminu uzorka (ostatak do 20 ml je zapremina koktela) (Stojković et al., 2019).

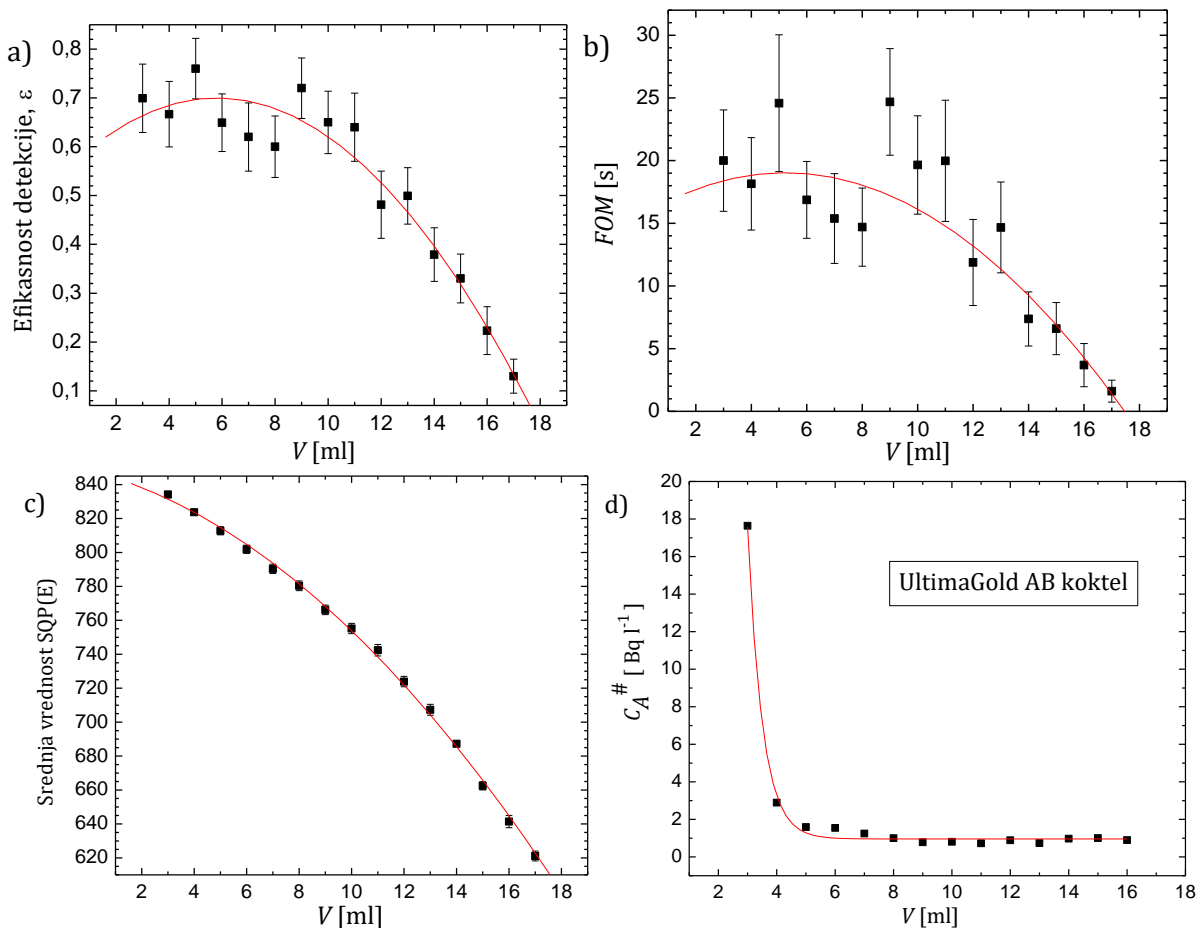
Podešavanje optimalnog PAC parametra (Slika 2.44) vrši se na osnovu maksimuma FOM i minimuma $c_A^\#$ krivih. Izabrani parametri su PAC=150 (za 6 : 14 odnos) i PAC=120 (za 10 : 10 odnos), mada selekcija PAC nije ključna, s obzirom na to da se dobio širok plato FOM i $c_A^\#$ vrednosti.

Nakon izbora optimalnog odnosa i PAC parametra, ustanovljen je spektralni prozor ROI, koji svakako mora biti selektovan iznad maksimalne energije beta raspada tricijuma ^3H (18 keV), pa do β_{max} za ^{14}C (156 keV), uz što veću FOM vrednost. Odabran je ROI od 220–580 kanala za odnos 10 : 10 ($FOM = 24,0(13)$ s), i od 200–580 kanala za odnos 6:14 ($FOM = 31,0(17)$ s) za Permafluor E+ koktel.



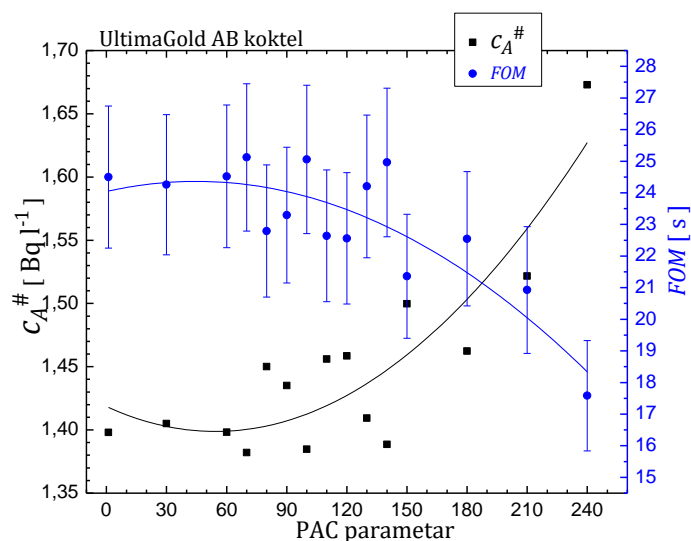
Slika 2.44. Određivanje optimalnog PAC parametra u uzorcima sa Permafluor E+ koktelom, na osnovu (a) detekcionog limita ($t_0=60$ min), (b) FOM parametra (Stojković et al., 2019).

Testiranje drugog koktela, UltimaGold AB, urađeno je istom procedurom kao i u slučaju Permafluor E+ koktela. Na Slici 2.45 prikazane su vrednosti ε , FOM , $SQP(E)$ i $c_A^\#$ ($t_0=60$ min), koje su dobijene merenjem na $PAC = 100$, i uzimanjem u obzir celog generisanog ^{14}C spektra u regionu 150–500 kanala (Slika 2.42). Dva zapreminska odnosa uzorak : koktel izdvajaju se sa najvećim FOM faktorom, 5 : 15 i 9 : 11. Odabran je 9 : 11 odnos, zbog nižeg detekcionog limita.

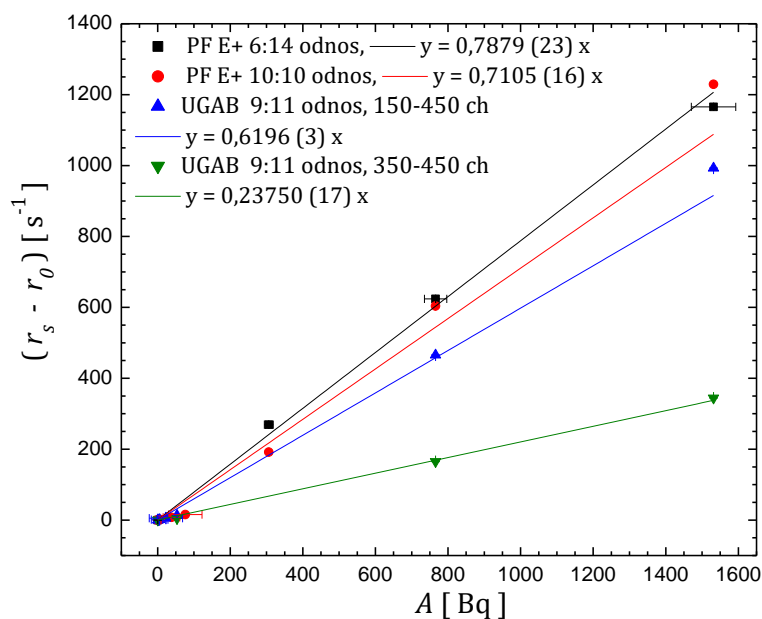


Slika 2.45. Određivanje optimalnog odnosa uzorak:koktel (UltimaGold AB): (a) efikasnost detekcije, (b) FOM , (c) srednja SQP(E) vrednost za 3 ciklusa merenja, (d) detekcioni limit ($t_0=60$ min). Na x -osi V predstavlja zapreminu uzorka (ostatak do 20 ml je zapremina koktela) (Stojković et al., 2019).

Optimalna PAC vrednost iznosi 70 za zapreminski odnos 9 : 11 (Slika 2.46), za koju je postignut najniži detekcioni limit i najviša FOM vrednost, mada se i u ovom slučaju dobio plato ovih vrednosti u širem opsegu (od 0-100) PAC parametra. Optimalan spektralni prozor je prema maksimalnom FOM parametru (koji je jednak 21,9(9) s) selektovan od 150–450 kanala.



Slika 2.46. Određivanje optimalnog PAC parametra u uzorcima sa UltimaGold AB koktelom na osnovu parametara $c_A^\#$ i FOM (uzorak:koktel odnos je 9:11) (Stojković et al., 2019).

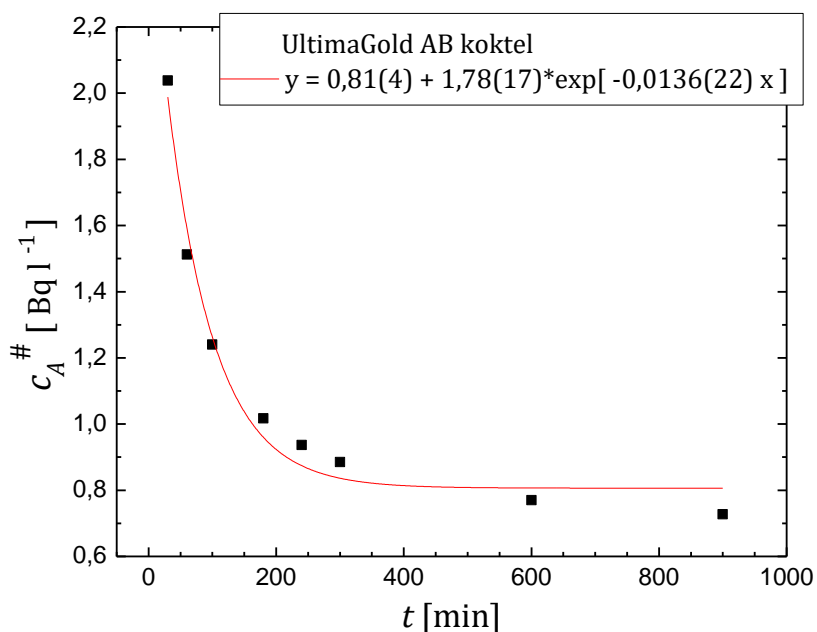


Slika 2.47. Odbroj kalibracionih uzoraka (Permafluor E+ koktel - dva zapreminska odnosa, UltimaGold AB koktel - dva selektovana ROI) (Stojković et al., 2019).

Poslednji korak u razvoju metode jeste određivanje efikasnosti detekcije, merenjem seta kalibracionih standarda sa različitim ^{14}C koncentracijama aktivnosti (od 0,03–1532 Bq), pripremljenim u optimalnom zapreminskom odnosu i merenjem na optimalnom PAC parametru (Slika 2.47). Efikasnost se dobija kao koeficijent pravca linearne funkcije (sa početkom u koordinatnom početku), korelacije odbroja kalibracionih uzoraka i njihove aktivnosti (Slika 2.47). Efikasnost iznosi 78,79(23)% za 6 : 14 odnos i 71,05(16)% za 10 : 10 odnos u Permafluor E+ koktelu, i 61,96(3)% u UltimaGold AB koktelu, i ove vrednosti su u skladu sa podacima u literaturi (Komosa and Šlepecka, 2010).

Tokom skladištenja uzoraka pripremljenih sa Permafluor E+ koktelom, u laboratoriji je uočen problem, naime, pri dužem stajanju uzorka dolazi do difuzije kroz plastične viala, jer koktel sadrži agresivne supstance (viali postaju vlažni, oseća se neprijatan miris). Dakle, uzorci nisu stabilni i ponovljena merenja dala bi pogrešne rezultate zbog mogućeg gubitka i radioaktivnosti tokom difundovanja kroz zidove viala; pored toga, ove hemikalije u koktelu su toksične. Takođe, uzorci stvaraju dvofazne uzorke sa koktelom. Dakle, iako se pokazao kao pogodan za merenje ^{14}C u uzorku sa visokom efikasnosti detekcije, njegova upotreba je bezbedna samo ukoliko se koriste stakleni viali (mada bi se dobio viši detekcioni limit). Metoda (ISO 13162:2011(E)) takođe preporučuje upotrebu politetrafluoroetilenskih (PTFE) viala koji usporavaju difuziju organskih rastvarača kroz plastiku. Nivo pozadinskog zračenja za 10 : 10 odnos u polietilenskim i staklenim vialima je $0,018 \text{ s}^{-1}$ i $0,027 \text{ s}^{-1}$, respektivno, što dovodi do neznatne razlike u detekcionim limitima: $0,68 \text{ Bq l}^{-1}$ i $0,83 \text{ Bq l}^{-1}$, respektivno (za 300 minuta merenja). S druge strane, detekcioni limit $c_A^\# = 1,05 \text{ Bq l}^{-1}$ postignut je u zapreminskom odnosu 6 : 14 u Permafluor E+ koktelu u polietilenskim vialima tokom 300 minuta merenja.

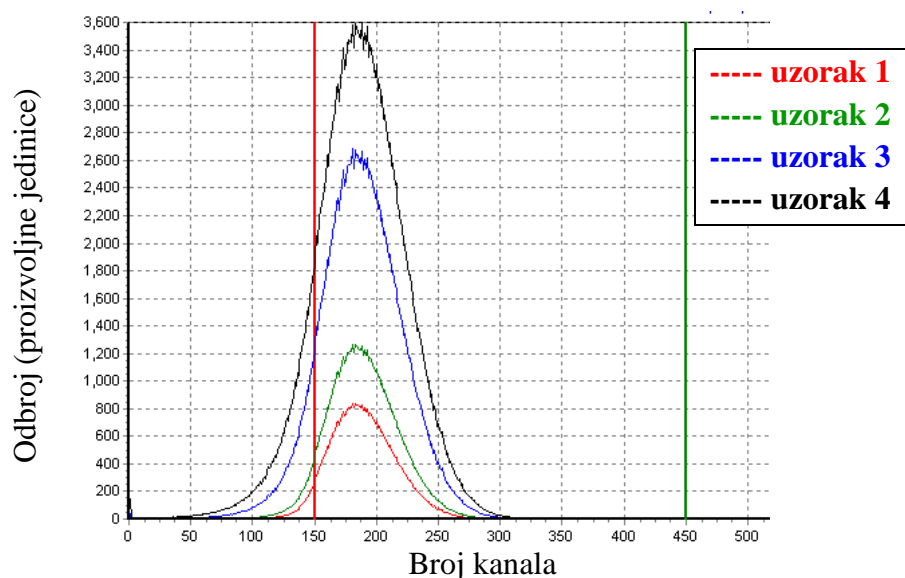
Prag detekcije (Slika 2.48) određen je za uzorke pripremane sa UltimaGold AB koktelom prema izrazu (2.44) i iznosi $c_A^\# = 1,51 \text{ Bq l}^{-1}$ tokom 60 min merenja, odnosno $c_A^\# = 0,88 \text{ Bq l}^{-1}$ tokom 300 min merenja. Ova vrednost je indikator primene metode isključivo na monitoring u okolini nuklearnih postrojenja, i ne omogućuje dovoljno precizna niti dovoljno osetljiva merenja ^{14}C nivoa za potrebe u geonaukama ili u arheologiji.



Slika 2.48. Detekcioni limit u zavisnosti od vremena merenja neaktivnog uzorka u UltimaGold AB koktelu, uzorak : koktel odnos je 9 : 11, PAC = 70 (Stojković et al., 2019).

Evaluacija metode i određivanje granica njene primene – interferencija sa ³H.

Predstavljena metoda testirana je na četiri uzorka otpadnih voda iz nuklearne elektrane. Pripremljeni su sa UltimaGold AB koktelom u optimalnom odnosu 9 : 11 ml odnosu u plastičnim vialima, a njihovi spektri su dati na Slici 2.49. Na prvi pogled ne vidi se ¹⁴C spektar koji se očekuje u opsegu 150–450 kanala, te se može zaključiti da ¹⁴C nije prisutan u uzorcima. Sadržaj ¹⁴C u ovim uzorcima je izmeren i u Laboratoriji za merenje niskih radioaktivnosti na Institutu Ruđer Bošković (IRB) LSC-A metodom (aposprijom CO₂) (Krajcar Bronić et al., 2009). Rezultati merenja ova 4 uzorka dati su u Tabeli 2.24.



Slika 2.49. Spektri otpadnih voda nuklearne elektrane (rezultati su dati u tabeli 2.24), uzorci pripremani sa UltimaGold AB u odnosu uzorak:koktel 9:11, PAC = 70 (Stojković et al., 2019).

U uzorcima je takođe prisutna visoka koncentracija tricijuma. Potencijal predstavljene ¹⁴C skrining tehnike, kao i njena ograničenja u svrhe monitoringa, mogu se sagledati samo na osnovu

analize realnih uzoraka poput onih predstavljenih u Tabeli 2.24, tj. poput uzoraka u kojima je prisutan i ^3H , čiji spektar interferira u ^{14}C spektru. Aktivnost tricijuma je precizno određena pomoću direktne LSC metode predstavljene u odeljku 2.2.2 (12 ml Ultima Gold LLT pomešano je sa 8 ml uzorka i izmereno na Quantulusu, a zatim je aktivnost određena na osnovu spektra u kanalima 1–250). Utvrđeno je da spektri sa Slike 2.49 potiču od ^3H , čiji spektar se pojavio u sličnom obliku, samo u kanalima 50–300, jer su uzorci pripremljeni u drugoj hemijskoj kompoziciji, u odnosu 9 : 11 sa UltimaGold AB koktelom. Ovi ^3H spektri se preklapaju sa prozorom u kojem se formiraju spektri ^{14}C , i to sa mnogo manjim intenzitetom, dakle, izračunavanje.

Tabela 2.24. Koncentracija aktivnosti otpadnih voda (Stojković et al., 2019).

Broj uzorka	$A (^3\text{H})$ [MBq l ⁻¹] LSC direktna metoda	$A (^{14}\text{C})$ [Bq l ⁻¹] LSC-A metoda (IRB)	$A (^{14}\text{C})$ [Bq l ⁻¹] LSC direktna metoda (350-450 ch)
1	5,916 (11)	126,6 (23)	247 (7)
2	8,973 (19)	201 (3)	432 (3)
3	20,80 (4)	749 (16)	924 (20)
4	28,88 (6)	230 (5)	366 (9)

Tabela 2.25. Kalibracioni parametri direktne LSC metode merenja ^{14}C u vodi - za dva energetska prozora (ROI), Ultima Gold AB u odnosu uzorak:koktel 9:11 (Stojković et al., 2019).

Kalibracioni parametri	^{14}C merenje – ceo ROI	^{14}C merenje u slučaju interferencije sa ^3H
Energetski prozor [kanali]	150-450	350-450
Efikasnost detekcije [%]	61,96 (3)	23,750 (17)
Nivo pozadinskog zračenja [s ⁻¹] tokom 300 min merenja	0,0185 (11)	0,0080 (7)
<i>FOM</i> [s]	207,5	70,5
Detekcioni limit $c_A^\#$ [Bq l ⁻¹] za 300 min merenja	0,88	1,54
Prag detekcije c^* [Bq l ⁻¹] za 300 min merenja	0,42	0,73

Postoji mogućnost i da se ^{14}C aktivnost proceni samo na osnovu visokoenergetskog dela spektra u kojem se ne pojavljuju ^3H signali. Naravno, time se smanjuje efikasnost detekcije ^{14}C , ali ostavlja mogućnost da se ^{14}C nivo ipak proceni na osnovu poređenja u tom delu spektra sa fonskim odbrojem. Pošto se iz LSC-A metode vidi da je najveća aktivnost ^{14}C u uzorku 3, prozor ROI je podešen tako da je gornja granica fiksirana na 450, ali se donja pomerila ka višim kanalima, sve dok nije primećeno da se u uzorcima od 1–4 (u kojima je prisutna rastuća ^3H aktivnost), zaustavlja trend porasta odbroja, dakle, da ^3H signali prestaju da prave doprinos odbroju. Konačno je prozor za procenu ^{14}C u prisustvu ^3H postavljen od 350–450 kanala. U Tabeli 2.24 (poslednja kolona daje rezultate ocene ^{14}C nivoa iz kanala 350–450) vidi se koliko je ova direktna metoda uspešna u proceni ^{14}C sadržaja naspram LSC-A metode. Rezultati nisu precizni i precenjuju ^{14}C aktivnost (u uzorku 3 je dobijena 23% veća vrednost, dok je za uzorak 1 dobijena skoro 100% precenjena vrednost), verovatno stoga što su neki signali ^{222}Rn ili njegovih potomaka doprineli visokoenergetskom delu spektra. LSC-A metoda meri isključivo aktivnost neorganskog radiokarbona ^{14}C (DIC), tako da je moguće da su ovom direktnom metodom (koja ne obuhvata taloženje karbonata) detektovani i neki signali ^{14}C u organskim molekulima rastvorenim u vodi.

Kalibracija direktne LSC metode je ponovo urađena za opseg kanala 350–450, identično prethodnoj proceduri i na osnovu merenja istih kalibracionih uzoraka. Dobijeni parametri, efikasnost (linearni fit ovih podataka se vidi na Slici 2.47) i prag detekcije dati su u Tabeli 2.25. Naravno, efikasnost je niža, a detekcioni limit povišen u slučaju procene ^{14}C iz visokoenergetskog dela spektra.

Zaključujemo na osnovu prikazanih merenja da direktna metoda ^{14}C nije predviđena za precizna merenja ^{14}C nivoa u uzorcima voda sakupljenih oko nuklearnih postrojenja, pogotovo ukoliko je u tim uzorcima prisutan ^3H , čija je aktivnost obično za nekoliko redova veličine veća. Međutim, i u prisustvu ^3H , direktnom metodom je moguće proceniti ^{14}C koncentracije, ali se dobijaju precenjene vrednosti čak i za faktor 2. Predstavljena metoda je ipak vrlo efikasna i brza moguće je u roku od samo nekoliko sati nakon prijema u laboratoriju, bez pripreme uzorka, proceniti da li taj uzorak sadrži povišenu koncentraciju ^{14}C ili ne. Detekcioni limit je zadovoljavajuć čak i ako se procenjuje u suženom ROI od 350–450 kanala, $c_A^\# = 1,54 \text{ Bq l}^{-1}$ za 300 min merenja, naspram granične koncentracije ^{14}C postavljene na 100 Bq l^{-1} (WHO, 2017) ili 240 Bq l^{-1} (Službeni glasnik RS 36/2018). Dakle, metoda je korisna za radiološku procenu i zaštitu, tj. preporučuje se u sklopu rutinskog monitoringa oko nuklearnih elektrana radi otkrivanja bilo kakvog nekontrolisanog otpuštanja ^{14}C u životnu sredinu. S obzirom na to da je prirodna ^{14}C aktivnost oko $11,3 \cdot 10^{-3} \text{ Bq l}^{-1}$, detekcioni limit ove metode ukazuje da se ona ne može primeniti pri merenju prirodnih ^{14}C nivoa.

2.7. Procena koncentracije aktivnosti olova ^{210}Pb

Merenja sadržaja radionuklida ^{210}Pb (kao i njegovog potomka ^{210}Po) u vodi sve češće se sprovode, ne samo radi procene radiološke bezbednosti i rizika po zdravlje stanovništva, već i u istraživanjima geohronologije i dinamike rečnih i morskih sistema. Pomenute studije zahtevaju razvoj brzih tehnika koje će biti dovoljno osetljive za merenje veoma niskih prirodnih nivoa ^{210}Pb (Villa et al., 2007).

Olovo ^{210}Pb je prirodni radionuklid, član ^{238}U - ^{226}Ra niza, prema tome, može se koncentrisati u stenama tokom magmatskih i sedimentnih procesa. Kao rezultat interakcije između stena i voda, prirodni radionuklidi poput olova ^{210}Pb , mogu se naći u povišenim koncentracijama u podzemnim i površinskim vodama. Takođe, potomak radijuma ^{226}Ra je radon ^{222}Rn , koji kao gas može difundovati kroz pukotine u zemljištu i dospovati u vodene tokove, u kojima se rastvaraju njegovi dugoživeći potomci ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{210}Po (Benedik and Vrećek, 2001). Budući da se iz vodenih tokova podzemnih i površinskih voda vrši i snabdevanje stanovništva pijaćom vodom, potrebno je sprovoditi rutinske kontrole radioaktivnosti uzoraka voda. Zbog radiotoksičnosti ^{210}Pb i njegovog potomka ^{210}Po , monitoring ^{210}Pb nivoa u vodama postao je obavezan u sklopu zakonski regulisane kontrole radiološke bezbednosti u mnogim zemljama (Wang et al., 2019; Fons-Castells et al., 2017; Idoeta et al., 2011).

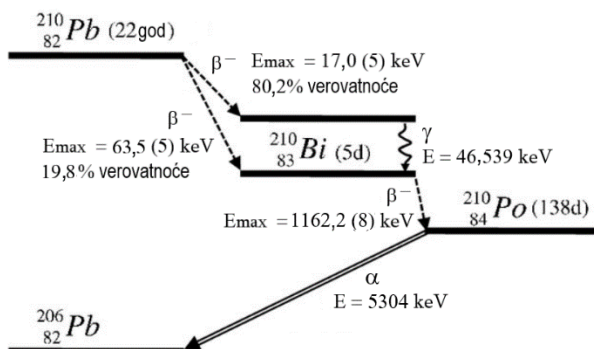
Prijavljene koncentracije aktivnosti ^{210}Pb u morskim vodama su u opsegu (0,75–3) mBq l^{-1} (Nozaki et al., 1976; Uddin et al., 2015); a u kišnicama ^{210}Pb koncentracije aktivnosti variraju od 9 ± 1 do $198 \pm 6 \text{ mBq l}^{-1}$, dok ^{210}Po koncentracije aktivnosti u kišnicama variraju od $2,0 \pm 0,4$ do $35 \pm 3 \text{ mBq l}^{-1}$ (Ugur et al., 2011). Merenja u flaširanim vodama pokazala su da je sadržaj ^{210}Pb unutar opsega (0,6–13,2) mBq l^{-1} (Benedik and Jeran, 2012), dok je u vodama u privatnim bunarima sadržaj ^{210}Po izmeren u okviru 7–48 mBq l^{-1} , a sadržaj ^{210}Pb u okviru 11–40 mBq l^{-1} (Persson and Holm, 2011).

Prema evropskoj regulativi, granična koncentracija sadržaja ^{210}Pb u pijaćoj vodi je postavljena na 200 mBq l^{-1} , dok se od usvojene analitičke metode zahteva detekcioni limit od najmanje 20 mBq l^{-1} (2013/51/EURATOM). Svetska zdravstvena organizacija je postavila preporučeni maksimalni nivo ^{210}Pb u pijaćoj vodi na 100 mBq l^{-1} (WHO, 2017). Izvedena koncentracija ^{210}Pb u pijaćoj vodi (dobijena na osnovu doze $0,1 \text{ mSv}$ za odraslu osobu koja konzumira 2 l dnevno vode) postavljena je na $0,2 \text{ Bq l}^{-1}$ (Službeni glasnik RS 36/2018).

Radiotoksičnost ^{210}Pb ogleda se u njegovom relativno dugom periodu poluraspada (22,23(12) godine) u poređenju sa procesima u životnoj sredini, hemijskom sličnošću sa alkalnim elementima (zbog čega postoji povećani rizik da će se pri izlaganju ^{210}Pb , ono akumulirati u čovekovom skeletu, a potomak ^{210}Po u mekim tkivima), kao i visokoj energiji raspada njegovih potomaka (Larivière et al., 2005; L'Annunziata, 2012). Procenjeno je da 8% radijacione doze koju primi stanovništvo od strane prirodnih radionuklida potiče od ^{210}Pb i ^{210}Po (UNSCEAR, 2008). Na dalje, oko 79% ukupne doze primljene ingestijom radionuklida koji su pripadnici uranijumovog i torijumovog niza je izazvano ingestijom ^{210}Pb i ^{210}Po (UNSCEAR, 2008). Apsoorbovane doze iz ^{210}Pb najvećim delom zavise od visokoenergetskih alfa čestica koje emituje njegov potomak ^{210}Po , dok je ukupan udeo beta emitera, ^{210}Pb i ^{210}Bi oko 10% (Benedik and Vrećek, 2001).

Prosečna ekvivalentna doza koju stanovništvo primi ingestijom $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$ je procenjena na oko $0,12 \text{ mSv}$ godišnje (UNSCEAR, 2008). Najveći unos ^{210}Pb odvija se konzumiranjem hrane, osim u slučaju pušača koji unose ^{210}Pb i ^{210}Po dodatno i inhalacijom, jer su ovi radionuklidi prisutni u duvanu (UNSCEAR 2008). Ingestija pijaće vode obično predstavlja mali doprinos ukupnom unosu $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Po}$, međutim, može biti značajna ukoliko pojedinci konzumiraju vode u kojima koncentracija ^{210}Pb zaista može varirati, čak i do 21 Bq l^{-1} , kako je potvrđeno u literaturi (L'Annunziata, 2012).

Visoke aktivnosti ^{210}Pb u vodama uvek su izazvane čovekovim uticajem na životnu sredinu, dakle, mogu se pronaći samo u uzorcima sakupljenim u blizini rudnih nalazišta ili u industrijskom otpadu (otpadu nakon upotrebe fosfatnih stena, proizvodnje fosforne kiseline, topljenja uranovih ruda, proizvodnje energije iz uglja i geotermalne energije ili eksploatacije nafte i gasa) (Cook et al., 2018; Johansson, 2008). Preradom fosfata uglavnom se oslobađa ^{210}Pb u vodenim tokovima, dok se značajna disperzija ^{210}Pb u atmosferi dešava u toku termalnih procesa prilikom produkcije fosfora, gvožđa i čelika. Zbog toga je važno pratiti, proučavati i upoznati geohemijsko ponašanje i mineralošku distribuciju ^{226}Ra , ^{210}Pb i ^{210}Po koja kontaminira životnu sredinu tokom procesa prerada rude, kako bi se razvile metode uklanjanja ili redukcije njihove koncentracije u područjima u kojima se vrši prerada minerala (Cook et al., 2018). Monitoring voda obavezan je u okolini industrijskih postrojenja, pošto se u procesima iskopavanja i prerade ruda životna sredina i vodeni sistemi mogu kontaminirati radionuklidima koji su članovi ^{238}U i ^{232}Th niza.



Slika 2.50. Šema raspada ^{210}Pb .

Budući da su ^{210}Pb koncentracije aktivnosti veoma niske u prirodi, a prema šemi raspada (Slika 2.50), ^{210}Pb sadrži slabe gama prelaze (4,05%) i niske energije emitovane u beta raspadima, potrebne su vrlo osetljive metode kojima se može tačno i precizno odrediti sadržaj ^{210}Pb . Direktna detekcija i kvantifikacija nivoa ^{210}Pb moguća je gama spektroskopijom, dok se indirektno merenje ^{210}Pb može vršiti detekcijom njegovih potomaka, ^{210}Bi i ^{210}Po . Potomak ^{210}Po moguće je izmeriti alfa spektrometrijom, dok se ^{210}Bi detektuje na proporcionalnim brojačima ili na tečnom scintilacionom brojaču (standardnom LSC tehnikom u kojoj se uzorci mešaju sa scintilacionim koktelima, ili putem detekcije Čerenkovljevog zračenja u uzorcima bez mešanja sa scintilatorom). Sva indirektna merenja zahtevaju da se u uzorcima izvrši prekoncentracija olova ^{210}Pb , hemijska separacija i skladištenje uzorka tokom adekvatnog perioda radi postizanja radioaktivne ravnoteže između ^{210}Pb i njegovog potomka. Konvencionalne metode separacije ^{210}Pb uključuju anjonsku izmenu na smolama (Vrecek et al., 2004), metod taloženjem sulfata (Wallner, 2002; Villa et al., 2007) ili ekstrakcionu hromatografiju upotrebom Sr-Spec smole (Vajda et al., 1997), i uglavnom sve pomenute metode zahtevaju skupu opremu i kompleksnu proceduru pripreme uzoraka.

U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, procenjena je mogućnost da se direktnom metodom na tečnom scintilacionom brojaču Quantulusu utvrdi sadržaj ^{210}Pb u uzorcima voda, i to detekcijom Čerenkovljevog zračenja koje emituje njegov potomak, visokoenergetski beta emiter ^{210}Bi . Određen je detekcioni limit koji bi se postigao ukoliko se ne izvrši hemijska separacija u uzorcima, kao i tehnike kojima bi se dobijena MDA mogla dodatno spustiti.

^{210}Pb se raspada na visokoenergetski beta emiter ^{210}Bi ($T_{1/2} = 5,012(5)$ d, $E_{\beta_{max}} = 1162,2(8)$ keV), čiji elektroni mogu proizvesti Čerenkovljevo zračenje u vodi [Arinc et al., 2011], jer su im energije iznad praga koji iznosi 263 keV (Ross, 1969), dok većina elektrona emitovanih iz ^{210}Pb ni ne može produkovati Čerenkovljevo zračenje, tako da nema interferencije u spektru koji nastaje isključivo od raspada ^{210}Bi (Al-Masri et al., 1997). Dakle, nema potrebe za separacijom ^{210}Pb i ^{210}Bi , ukoliko se obezbedi period nastanka radioaktivne ravnoteže među ovim radionuklidima. Prednosti detekcije Čerenkovljevog zračenja u odnosu na LSC metode su u jednostavnoj pripremi i što na proces Čerenkovljeve emisije ne utiče hemijsko prigušenje (Manjon et al., 2002b), ali joj je nedostatak u nižoj efikasnosti detekcije, koje su obično oko 15% (Wang et al., 2018).

Razvoj brze metode za ispitivanje ^{210}Pb u vodi. Kalibracija instrumenta izvršena je merenjem seta pripremljenih ^{210}Pb standarda (Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation, referentna aktivnost je iznosila $A(^{210}\text{Pb}) = 29,55 \text{ Bq ml}^{-1}$ sa kombinovanom nesigurnosti 1,0%, dana 1.10.2013.). Odbroj pozadinskog zračenja pri detekciji Čerenkovljevog zračenja zavisi od tipa mernih bočica i od zapremine uzorka. U svim eksperimentima korišćene su plastične (polietilenske) bočice koje ne dozvoljavaju difuziju (Super PE vial 6008117, PerkinElmer), i koje dokazno obezbeđuju niži nivo pozadinskog zračenja od staklenih koje sadrže ^{40}K (Komosa and Slepecka, 2010). Za zapreminu je uzeta maksimalna vrednost od 20 ml, pošto je, u slučaju određivanja prirodno niskih nivoa ^{210}Pb , prioritet postizanje najnižeg mogućeg detekcionog limita. Uspostavljanje metode zahteva da se odrede osnovni parametri, pri čemu se priprema set ^{210}Pb standarda – u plastičnim vialima odmere se rastuće poznate koncentracije aktivnosti ^{210}Pb standarda i dopune do 20 ml destilovanom vodom. Pre merenja kalibracioni uzorci stajali su 50 dana, kako bi se osigurala $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ radioaktivna ravnoteža. Neaktivni uzorci napravljeni su pipetiranjem 20 ml

destilovane vode u plastičnim vialima. Njihovim merenjem dobija se efikasnost detekcije, optimalni spektralni prozor ROI, nivo pozadinskog zračenja, i konačno, *MDA* vrednost.

Efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja koje je emitovano usled raspada $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ je:

$$\varepsilon = \frac{R_c - R_0}{A}, \quad (2.45)$$

gde je:

A [Bq] – aktivnost analiziranog kalibracionog uzorka;

R_c [s^{-1}] i R_0 [s^{-1}] – odbroji u kalibracionom uzorku (standardu) i neaktivnom uzroku.

Koncentracija aktivnosti u nepoznatom uzorku, A_s [Bq l^{-1}], može se zatim dobiti kao:

$$A_s = \frac{R_s - R_0}{V \varepsilon}, \quad (2.46)$$

gde je:

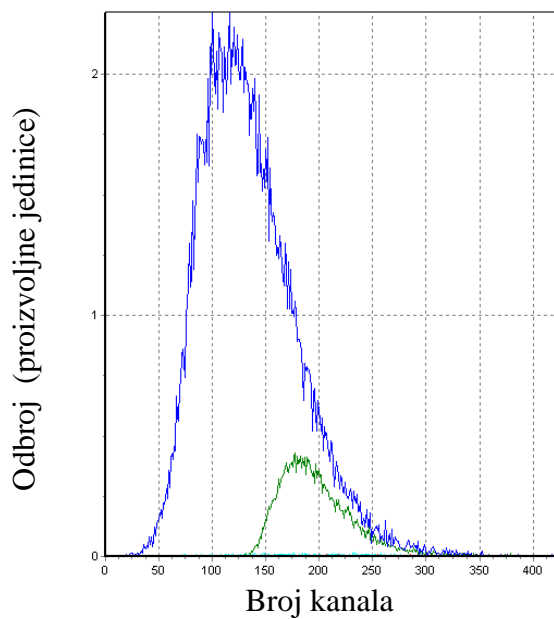
R_s [s^{-1}] – odbroj u analiziranom nepoznatom uzorku;

V [l] – zapremina tog uzorka.

Detekcioni limit (Minimalna Detektabilna Aktivnost), *MDA* [Bq l^{-1}], zavisi od t_0 [s], vremena merenja neaktivnih uzorka, i određen je Curriejevom relacijom:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{R_0 t_0}}{V \varepsilon t_0}. \quad (2.47)$$

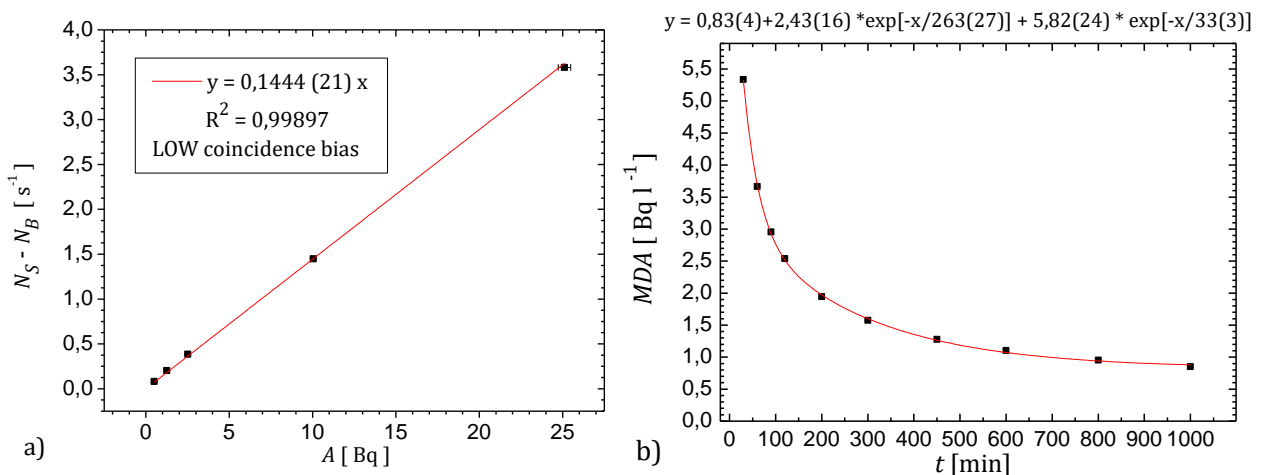
Protokol merenja Čerenkovljevog zračenja na Quantulusu mora se postaviti manuelno, kao što je dato u Tabeli 2.16. Međutim, generisani spektri dosta se razlikuju kada su kalibracioni uzorci bili mereni na datoj konfiguraciji postavljajući na detektoru vrednost za koincidentno odstupanje prvo na nisku vrednost (*low*), a potom na visoku vrednost (*high*). Spektri jednog kalibracionog ^{210}Pb uzorka dati su na Slici 2.51 (zajedno sa njima, u EasyView programu otvoreni su i spektri neaktivnog uzorka snimljeni za obe vrednosti (*nisku/visoku*) koincidentnog odstupanja, mada se zbog niskih amplituda u poređenju sa spektrom aktivnog uzorka, oni ne mogu uočiti). Očigledno je da je metoda mnogo osetljivija kada je koincidentno odstupanje postavljeno na nisku vrednost, jer se generiše spektar mnogo viših amplituda, tj. daleko većeg odbroja, i sa dosta boljom spektralnom rezolucijom u odnosu na konfiguraciju za koincidentno odstupanje koja je postavljena na visoku vrednost, u kojoj se dobija spektar unutar užeg opsega kanala. Optimalan ROI dobijen je na osnovu maksimalne vrednosti FOM [cps^{-1}] = $\frac{\varepsilon^2}{R_0 [\text{s}^{-1}]}$, od 40–250 u slučaju koincidentnog odstupanja postavljenog na nisku vrednost, koja je odabrana za dalju postavku metode. U slučaju podešavanja koincidentnog odstupanja na visoku vrednost, ROI se selektuje od 150–260 kanala.



^{210}Pb kalibracioni standard
 (sniman na *low coincidence bias*)
 ^{210}Pb kalibracioni standard
 (sniman na *high coincidence bias*)
 Neaktivan uzorak (*low coincidence bias*),
 spektar nije vidljiv
 Neaktivan uzorak (*high coincidence bias*),
 spektar nije vidljiv

Slika 2.51. Spektar Čerenkovljevog zračenja u ^{210}Pb kalibracionom uzorku ($A=25,1(4)\text{Bq}$), generisan za obe opcije podešavanja koincidentnog odstupanja u protokolu merenja (Stojković et al., 2020a).

Efikasnost je određena merenjem pet kalibracionih standarda (svaki pripremljen u tri probe) sa rastućom koncentracijom ^{210}Pb , koji su bili ostavljeni 50 dana da bi se u njima dostigla $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ ravnoteža. Na Slici 2.52 a), rezultati merenja (u nekoliko ciklusa od po 100 min brojanja) pokazuju da efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ iznosi 14,44(21)%.²³ Prema izrazu (2.47), prag detekcije iznosi $MDA = 0,85 \text{ Bq l}^{-1}$ za 1000 min brojanja. Na Slici 2.52 b) vidi se kako prag detekcije zavisi od vremena brojanja, i očigledno je da metoda u ovakvoj konfiguraciji ne dozvoljava mogućnost merenja čak ni ^{210}Pb koncentracija aktivnosti koje su propisane zakonskim regulativama.



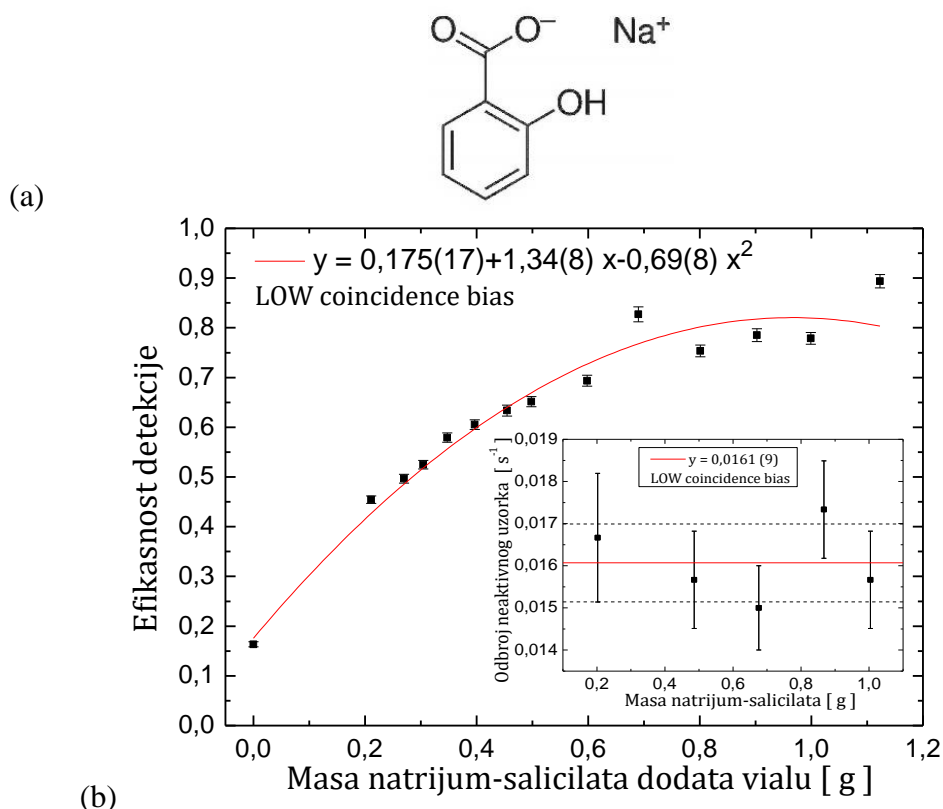
Slika 2.52. Osnovni parametri metode: (a) efikasnost detekcije određena merenjem kalibracionih uzoraka, (b) vremenska zavisnost MDA određena merenjem neaktivnog uzorka (Stojković et al., 2020a).

²³ Dobijena vrednost je u skladu sa podacima u literaturi, po kojima vrednost dostiže i 10% (Johansson, 2008) do 20% (Al-Masri et al., 1997).

Poboljšanje efikasnosti detekcije. Poznato je da se značajna frakcija Čerenkovljevih fotona, koje u vodi generišu elektroni širokog opsega energija, nalazi u ultraljubičastom delu spektra, te oni stoga ostaju nedetektovani od strane fotomultiplikatorskih cevi unutar tečnog scintilacionog brojača (Wang et al., 2018). Dodatak agensa kao što je natrijum-salicilat dovodi do pomeranja talasnih dužina (eng. *wavelength shifter*), odnosno, apsorbovao bi UV fotone i reemitovao ih na višim talasnim dužinama, što bi omogućilo detekciju više fotona i povećalo efikasnost samog detektora.

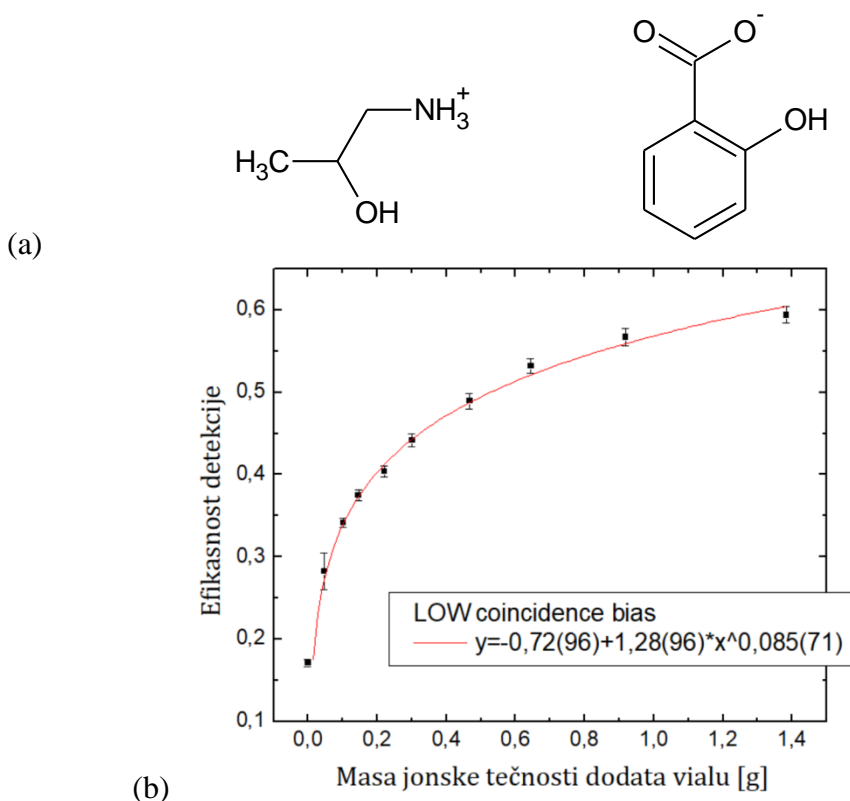
Na Slici 2.53 b) prikazan je efekat dodavanja natrijum-salicilata u opsegu od 0–1,1 g na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja u kalibracionim $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ uzorcima koji su pripremljeni sa istom koncentracijom aktivnosti, $A(^{210}\text{Pb}) = 4,97(7)$ Bq. Na umetnutom grafiku sa Slike 2.53 b) zaključuje se da dodavanje natrijum-salicilata neaktivnim uzorcima nema uticaj na odbroj pozadinskog zračenja, koji se može smatrati konstantnim i iznosi $R_0 = 0,0161(9)$ s⁻¹. Rezultati pokazuju da se dodatkom 1 g natrijum-salicilata u 20 ml analiziranog uzorka, efikasnost može povećati sa ~15% na ~80%, pa je ta masa ustanovljena kao optimalna masa koja će biti dodavana svim uzorcima za rutinsku analizu sadržaja ^{210}Pb .

S druge strane, opisana procedura podrazumeva i neke komplikacije, budući da se uzorcima mora dodati NaOH kako bi se vrednosti pH podesile između 6–8, jer su to uslovi u kojima se natrijum-salicilat može rastvoriti u vodi (na nižim pH se ne rastvara). Kako se u laboratoriji analiziraju uzorci voda različitog porekla, njihova pH vrednost može varirati, što znači da se podešavanje pH mora vršiti za svaki uzorak ponaosob.



Slika 2.53. (a) Hemijska struktura natrijum-salicilata, (b) Uticaj dodatka natrijum-salicilata na $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ efikasnost detekcije, umetnut grafik pokazuje zavisnost odbroja pozadinskog zračenja od mase dodatog natrijum-salicilata (Stojković et al., 2020a).

Istraživanja u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku Departmana za fiziku i laboratoriji Katedre za analitičku hemiju Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, pokazala su i da jedinjenja poput jonskih tečnosti na bazi salicilata, koje se mešaju sa vodom, ispoljavaju sličan uticaj na efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja (Stojković et al., 2020a). Prema podacima u literaturi retka su istraživanja upotrebe jonskih tečnosti pri detekciji jonizujućeg zračenja (Mirenda et al., 2014; Mirenda et al., 2018). U laboratoriji Katedre za analitičku hemiju, sintetisana je jonska tečnost koja kao anjon sadrži salicilat, 2-hidroksipropan-1-aminijum-salicilat²⁴ (hemijska struktura je prikazana na Slici 2.54 a), i dodata je u rastućim masama setu od 10 kalibracionih ²¹⁰Pb/²¹⁰Bi standarda koji sadrže istu koncentraciju aktivnosti, $A(^{210}\text{Pb}) = 5,02(8)$ Bq. Rezultati efikasnosti detekcije u zavisnosti od mase dodate jonske tečnosti prikazani su na Slici 2.54 b) (u obzir je uzet prethodni zaključak da je odbroj pozadinskog zračenja bez obzira na masu dodatog agensa konstantan u svim vialima).



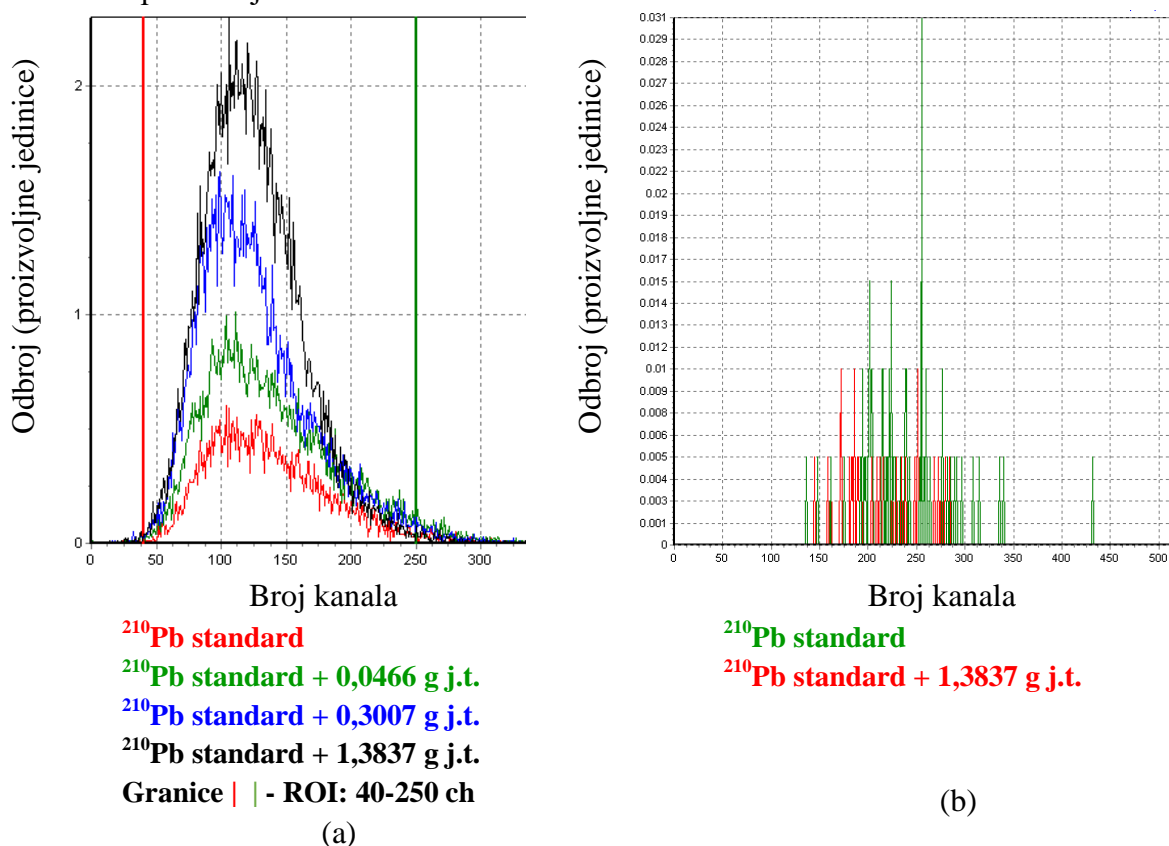
Slika 2.54. (a) Hemijska struktura sintetisane jonske tečnosti, (b) Uticaj dodatka jonske tečnosti u opsegu masa (0–1,4) g na ²¹⁰Pb/²¹⁰Bi efikasnost detekcije (Stojković et al., 2020a).

Eksperimenti izvršeni u cilju utvrđivanja mehanizma kojim se postiže povećanje efikasnosti detekcije u prisustvu pomenute jonske tečnosti, detaljno su opisani u publikaciji (Stojković et al., 2020a). Energetski prag elektrona za generisanje Čerenkovljevog zračenja zavisi od indeksa prelamanja sredine n , i njegovim povećanjem bi se taj prag spustio, što bi izazvalo veći broj emitovanih Čerenkovljevih fotona. Međutim, s obzirom na to da se jonska tečnost dodaje u zanemarljivim količinama (do 1 g) u 20 ml vode, zaključuje se da njeno prisustvo ne može značajnije menjati ni indeks prelamanja, niti energetski prag elektrona za generisanje Čerenkovljevog zračenja.

²⁴ Detalji sinteze jonske tečnosti opisani su u referenci (Stojković et al., 2020a).

Drugi mehanizmi kojima se efikasnost detekcije može povećati su delovanje jonske tečnosti na pomeranje talasnih dužina, ili čak i kao scintilatora. Njen uticaj na pomeranje talasnih dužina je dokazan snimanjem apsorpcionog i emisionog spektra jonske tečnosti, gde je uočen znatan pomak među njima. S druge strane, utvrđeno je da se oblik i pozicija $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ Čerenkovljevih spektara ne menjaju sa dodatkom jonske tečnosti, osim porasta odbroja i intenziteta generisanog spektra (Slika 2.55 a)). Ova činjenica već sugerise da nijedan drugi tip zračenja, osim emisije Čerenkovljevog zračenja poreklom od ^{210}Bi , nije generisao dodatne signale u spektru nakon dodatka jonske tečnosti kalibracionim ^{210}Pb standardima.

Poslednji eksperimenti su bili provera eventualnih scintilacionih svojstava jonske tečnosti, i u tu svrhu uzorci sa ^{210}Pb standardom i jonskom tečnošću su bili izmereni na protokolu za određivanje ukupne alfa/beta aktivnosti. Da je jonska tečnost istovremeno i scintilator, u alfa kanalima bi se mogao pojaviti spektar koji potiče od raspada ^{210}Po , alfa potomka ^{210}Pb . Međutim, kako nije bilo razlike u alfa spektru čistog ^{210}Pb standarda i ^{210}Pb standarda kojem je dodata jonska tečnost (Slika 2.55 b)), moralo se zaključiti da je jonska tečnost, isto kao i natrijum-salicilat, povećala efikasnost detekcije Čerenkovljevog zračenja isključivo zato što dovodi do pomeranja talasnih dužina. Poređenjem efekata koje stvaraju natrijum-salicilat i jonska tečnost 2-hidroksipropan-1-aminijum-salicilat (Slike 2.53 b) i 2.54 b)), primećuje se da određena masa natrijum-salicilata uzrokuje evidentniji porast efikasnosti detekcije, u odnosu na istu masu jonske tečnosti, ali, ovo je i očekivano, jer je molarna frakcija salicilata u solima natrijuma znatno veća, iznosi 86%, dok u jonskoj tečnosti iznosi 64%. Ipak, upotreba sintetisane jonske tečnosti nudi interesantnu alternativu natrijum-salicilatu, koji je u literaturi od ranije poznat kao agens koji dovodi do pomeranja talasnih dužina.



Slika 2.55. Rezultati merenja kalibracionih ^{210}Pb standarda, $A=5,02(8)\text{Bq}$, kojima je dodata rastuća masa jonske tečnosti: (a) Čerenkovljevi spektri, (b) Alfa spektri generisani na podrazumevanom alfa/beta protokolu (Stojković et al., 2020a).

Mogućnosti snižavanja MDA vrednosti. U narednom odeljku razmotrene su tri tehnike prikazane u Tabeli 2.26 koje mogu dovesti do redukcije MDA vrednosti, pošto dobijeni prag detekcije nije dovoljno nizak da bi se metoda primenjivala u sklopu monitoringa voda za piće.

Tabela 2.26. Relevantni parametri različitih tehnika poboljšanja procene ^{210}Pb nivoa (*low c.b.*, ROI: 40-250 ch) i ^{226}Ra nivoa (*high c.b.*, ROI: 300-430 ch) (Stojković et al., 2020b).

Tehnika		Mereni radionuklid	ε [%]	MDA	FOM [s]
Duže merenje (povećanje t_0)		Procena ^{210}Pb nivoa	14,44(21)	0,60 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 2000\text{min}$	1,30
		Procena ^{226}Ra nivoa	3,52(6)	0,88 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 2000\text{min}$	0,62
Povećanje zapremine V, Uparavanje od 200 ml → 20 ml		Procena ^{210}Pb nivoa	14,44(21)	0,085 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	1,30
		Procena ^{226}Ra nivoa	3,52(6)	0,127 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	0,62
Povećanje efikasnosti, ε	+ 1 g natrijum-salicilata	Procena ^{210}Pb nivoa	82,5(17)	0,15 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	42,54
		Procena ^{226}Ra nivoa	9,1 (9)	0,49 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	4,13
	+ 1 g jonske tečnosti	Procena ^{210}Pb nivoa	56,0(10)	0,22 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	19,60
		Procena ^{226}Ra nivoa	6,2(7)	0,72 Bq l ⁻¹ , $t_0 = 1000\text{min}$	1,90

Prva mogućnost jeste u produženju vremena brojanja, koje će svakako smanjiti prag detekcije, prema izrazu (2.47), premda je ovakvim postupkom ipak nemoguće postići preporučeni nivo internacionalnim regulativama od 0,2 Bq l⁻¹. U Tabeli 2.26 vidi se da produženje vremena merenja sa 1000 min na 2000 min snižava MDA sa 0,85 Bq l⁻¹ na 0,6 Bq l⁻¹, ali takav detekcioni limit i dalje ne pruža zadovoljavajuću osetljivost metode u svrhu procene radiološke bezbednosti vode sa aspekta ^{210}Pb nivoa.

Druga opcija je povećavanje zapremine uzoraka, odnosno, uparavanje od 200 ml do 20 ml, kako bi se sadržaj olova ^{210}Pb u uzorku prekoncentrisao. Merenjem ovako uparenih neaktivnih uzoraka, ustanovljeno je da se odbroj pozadinskog zračenja ne menja u odnosu na neuparene uzorke, te se može zaključiti da povećanje zapremine proporcionalno smanjuje postignutu MDA vrednost, prema izrazu (2.47). Dakle, uparavanjem 10 puta veće zapremine, MDA se 10 puta redukuje, i time je već moguće izmeriti 0,085 Bq l⁻¹, što svakako ispunjava kriterijume za metodu koja ima samo svrhu skrining testa. Za još veće zapremine, npr. uparavanjem 1 l uzorka do 20 ml, MDA se može 50 puta redukovati do vrednosti 0,017 Bq l⁻¹.

Treća tehnika podrazumeva uticaj na efikasnost detekcije dodavanjem agensa natrijum-salicilata ili jonske tečnosti 2-hidroksipropan-1-aminijum-salicilata, jer se povećanjem efikasnosti proporcionalno redukuje detekcioni limit. U Tabeli 2.26 demonstriran je primer uticaja 1 g pomenutih agensa, koji povećavaju efikasnost detekcije, odnosno, redukuju detekcioni limit, nekoliko puta. Takođe, povećavanje efikasnosti drastično utiče na povećanje FOM faktora, koji opisuje kvalitet metode.

Kombinacija ovih tehnika može znatno uticati na MDA, na primer, uparavanjem 200 ml uzorka, brojanjem tokom 2000 min, i dodavanjem 1 g natrijum-salicilata u vial, postiže se prag detekcije od 0,011 Bq l⁻¹, koji je sasvim adekvatan u svrhe skrining testova i monitoringa

površinskih i podzemnih voda u okolini rudnih nalazišta, u kojima su moguće povišene aktivnosti ^{210}Pb .

Evaluacija metode. Relevantnost metode je testirana na tri uzorka sa dodatom odgovarajućom aktivnošću ^{210}Pb standarda, a rezultati merenja prikazani su u Tabeli 2.27. Prva dva uzorka imaju koncentraciju aktivnosti ispod limita detekcije prethodno predstavljene direktne metode koja ne podrazumeva niti uparavanje uzoraka niti dodavanje agensa za poboljšanje efikasnosti detekcije. Međutim, dodavanjem natrijum-salicilata, prag detekcije se znatno snižava, i, kao što se i očekivalo, izmeren je sadržaj ^{210}Pb u oba uzorka – uz odstupanja i do 50%, ali sa velikom mernom nesigurnošću. Koncentracija aktivnosti trećeg uzorka, izmerena direktnom metodom, dosta je viša od referentne, ali i sa velikom mernom nesigurnošću. Interesantno je da je sadržaj ^{210}Pb u tom uzorku, nakon dodavanja natrijum-salicilata, izmeren sa dosta većom tačnošću i sa znatno manjom mernom nesigurnosti.

Evidentno je da se visoke koncentracije ^{210}Pb u uzorcima mere sa većom tačnošću, a one aktivnosti koje su blizu izvedenih koncentracija aktivnosti definisanih zakonskom regulativom, mogu se proceniti, ali sa velikom mernom nesigurnosti. Dakle, uz dodatke agensa koji poboljšavaju efikasnost detekcije, ova metoda može se koristiti kao skrining tehnika uzoraka sakupljenih u području u kojem je moguće da čovekova aktivnost (npr. u okolini rudnika) izazove povećanje prirodno niskih nivoa ^{210}Pb u vodama. Metoda obezbeđuje da se na brz, jednostavan i efikasan način (bez hemijske separacije i bez skupe opreme) proceni da li neki uzorak sadrži povećane koncentracije ^{210}Pb ili ne.

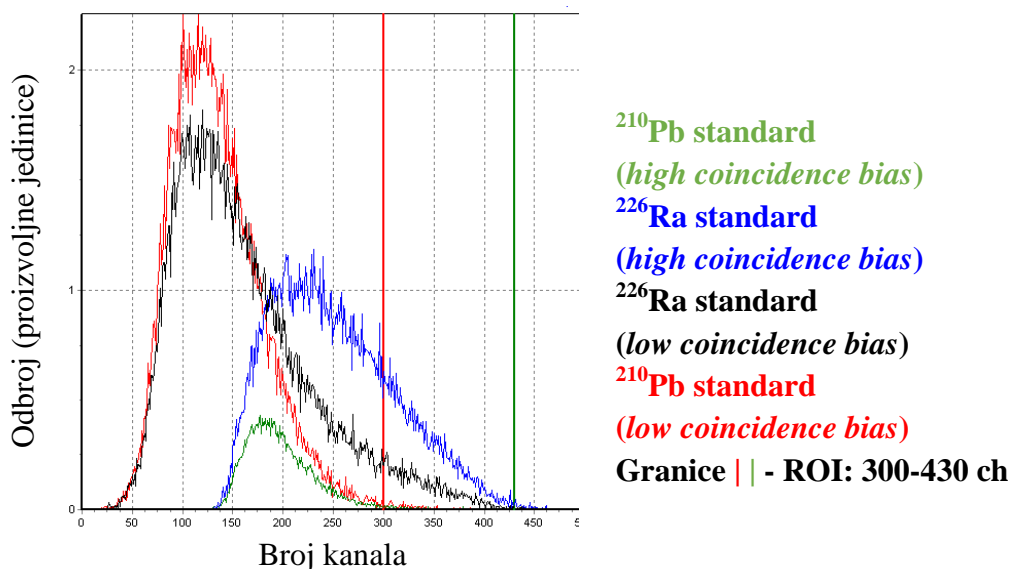
Tabela 2.27. Rezultati merenja uzoraka sa dodatom aktivnošću ^{210}Pb standarda (Stojković et al., 2020a).

A_{ref} [Bq l ⁻¹]	A_{mer} [Bq l ⁻¹]	Merenje nakon dodavanja natrijum-salicilata	
		Dodata masa [g]	A_{mer} [Bq l ⁻¹]
0,199 (3)	< MDA	1,0196	0,30 (7)
0,298 (4)	< MDA	0,965	0,42 (7)
0,993(15)	1,7 (5)	0,9981	1,21 (8)

Interferencija sa radijumom. S obzirom na to da svi elektroni emitovani sa energijom iznad definisanog praga od 263 keV mogu generisati Čerenkovljevo zračenje u vodi, osnovni nedostatak ovakve metode, bez hemijske separacije ^{210}Pb , predstavlja moguće prisustvo drugih radionuklida koji su visokoenergetski beta emiteri. Ukoliko uzorak pored $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ sadrži još neke radionuklide koji mogu generisati Čerenkovljev spektar, dobijeni spektar će biti kumulativan spektar svih Čerenkovljevih fotona, što bi onemogućilo merenje samo $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ aktivnosti. Budući da je ^{210}Pb prirodni radionuklid, i da ova metoda nije predviđena za monitoring voda nuklearnih elektrana (u kojima je moguće i prisustvo antropogenih radionuklida ^{137}Cs ili ^{90}Sr , koji bi svakako interferirali u spektru $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$), već za ispitivanje prirodnih radionuklida u podzemnim i površinskim vodama kako bi se utvrdila eventualno povećana koncentracija ^{210}Pb , što je tipično u području oko rudnika, na primer, može se očekivati da jedini realni doprinos Čerenkovljevom spektru može doći od ^{226}Ra . Stoga je pažnja posvećena ispitivanju doprinosa upravo ovog prirodnog radionuklida i njegovih potomaka u Čerenkovljevom spektru.

U svrhu snimanja ^{226}Ra Čerenkovljevog spektra, pripremljen je set kalibracionih uzoraka u plastičnim vialima, u koje je odmerena rastuća koncentracija ^{226}Ra standarda (Czech Metrology Institute, Inspectorate for Ionizing Radiation, referentne aktivnosti $A(^{226}\text{Ra}) = 39,67 \text{ Bq ml}^{-1}$ sa kombinovanom nesigurnosti 0,5%, dana 1.10.2013.), a koji su zatim dopunjeni destilovanom

vodom do 20 ml. Na Slici 2.56 prikazani su Čerenkovljevi spektri koje su generisali elektroni emitovani od strane potomaka ^{226}Ra . Spektri su snimani na protokolu za detekciju Čerenkovljevog zračenja (Tabela 2.16) pri postavkama vrednosti koincidentnog odstupanja na obe vrednosti (nisku i visoku), i uporedno sa njima su dati Čerenkovljevi spektri $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ kalibracionih uzoraka. Na osnovu prikazanih čistih spektara ^{226}Ra i ^{210}Pb standarda, vidi se da postoji način da se doprinos ^{226}Ra i proceni u kumulativnom Čerenkovljevom spektru.



Slika 2.56. Izgled spektara Čerenkovljevih fotona u uzorcima destilovane vode u kojima je dodat ^{210}Pb standard ($A=25,1(4)\text{Bq}$) ili ^{226}Ra standard ($A=15,78(8)\text{Bq}$), koji su snimljeni za obe vrednosti koincidentnog odstupanja (Stojković et al., 2020a).

Naravno, problem kumulativnog Čerenkovljevog spektra ne može se prevazići u potpunosti. Diskriminacija ova dva radionuklida, ^{226}Ra i ^{210}Pb , zasnovana je na činjenici pri postavci koincidentnog odstupanja na visoku vrednost ^{226}Ra generiše mnogo intenzivniji Čerenkovljev spektar u mnogo širem opsegu kanala od ^{210}Pb (Slika 2.56). S druge strane, merenjem pri zadatim niskim vrednostima koincidentnog odstupanja nemoguće je razlikovati Čerenkovljeve spektre ova dva radionuklida. Dakle, prisustvo ^{226}Ra može se detektovati ukoliko se uzorak meri pri visokim vrednostima za koincidentno odstupanja, pri čemu je u visokoenergetskom delu spektra, u kanalima 300–430, detektovan odbroj viši od prethodno utvrđenog odbroja neaktivnog uzorka.

Kalibracioni parametri za ceo spektar ^{226}Ra , ili samo za visokoenergetski deo spektra, koji je generisan pri zadatim visokim vrednostima za koincidentno odstupanje dati su u Tabeli 2.28. Međutim, kako je u kanalima 300–430 efikasnost detekcije mala i iznosi svega 3,52%, kalibracionim uzorcima dodat je natrijum-salicilat. Kalibracija je izvršena merenjem nekoliko uzoraka istih aktivnosti radijumovog standard, $A(^{226}\text{Ra}) = 7,89(4)\text{Bq}$, pripremljenih sa rastućim koncentracijama natrijum-salicilata u opsegu 0–1,1 g. Dobijena je linearna zavisnost efikasnosti detekcije ^{226}Ra u kanalima 300–430 od mase dodatog natrijum-salicilata:

$$\varepsilon[\%] = 0,0352(6) + 0,056(9) * m[\text{g}] . \quad (2.48)$$

Tabela 2.28. Kalibracioni parametri pri detekciji Čerenkovljevog zračenja iz ^{226}Ra (*high coincidence bias*) (Stojković et al., 2020a).

	130-400 ch Ceo spektar	300-430 ch Visokoenergetski deo spektra	300-430 ch Visokoenergetski deo spektra, dodatak 1 g natrijum salicilata
ε [%]	16,63(24)	3,52(6)	9,1 (9)
<i>MDA</i> [Bq l⁻¹] <i>t</i>₀=1000 min	0,49	1,27	0,49

U Tabeli 2.28 je prikazano da se dodavanjem 1g natrijum-salicilata, postiže efikasnost detekcije 9,1%, što je adekvatno za procenu prisustva radijuma, i dostizanje praga detekcije 0,49 Bq l⁻¹, što je u skladu sa nacionalnom zakonskom regulativom za ovaj radionuklid (Službeni glasnik RS 36/2018). Takođe, prilikom procene nivoa ^{226}Ra u uzorcima voda, razmotrene su i tehnike dodatnog snižavanja *MDA* vrednosti (uparavanjem uzoraka, produžavanjem vremena merenja, dodatkom agensa za povećanje efikasnosti detekcije). Rezultati ovih istraživanja predstavljeni su u Tabeli 2.26, zajedno sa uticajem ovih tehnika na postignutu *MDA* vrednost u slučaju procene ^{210}Pb .

Dakle, tehnika merenja ^{210}Pb podrazumeva sledeću proceduru: 20 ml uzorka odmeri se u plastični vial, doda se oko 1 g natrijum-salicilata, a zatim se uzorak izmeri i na *low* i na *high coincidence bias*-u. Iz odbroja u spektru (300–430 ch) generisanom na *high coincidence bias*-u, pomoću parametara datih u Tabeli 2.28, procenjuje se sadržaj ^{226}Ra , analogno izrazima (2.45, 2.46). Nadalje, iz dobijene aktivnosti ^{226}Ra , moguće je proceniti i udeo odbroja ^{226}Ra u kumulativnom Čerenkovljevom spektru snimljenom na *low coincidence bias*-u, i to unutar kanala 130–400, gde su snimljeni $^{226}\text{Ra}+^{210}\text{Pb}$ signali (potrebno je prvo odrediti efikasnost detekcije radijuma u slučaju snimanja pri *low coincidence bias* protokolu, ova efikasnost takođe iznosi oko 16%). Oduzimanjem odbroja ^{226}Ra , preostaju odbroji olova ^{210}Pb , na osnovu kojih se može proceniti sadržaj ^{210}Pb .

Očito je da metoda omogućuje brzu procenu aktivnosti u uzorcima sa povišenim prirodnim nivoom ^{210}Pb , čak i kada je u uzorku prisutan i prirodni radioizotop ^{226}Ra . S druge strane, precizno merenje ^{210}Pb nivoa nije moguće. Pored problema interferencije sa drugim radioizotopima, na tačnost rezultata utiče i stepen $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ radioaktivne ravnoteže koji je dostignut u uzorku. Određivanje ^{210}Pb nivoa moguće je izvršiti nakon ~7 perioda poluraspada ^{210}Bi (minimum 35 dana). Međutim, utvrđeno je da je 97% ravnoteže u uzorcima postignuto već nakon 25 dana (Mingote et al., 2005).

3. GAMA SPEKTROMETRIJSKA ANALIZA VODE ZA PIĆE

U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu pri Katedri za nuklearnu fiziku merenje gama emitera u uzorcima voda vrši se gama spektrometrijski na HPGe detektoru proizvođača Canberra.

U osnovi svakog poluprovodničkog detektora je poluprovodni materijal. Poluprovodnici su materijali koji u isto vreme mogu posedovati osobine provodnika i izolatora. Razvoj poluprovodničke tehnike omogućio je da se konstruišu detektori od čvrstog materijala kod kojih bi prikupljanje naelektrisanja stvorenog zračenjem bilo jednako efikasno kao i kod gasa pri čemu bi električno polje pokrenulo samo naelektrisanje stvoreno dejstvom zračenja. Prvi poluprovodnički detektori počeli su da se koriste krajem 1960-ih godina. Efikasnost detekcije poluprovodničkih detektora je znatno viša u odnosu na gasne brojače, a posebno dobra osobina im je izuzetna

energijska rezolucija. Sposobnost poluprovodničkih detektora da mogu razlikovati dve čestice veoma bliskih energija ih je učinila nenadmašnim u spektroskopiji (Krmar, 2013).

Najčešće korišćeni poluprovodni materijali su silicijum i germanijum. Prednost poluprovodničkih detektora u odnosu na gasne detektore, na primer, u tome je što je energija potrebna za stvaranje para elektron – pozitron oko deset puta manja od energije potrebne za stvaranje para elektron – jon kod gasnih detektora. Zbog veće gustine samog materijala koji se koristi kao kristal ovi detektori imaju veću zaustavnu moć. Germanijumski detektori imaju mnogo bolje karakteristike od silicijumskih, razlog je u rednom broju samog materijala koji se koristi, naime redni broj Ge je 32, dok je redni broj Si 14. To direktno utiče na to da je fotoefekat intenzivniji kod germanijumskih detektora nego kod silicijumskih i do 60 puta. Kristal germanijuma mora se hladiti do temperature tečnog azota, kako bi se smanjila širina zabranjene zone u kristalu poluprovodnog materijala.

HPGe detektori – besprimesni germanijumski poluprovodnički detektori. Napredak u poluprovodničkoj tehnologiji doveo je do mogućnosti stvaranja skoro čistog germanijuma sa koncentracijama jednog atoma primese na 10^{10} atoma germanijuma u zapremini od 1 cm^3 . HPGe detektori imaju p i n strukturu sa inverzno polarisanim spojem, čime se stvara jako električno polje unutar besprimesnog sloja. Kada foton dospe u besprimesni sloj dolazi do interakcije sa elektronima i formira velik broj parova elektron – šupljina. Količina stvorenih parova proporcionalna je energiji upadnih fotona. Različiti HPGe detektori mogu se razlikovati po obliku, geometriji i osnovnim karakteristikama kristala. U zavisnosti od tipa kome pripada, detektor je više ili manje pogodan za gama spektrometrijska merenja u određenom energetsom opsegu. Osnovni tipovi HPGe detektora su:

(1) koaksijalni detektori u oblik kružnog cilindra imaju najširi energijski opseg, mogu detektovati gama zrake u intervalu od ispod 5 keV-a do nekoliko MeV-a. Njihova posebna karakteristika je da mogu da procesuiraju fotone od jednog do drugog kraja cilindra i preko cele bočne strane, a to rezultuje velikom korisnom površinom i velikom verovatnoćom za interakciju.

(2) planarni detektori u vidu pločice koriste se za niskoenergetski opseg gama spektra (od ispod 5 keV-a do nekoliko stotina keV-a), imaju mnogo veću energijsku rezoluciju od koaksijalnih detektora, imaju veću širinu od debljine tako da detektuju fotone samo jednom površinom.

(3) detektori X-zraka koriste se za gama spektrometriju na energijama od 500 eV do preko 60 keV-a, malih su dimenzija, ali imaju najbolju energijsku rezoluciju u odnosu na sve detektore u čvrstom stanju, u zavisnosti od sastava materijala koji se postavlja kao ulazni prozor određena je donja granica energija koje se mogu meriti.

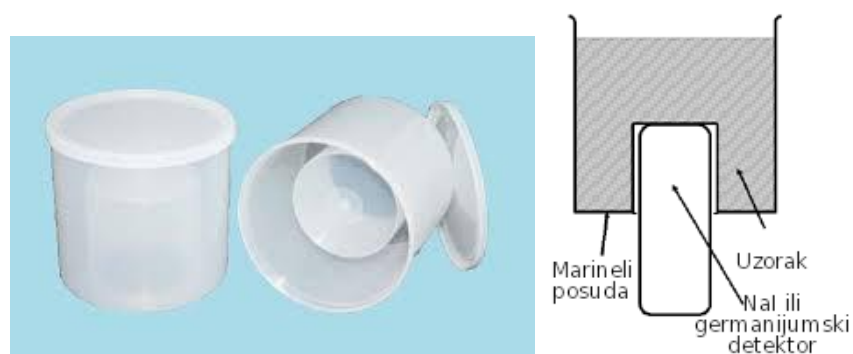
Za gama spektrometrijsku analizu uzoraka vode u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu korsiti se koaksijalni HPGe detektor nominalne efikasnost oko 36%, i rezolucije 1,9 keV. Detektor je smešten u olovni štit debljine zidova 12 cm sa slojem bakra od 3 mm sa unutrašnje strane (Slika 3.1). Detektor je povezan sa digitalnim sitemom za dalje procesuiranje spektroskopskog signala Canberra 1300 InSpector. Gama spektri se sakupljaju u softveru Canberra Genie 2000. Sve merne nesigurnosti prikazuju se na nivou poverenja od 95%.



Slika 3.1. HPGe detektor u Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu na kojem se mere uzorci vode u Marinelli geometriji.

3.1. Priprema uzoraka

Postoji više načina da se pripremi uzorak vode za gama spektrometrijsku analizu. Ovde ćemo objasniti dva načina. U oba slučaja uzorak se posle tretmana pripreme sipa u Marinelli posudu (Slika 3.2) i meri na HPGe detektoru.



Slika 3.2. Marinelli posuda za gama spektrometrijsko merenje tečnosti.

Metod pripreme 1 - Za pripremu uzoraka može se koristiti MnO_2 koprecipitacija, ovom supstancom se vrši prekoncentrisanje radionuklida iz velikih zapremina (Lehto and Hou, 2011). Kada se koristi ova metoda pripreme, uzorak vode se uzima na terenu u veliku bocu, zatim se zakiseli sa hlorovodoničnom kiselinom (HCl) kako bi se pH podesio na vrednost 2, i dodaju se glavni obeleživači, zatim se voda meša pravljjenjem mehurića. Potom se dodaje kalijum permanganat $KMnO_4$ (na svakih 100 ml vode, dodaje se 2 g $KMnO_4$). Zatim je potrebno pH ponovo podesiti na 8–9 dodavanjem NaOH i rastvora $MnCl_2$ ($MnCl_2 : KMnO_4 = 1 : 1$ g/g) kako bi se formirao MnO_2 . Usled povećanja koncentracije jona vodonika, postoji mogućnost da se pH mora ponovo korigovati da bude 8–9. Suspenzija MnO_2 meša se oko 2–3 h metodom stvaranja vazdušnih mehurića (“air bubbling”). Radionuklidi će se staložiti zajedno sa MnO_2 . Formirani talog se sakuplja sa dna posude, zatim se rastvara pomoću hlorovodonične kiseline HCl dodavanjem

vodonik peroksida H_2O_2 u maloj zapremini od oko 0.5 l kolika je zapremina Marinelli posude u kojoj se ovako pripremljeni uzorak vode meri.

Metod pripreme 2 – U Laboratoriji za ispitivanje radioaktivnosti uzoraka i doze jonizujućeg i nejonizujućeg zračenja pri Katedri za nuklearnu fiziku razvijena je malo drugačija priprema u poređenju sa opisanom koja je verifikovana uspešnim učešćima u IAEA PT šemama. U uzorak vode od 5 l stavi se 1 g kalijum permanganata $KMnO_4$ i tako pripremljena smeša se greje uz stalno mešanje na 50 °C. Kada se ugrije, dodaje se 20 ml 30% vodonik peroksida H_2O_2 da bi se pH vrednost podesila na neutralnu (pH = 7). Potom se nastavi sa mešanjem još oko 5 h, pri čemu se temperatura smeše održava na 50 °C. Ostavi se da stoji dok se ne istaloži i onda se filtrira kroz filter papir. Po završetku ovog dela procedure pripreme dobijaju se staloženi radioizotopi na filter papiru. Trebalo bi da se filtriranje izvrši još jednom kroz jonoizmenjivačku smolu Lewatit, koja pokupi sve radionuklide u sebi i onda se ta smola meri na germanijumskom detektoru. Na 50 l vode, koristi se 100 g ove smole. Lewatit mora biti u uskoj koloni visine oko 5 cm, protok vode kroz Lewatit treba da bude 0,5–1 l min⁻¹. Smola se spakuje u odgovarajuću geometriju i meri.

Pripremljeni uzorak vode se sipa u Marinelli posudu (zapremine 0,5 l), koja se čvrsto zatvori i zalepi, kako bi se sprečio gubitak radona iz uzorka, zatim se ostavi da stoji bar 30 dana, kako bi se ostvarila sekularna radioaktivna ravnoteža između ²²⁶Ra i ²²⁸Ra i njihovih potomaka. Uobičajeno vreme merenja uzoraka vode u Marinelli posudi je oko 80 ks. Ako pretpostavimo da su potomci u ravnoteži ²²⁶Ra i ²²⁸Ra, koncentracija aktivnosti ²²⁶Ra i ²²⁸Ra može se odrediti na osnovu izmerenih koncentracija aktivnosti njihovih produkata raspada: ²¹⁴Bi (609 keV, 1120 keV i 1764 keV), ²¹⁴Pb (295 keV i 352 keV) i ²²⁸Ac (338 keV i 911 keV).

4. ANALIZA VODE ZA PIĆE SA TERITORIJE AP VOJVODINE

4.1. Uzimanje, rukovanje i čuvanje uzoraka

Uzimanje, rukovanje, čuvanje i transport uzoraka vode za piće vrše ovlašćene i akreditovane laboratorije u skladu sa međunarodnim standardima (SRPS ISO/IEC 17025; SRPS EN ISO 5667-3; SRPS ISO 5667-5). Uzorci vode za piće uzimani su najčešće iz rezervoara vode za piće, neposredno pre ulivanja vode u distributivnu mrežu i iz javnih bunara. Uzimanje uzoraka vode za piće rađeno je u skladu sa zahtevima korisnika ili kao deo monitoring programa kontrole vode za piće na teritoriji Južnobačkog, Južnobanatskog i Sremskog upravnog okruga. Uzimanje, rukovanje i čuvanje uzoraka vode za piće za radiohemijske analize rađeno je u skladu sa međunarodno priznatim metodama definisanim u standardu SRPS EN ISO 5667-3. U navedenom standardu posebno se naglašava zaštita od radioaktivnosti koja je, u zavisnosti od uzorka i izvora vode, neophodna. Za uzimanje uzoraka uglavnom se koristi plastična ambalaža (PE, PTFE, PET, PP, PFA, i FEP), izuzev za radon i tricijum (Tabela 4.1). Uzeti uzorci vode za piće za radiohemijske analize zakišeljavaju se azotnom kiselinom do postizanja vrednosti pH<2, kako bi se sprečio rast algi i razmnožavanje drugih bioloških organizama i obezbedila adsorpcija metalnih jona. Uslovi čuvanja zavise od vremena poluraspada prisutnih radioizotopa i identični su onima koji postoje za stabilne izotope. Hlađenje uzoraka vode za piće za radiohemijske analize je preporučljivo, jer sprečava rast algi i drugih bioloških organizama. Prezervacija uzoraka vode za piće za radiohemijske analize nije neophodna. S obzirom na to da se uzorci vode za piće za radiohemijske analize obično uzimaju zajedno sa uzorcima za mikrobiološke i hemijske analize, obezbeđeno je hlađenje pri transportu, odnosno

uzorci se transportuju na temperaturi od 5 ± 3 °C. Vrsta ambalaže, tehnike prezervacije ako su potrebne, maksimalno preporučeno vreme čuvanja uzoraka i druge značajne napomene vezane za uzimanje, rukovanje i čuvanje uzoraka vode za piće za radiohemijske analize, definisane u standardu SRPS EN ISO 5667-3, prikazani su u Tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Pravila za uzimanje uzoraka vode za radiohemijske analize, preuzeta iz standarda SRPS EN ISO 5667-3.

Parametar ili aktivnost koja se ispituje	Vrsta posude	Postupak prezervacije	Najduže preporučeno vreme prezervacije pre analize	Napomena
Ukupna alfa aktivnost	Plastična	Zakiseliti na $\text{pH} < 2$ sa azotnom kiselinom (HNO_3).	1 mesec	Ne zakišeljivati ako je uzorak odmah ispario na pločici za analizu. Bez zakišeljavanja čuvati uzorak na tamnom mestu i ohladiti (3 ± 2) °C, ukoliko je moguće.
		Nema	7 dana	
Ukupna beta aktivnost (osim radioaktivnog joda)	Plastična	Zakiseliti na $\text{pH} < 2$ sa azotnom kiselinom (HNO_3).	1 mesec	Ne zakišeljivati ako je uzorak odmah ispario na pločici za analizu. Bez zakišeljavanja čuvati uzorak na tamnom mestu i ohladiti (3 ± 2) °C, ukoliko je moguće.
		Nema	7 dana	
Gama emiteri	Plastična	Zakiseliti na $\text{pH} < 2$ sa azotnom kiselinom (HNO_3).	1 mesec	Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu. Ukoliko uzorak nije zakišeljiv, čuvanje može biti kraće ukoliko prisutni metali lako hidrolizuju.
		Nema	7 dana	
Aktinoidi (alfa-emiteri kao što su ^{238}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{244}Cu)	Plastična	Zakiseliti na $\text{pH} < 2$ sa azotnom kiselinom (HNO_3).	2 meseca	Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.
		Nema	7 dana	
^{14}C	Plastična	Dodati natrijum hidroksid (NaOH) do $\text{pH} > 10$	1 mesec	Posudu puniti do kraja, ne ostavljati prostor za parnu fazu i ne mešati. Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.
		Nema	5 dana	Samo ako je $\text{pH} > 7$, napuniti posudu do kraja kako bi se izbeglo mešanje vazduha iznad posude i uzorka. Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.

Parametar ili aktivnost koja se ispituje	Vrsta posude	Postupak prezervacije	Najduže preporučeno vreme prezervacije pre analize	Napomena
Jod (radioaktivni izotop)	Plastična	Zakiseliti na pH<2 sa azotnom kiselinom (HNO ₃). Kada se izotopi joda izmereni postupkom ukupne beta detekcije, dodati kalijum jodat (KIO ₃) kako bi se sprečio gubitak tokom isparavanja.	7 dana	Za gama-spektrometriju, zakišeljavanje je dovoljno. Za ukupnu beta-detekciju, zakišeljavanje do pH < 1 sa azotnom kiselinom (HNO ₃); dodati od 2 ml do 4 ml of natrijum hipohlorita (NaOCl) po litri uzorka, obezbeđujući višak slobodnog hlora. Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.
Izotopi radona	Staklena	Hladiti do 3±2°C	1 dan	Posudu napuniti do kraja, ne ostavljati slobodan prostor i ne mešati. Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom mestu.
Radijum	Plastična	Zakiseliti na pH<2 sa azotnom kiselinom (HNO ₃).	2 meseca	Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.
		Nema	2 meseca	
Radioaktivni izotopi stroncijuma	Plastična	Zakiseliti na pH<2 sa azotnom kiselinom (HNO ₃)	2 meseca	Ukoliko je moguće, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu.
Tricijum	Plastična, staklena		3 meseca	Posudu napuniti do kraja, ne ostavljati slobodan prostor i ne mešati. Ukoliko se uzorci analiziraju bez destilacije, čuvati uzorke na tamnom i hladnom (3 ± 2) °C mestu, ukoliko je moguće.

4.2. Radioaktivnost pijaćih voda na teritoriji Autonomne Pokrajine Vojvodine i procena rizika

Tumačenje rezultata obavljeno je u skladu sa nacionalnim propisima: Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće, Službeni list SRJ 42/1998, 44/1999 i Službeni glasnik RS 28/2019; Pravilnik 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, Službeni glasnik RS 86/2011 i 97/2013. S obzirom na to da se obrađeni podaci vode za piće odnose na period od 2011–2018. godine, za ocenu granice sadržaja radionuklida u vodi za piće korišćen je propis koji je bio važeći u momentu ocene i analize uzoraka vode za piće.

Dozvoljeni nivo ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, prema nacionalnom propisu do 2018. godine, iznosio je 0,5 Bq l⁻¹ za ukupnu alfa aktivnost i 1,0 Bq l⁻¹ za ukupnu beta aktivnost, dok od

2018. godine dozvoljeni nivo ukupne alfa aktivnosti iznosi 0,1 Bq l⁻¹ i 1,0 Bq l⁻¹ za ukpnu beta aktivnost (Službeni glasnik RS br. 86/2011, 97/2013 I 36/2018).

Ukoliko su ukupna alfa i ukupna beta aktivnosti u vodi za piće iznad dozvoljenog nivoa, utvrđivan je sadržaj specifičnih radionuklida, kao što su ¹³⁷Cs, ²²⁶Ra i ²³²Th. Izvedene koncentracije pojedinačnih radionuklida definisane u nacionalnom propisu iz 2011. i 2013. godine (Službeni glasnik RS br. 86/2011, 97/2013) korišćene za tumačenje rezultata su: za ¹³⁷Cs 1,0·10¹ Bq l⁻¹, za ²²⁶Ra 4,9·10⁻¹ Bq l⁻¹, i za ²³²Th 5,9·10⁻¹ Bq l⁻¹.

U period od 2012. do 2018. godine ukupno je uzeto 317 uzoraka vode za piće za radiohemijske analize (147 u Južnobačkom upravnom okrugu, 28 u Južnobanatskom upravnom okrugu i 142 u Sremskom upravnom okrugu).

4.2.1. Južnobački upravni okrug

U periodu od 2012–2018. godine, ukupna alfa i ukupna beta aktivnosti u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga kontrolisane su u 148 uzoraka vode za piće u skladu sa propisanom frekvencijom, ugovorenim ili individualnim zahtevima korisnika. Ukupna beta aktivnost u većini kontrolisanih uzoraka ili nije utvrđena ili je bila ispod granica detekcije (Tabela 4.2), dok se ukupna alfa aktivnost kretala u rasponu od <0,005 Bq l⁻¹ (granica detekcije) do 0,49 Bq l⁻¹. Utvrđeni nivoi ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti nisu prelazili propisane nivoe, tako da koncentracije specifičnih radionuklida (¹³⁷Cs, ²²⁶Ra, ²³²Th) nisu utvrđivane.

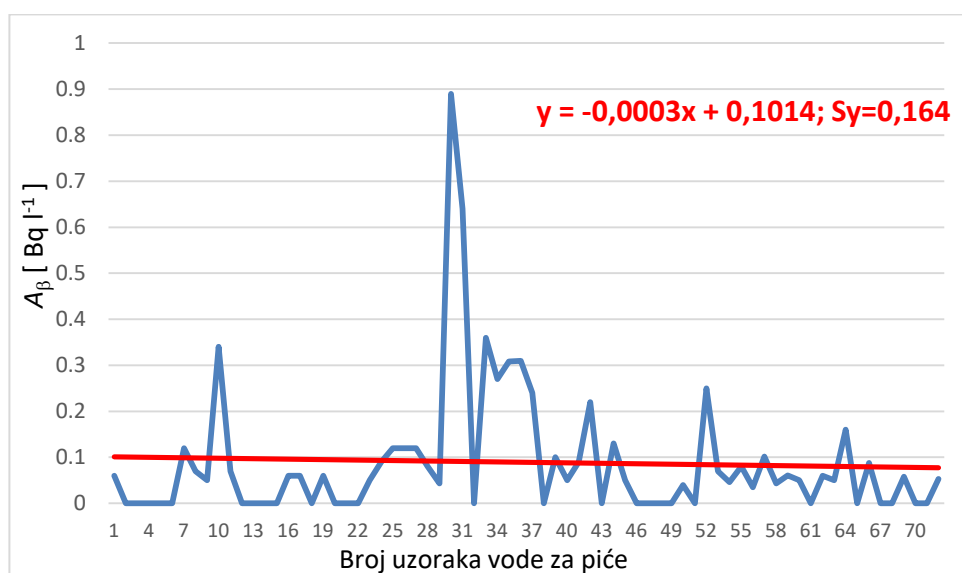
Statističke analize su pokazale da je prosečna vrednost ukupne alfa aktivnosti u Južnobačkom upravnom okrugu bila u rasponu od 0,01 Bq l⁻¹ u 2017. do 0,13 Bq l⁻¹ u 2013. godini, dok je prosečna vrednost ukupne beta aktivnosti određena za 2015, 2016, 2017. i 2018. godinu bila u rasponu od 0,07 Bq l⁻¹ u 2018. do 0,18 Bq·l⁻¹ u 2016. godini (Tabela 4.2). Maksimalna vrednost ukupne alfa aktivnosti utvrđena je tokom 2013. godine (0,49 ± 0,06 Bq l⁻¹), dok je maksimalna vrednost ukupne beta aktivnosti utvrđena u 2016. godine (0,89 ± 0,03 Bq·l⁻¹).

Tabela 4.2. Ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u kontrolisanim uzorcima vode za piće u Južnobačkom upravnom okrugu.

Godina	Aktivnost					
	Ukupna alfa aktivnost [Bq l ⁻¹]			Ukupna beta aktivnost [Bq l ⁻¹]		
	Statistički podaci			Statistički podaci		
	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum
2012.	0,05 ± 0,01	0,03	0,06	-	<0,3	<0,3
2013.	0,13 ± 0,11	0,04	0,49	-	<0,3	<0,3
2014.	0,08 ± 0,07	0,01	0,37	-	<0,3	<0,3
2015.	0,03 ± 0,03	<0,005	0,14	0,09 ± 0,09	<0,3	0,34
2016.	0,03 ± 0,02	<0,012	0,08	0,18 ± 0,19	0,08 ± 0,05	0,89 ± 0,03
2017.	0,01 ± 0,01	0,01	0,02	0,08 ± 0,05	<0,06	0,16
2018.	0,03 ± 0,02	0,01	0,05	0,07 ± 0,02	<0,03	0,09



Slika 4.1. Trend ukupne alfa aktivnosti [Bq l^{-1}] u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga u periodu 2012–2018.



Slika 4.2. Trend ukupne beta aktivnosti [Bq l^{-1}] u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga u periodu 2012-2018.

Trend ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u periodu od 2012–2018. godine u Južnobačkom upravnom okrugu je opadajući ($y = -0,0006x + 0,1037$ za ukupnu alfa aktivnost i $y = -0,0003x + 0,1014$ za ukupnu beta aktivnost), sa napomenom da su podaci trenda za ukupnu beta aktivnost računati samo za izmerene vrednosti (Slika 4.1 i Slika 4.2).

Određivanje specifičnih radionuklida nije obavljeno budući da vrednost ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti nisu prešle propisane vrednosti u posmatranom periodu.

Semikvantitativnom procenom rizika na osnovu učestalosti analiza koje se obavljaju mesečno ili godišnje i na osnovu utvrđenih koncentracija ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti (Tabela 4.2), utvrđeno je da je rizik mali (Tabela 4.3). Iz navedenog se zaključuje da radioaktivnost vode za piće ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga.

Tabela 4.3. Semikvantitativna procena rizika radioaktivnosti vode za piće na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga u periodu 2012–2018.

Verovatnoća/ Uticaj (sa ocenom)	Bez značaja (bez uticaja), ocena 1	Minimalan (Ne postoji usaglašenost sa propisanim vrednostima), ocena 2	Umeren (Senzorne izmene), ocena 3	Značajan (Potencijalni uticaj) ocena 4	Katastrofalan (Uticaj na javno zdravlje stanovništva) ocena 5
Moguće verovatno (1/mesečno), ocena 3	3 (Mali)	-	-	-	-
Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 (Mali)	-	-	-	-

Kvantitativna procena rizika za utvrđivanje ukupnog rizika za nastanak karcinoma uslovljen povećanom radioaktivnošću vode za piće za stanovništvo Južnobačkog upravnog okruga nije određena, jer ukupna alfa i ukupna beta aktivnost nisu prelazile propisane vrednosti i nije bilo potrebe za određivanjem specifičnih radionuklida, čije su analize neophodne za kvantitativnu procenu rizika.

4.2.2. Južnobačanski upravni okrug

U periodu od 2012–2018. godine, ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u vodi za piće na teritoriji Južnobačanskog upravnog okruga kontrolisane su u 29 uzoraka vode za piće u skladu sa propisanom frekvencijom, ugovorenim ili individualnim zahtevima korisnika. Ukupna beta aktivnost u većini kontrolisanih uzoraka ili nije utvrđena ili je bila ispod granica detekcije (Tabela 4.4), dok se ukupna alfa aktivnost kretala u rasponu od $<0,005 \text{ Bq l}^{-1}$ (granica detekcije) do $0,29 \text{ Bq l}^{-1}$. Utvrđeni nivoi ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti nisu prelazili propisane nivoe, tako da koncentracije specifičnih radionuklida (^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{232}Th) nisu utvrđivane.

Tabela 4.4. Ukupna alfa i ukupna beta aktivnosti u kontrolisanim uzorcima vode za piće u Južnobačanskom upravnom okrugu.

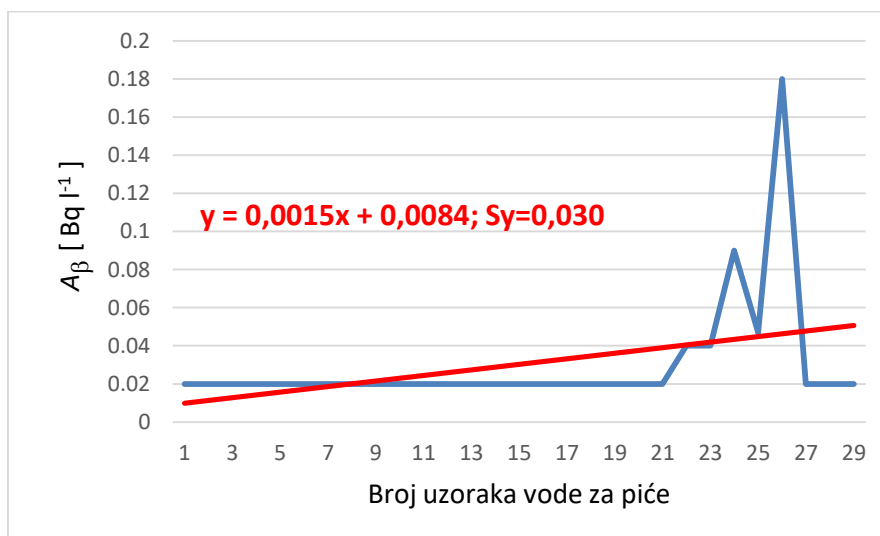
Godina	Aktivnost					
	Ukupna alfa aktivnost [Bq l^{-1}]			Ukupna beta aktivnost [Bq l^{-1}]		
	Statistički podaci			Statistički podaci		
	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum
2012.	$0,12 \pm 0,10$	0,04	0,29	-	$<0,3$	$<0,3$
2013.	$0,05 \pm 0,02$	0,03	0,08	-	$<0,3$	$<0,3$
2014.	$0,08 \pm 0,04$	0,01	0,14	-	$<0,3$	$<0,3$
2015.	$0,10 \pm 0,14$	$<0,005$	0,27	$0,06 \pm 0,03$	$<0,3$	0,09
2016.	0,07*	0,07	0,07	0,05*	0,05	0,05
2018.	$0,07 \pm 0,04$	0,01	0,09	0,18**	$<0,03$	0,18

Legenda: * jedan uzorak u 2016.godini za koji se nije mogla izračunati standardna devijacija; ** u jednom uzorku su vrednosti bile iznad granice detekcije, i standardna devijacija se nije mogla izračunati.

Statističke analize su pokazale da je prosečna vrednost ukupne alfa aktivnosti u Južnobanatskom upravnom okrugu bila u rasponu od $0,07 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2016. i 2018. do $0,12 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2012. godini, dok je prosečna vrednost ukupne beta aktivnosti određena za 2015, 2016. i 2018. godinu bila u rasponu od $0,05 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2016. do $0,18 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2018. godini (Tabela 4.4). Maksimalna vrednost ukupne alfa aktivnosti utvrđena je tokom 2012. ($0,29 \pm 0,03 \text{ Bq l}^{-1}$), dok je maksimalna vrednost ukupne beta aktivnosti utvrđena u 2018. godini ($0,18 \pm 0,03 \text{ Bq l}^{-1}$).



Slika 4.3. Trend ukupne alfa aktivnosti [Bq l^{-1}] u vodi za piće u Južnobanatskom upravnom okrugu u periodu 2012-2018.



Slika 4.4. Trend ukupne beta aktivnosti [Bq l^{-1}] u vodi za piće u Južnobanatskom upravnom okrugu u periodu 2012-2018.

Trend (Slika 4.3 i Slika 4.4) ukupne alfa aktivnosti u period od 2012–2018. godine u Južnobanatskom upravnom okrugu je opadajući ($y = -0,0001x + 0,0795$), dok je u istom period trend ukupne beta aktivnosti u porastu ($y = 0,0015x + 0,0084$).

S obzirom na to da vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti nisu prešle propisane vrednosti u posmatranom periodu, određivanje specifičnih radionuklida nije obavljeno.

Semikvantitativnom procenom rizika na osnovu učestalosti analiza koje su se obavljale na godišnjem nivou i na osnovu utvrđenih koncentracija ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti (Tabela

4.4), utvrđeno je da je rizik mali (Tabela 4.5). Iz navedenog se zaključuje da radioaktivnost vode za piće ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi na teritoriji Južnobanatskog upravnog okruga.

Tabela 4.5. Semikvantitativna procena rizika radioaktivnosti vode za piće na teritoriji Južnobanatskog upravnog okruga u periodu 2012–2018.

Verovatnoća/ Uticaoaj (sa ocenom)	Bez značaja (bez uticaja), ocena 1	Minimalan (Ne postoji usaglašenost sa propisanim vrednostima), ocena 2	Umeren (Senzorne izmene), ocena 3	Značajan (Potencijalni uticaoaj) ocena 4	Katastrofalan (Uticaoaj na javno zdravlje stanovništva) ocena 5
Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 Mali	-	-	-	-

Kvantitativna procena rizika za utvrđivanje ukupnog rizika za nastanak karcinoma, uslovljen povećanom radioaktivnošću vode za piće za stanovništvo Južnobanatskog upravnog okruga nije određena, jer ukupna alfa i ukupna beta aktivnost nisu prelazile propisane vrednosti i nije bilo potrebe za određivanjem specifičnih radionuklida, čije su analize neophodne za kvantitativnu procenu rizika.

4.2.3. Sremski upravni okrug

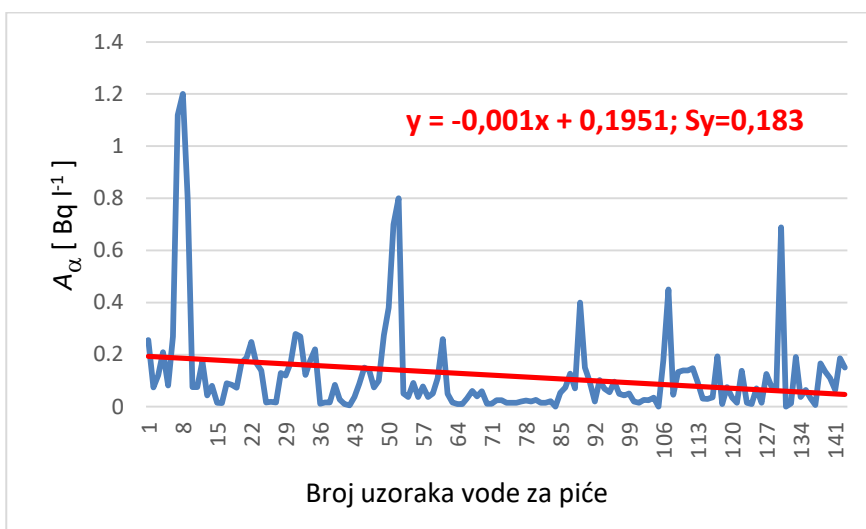
U periodu 2012–2018. godine, ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga kontrolisane su u 143 uzoraka vode za piće u skladu sa propisanom frekvencijom, ugovorenim ili individualnim zahtevima korisnika. Utvrđene vrednosti ukupne alfa aktivnosti prekoračile su propisanu vrednost u 11 (8%) kontrolisanih uzoraka vode za piće (u tri uzorka tokom 2013. godine, u dva uzorka tokom 2014. i u šest uzoraka tokom 2018. godine), tako da je u 11 uzoraka obavljeno određivanje specifičnih radionuklida. Ukupna alfa aktivnost u kontrolisanim uzorcima vode za piće bila je u rasponu od $<0,005 \text{ Bq l}^{-1}$ (granica detekcije) do $1,2 \text{ Bq l}^{-1}$ (Tabela 4.6), dok se ukupna beta aktivnost kretala u rasponu od $<0,03$ (granica detekcije) do $0,94 \text{ Bq l}^{-1}$.

Statističke analize pokazale su da je prosečna vrednost ukupne alfa aktivnosti u Sremskom upravnom okrugu bila u rasponu od $0,05 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2015. i 2017. do $0,22 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2013. godini, dok je prosečna vrednost ukupne beta aktivnosti određena za period 2014–2018. godine bila u rasponu od $0,09 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2016. i 2018. do $0,94 \text{ Bq l}^{-1}$ u 2014. godini (Tabela 4.6). Maksimalna vrednost ukupne alfa aktivnosti utvrđena je tokom 2013. ($1,2 \pm 0,5 \text{ Bq l}^{-1}$), dok je maksimalna vrednost ukupne beta aktivnosti utvrđena u 2014. godini ($0,94 \pm 0,06 \text{ Bq l}^{-1}$).

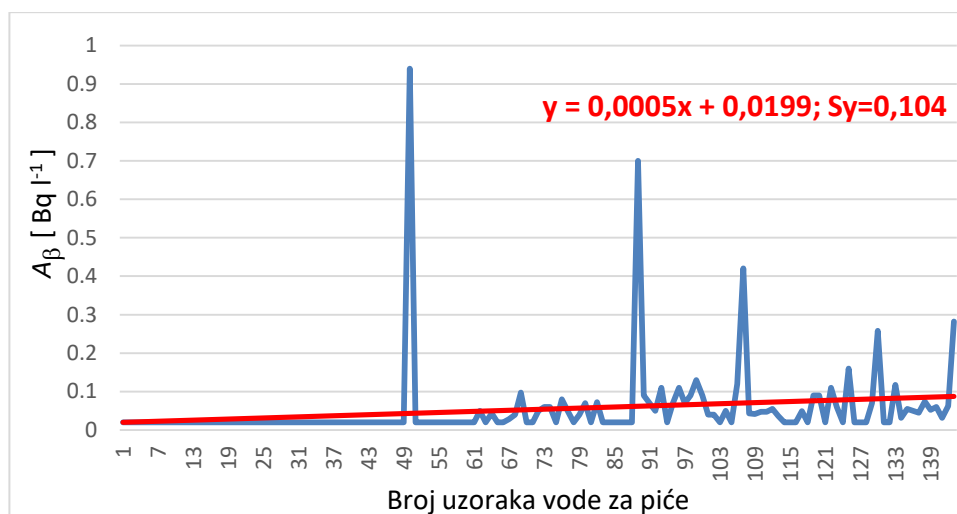
Tabela 4.6. Ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u kontrolisanim uzorcima vode za piće u Sremskom upravnom okrugu.

Godina	Aktivnost					
	Ukupna alfa aktivnost [Bq l ⁻¹]			Ukupna beta aktivnost [Bq l ⁻¹]		
	Statistički podaci			Statistički podaci		
	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum	Prosečna vrednost	Minimum	Maksimum
2012.	0,15 ± 0,09	0,07	0,26	-	<0,3	<0,3
2013.	0,22 ± 0,30	0,01	1,2	-	<0,3	<0,3
2014.	0,15 ± 0,19	0,01	0,80	0,94*	<0,3	0,94
2015.	0,05 ± 0,07	0,01	0,40	0,10±0,15	<0,03	0,70
2016.	0,09 ± 0,09	0,02	0,45	0,09±0,09	<0,03	0,42
2017.	0,05 ± 0,04	0,01	0,14	0,10±0,04	<0,06	0,16
2018.	0,13 ± 0,16	0,01	0,69	0,09±0,08	<0,03	0,28

Legenda: * u jednom uzorku vrednosti su iznad granica detekcije, standardna devijacija nije mogla biti izračunata.



Slika 4.5. Trend ukupne alfa aktivnosti [Bq l⁻¹] u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga u periodu 2012–2018.



Slika 4.6. Trend ukupne beta aktivnosti [Bq l⁻¹] u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga u periodu 2012–2018.

Trend ukupne alfa aktivnosti u Sremskog upravnom okrugu (Slika 4.5 i Slika 4.6) u periodu 2012–2018. godine je opadajući ($y = -0,0001x + 0,1951$), dok je trend ukupne beta aktivnosti u porastu ($y = 0,0005x + 0,0199$).

Od specifičnih radionuklida koncentracija ^{137}Cs je utvrđena samo u jednom kontrolisanom uzorku ($0,55 \text{ Bq l}^{-1}$), dok je u preostalim 10 bila ispod granice detekcije (Tabela 4.7). Koncentracija ^{226}Ra kretala se u rasponu od $<0,1 \text{ Bq l}^{-1}$ (granica detekcije) do $4,6 \text{ Bq l}^{-1}$. ^{226}Ra je bio ispod granica detekcije u tri uzorka vode za piće tokom 2013, dok je tokom 2014. prosečna koncentracija ^{226}Ra iznosila $0,047 \text{ Bq l}^{-1}$, a u 2018. $1,47 \text{ Bq l}^{-1}$. Koncentracija ^{232}Th je bila u rasponu od $<0,08 \text{ Bq l}^{-1}$ (granica detekcije) do $1,44 \text{ Bq l}^{-1}$ (Tabela 4.7), pri čemu ^{232}Th nije utvrđen u uzorcima vode tokom 2013, a prosečna koncentracija tokom 2014. iznosila je $0,063 \text{ Bq l}^{-1}$ i tokom 2018. $0,715 \text{ Bq l}^{-1}$ (Tabela 4.7).

Tabela 4.7. Specifični radionuklidi u vodi za piće u Sremskom upravnom okrugu.

Aktivnost	Statistički parametri	Godina		
		2013	2014	2018
^{137}Cs [Bq l^{-1}]	Prosečna vrednost	-	-	0,55*
	Minimum	$<0,1$	$<0,08$	$<0,21$
	Maksimum	$<0,1$	$<0,09$	0,55
^{226}Ra [Bq l^{-1}]	Prosečna vrednost	-	$0,047 \pm 0,04$	$1,47 \pm 1,6$
	Minimum	$<0,1$	0,017	0,27
	Maksimum	$<0,1$	0,078	4,6
^{232}Th [Bq l^{-1}]	Prosečna vrednost	-	$0,063 \pm 0,06$	$0,715 \pm 0,63$
	Minimum	$<0,08$	0,019	$<0,22$
	Maksimum	$<0,15$	0,108	1,44

Legenda: sve koncentracije su ispod granice detekcije, ne može se iskazati prosečna vrednost; *vrednost iznad granice detekcije samo u jednom uzorku, ne može se izračunati standardna devijacija.

Tabela 4.8. Indikativna doza (ID) radionuklida u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga.

Godina/Aktivnost	Izmerena aktivnost ^{137}Cs [Bq l^{-1}]	ID	Izmerena aktivnost ^{226}Ra [Bq l^{-1}]	ID	Izmerena aktivnost ^{232}Th [Bq l^{-1}]	ID
2013	$<0,1$	-	$0,29 \pm 0,08$	0,592	$<0,08$	-
	$<0,1$	-	$0,25 \pm 0,05$	0,510	$<0,14$	-
	$<0,12$	-	$0,23 \pm 0,06$	0,469	$<0,15$	-
SUMA ID 2013	1,571					
2014	$<0,08$	-	$0,078 \pm 0,02$	0,159	$0,019 \pm 0,019$	0,032
	$<0,09$	-	$0,017 \pm 0,01$	0,035	$0,108 \pm 0,027$	0,183
SUMA ID 2014	0,409					
2018	$<0,3$	-	$1,32 \pm 0,25$	2,694	$<0,22$	
	$<0,3$	-	$1,38 \pm 0,22$	2,816	$1,44 \pm 0,21$	2,441
	$0,55 \pm 0,08$	-	$0,45 \pm 0,09$	0,918	$0,20 \pm 0,08$	0,339
	$<0,23$	-	$4,6 \pm 0,3$	9,388	$1,04 \pm 0,15$	1,763
	$<0,21$	-	$0,27 \pm 0,06$	0,551	$0,18 \pm 0,04$	0,305
	$<0,3$	-	$0,8 \pm 0,3$	1,633	$<0,4$	-
SUMA ID 2018	22,897					

Indikativna doza za specifične radionuklide u vodi za piće određena je za 2013, 2014. i 2018. godinu, pri čemu su vrednosti indikativne doze specifičnih radionuklida bile veće od jedan u 2013. i 2018. godini (Tabela 4.8).

Procena rizika primenom semikvantitativne metode pokazala je da je rizik mali u 2012, 2015, 2016. i 2017, visok u 2013. i 2014, i veoma visok u 2018. godini. Visok rizik ukazuje na mogućnost oboljevanja osetljive populacije, dok veoma visok rizik ukazuje da radioaktivnost u vodi za piće može prouzrokovati promenu procenta mortaliteta ukupne populacije (Tabela 4.9).

Kvantitativna procena rizika za utvrđivanje ukupnog rizika od nastanka karcinoma uzrokovana povišenim koncentracijama radionuklida u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga određena je na osnovu rezultata koncentracije specifičnih radionuklida utvrđenih u 11 uzoraka vode za piće (tri u 2013, dva u 2014. i šest u 2018). Ukupan rizik nastanka karcinoma posle ingestije ^{137}Cs , ^{226}Ra i ^{232}Th vodom za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga u 2013. iznosio je $1,33 \cdot 10^{-12}$, u 2014. $1,12 \cdot 10^{-12}$ i u 2018. $4,98 \cdot 10^{-11}$ i bio je prihvatljiv za svaku godinu. Ukupan rizik za ceo analizirani period iznosio je $5,23 \cdot 10^{-11}$ i smatra se prihvatljivim. Može se zaključiti da prisustvo specifičnih radionuklida u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga ne predstavlja rizik za nastanak karcinoma u ovoj populaciji (Tabela 4.10).

Tabela 4.9. Semikvantitativna procena rizika radioaktivnosti vode za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga u periodu 2012–2018.

Godina	Verovatnoća/ Uticaj (sa ocenom)	Bez značaja (bez uticaja), ocena 1	Minimalan (Ne postoji usaglašenost sa propisanim vrednostima), ocena 2	Umeren (Senzorne izmene), ocena 3	Značajan (Potencijalni uticaj), ocena 4	Katastrofalan (Uticaj na javno zdravlje stanovništva), ocena 5
2012.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 Mali	-	-	-	-
2013.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	-	-	-	-	10 Visok
2014.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	-	-	-	-	10 Visok
2015.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 Mali	-	-	-	-
2016.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 Mali	-	-	-	-
2017.	Neočekivano (1/godišnje), ocena 2	2 Mali	-	-	-	-
2018.	Moguće verovatno (1/mesečno), ocena 3	-	-	-	-	15 Veoma visok

Tabela 4.10. Rizik za nastanak karcinoma uslovljen specifičnim radionuklidima u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga.

Radionuklid	Godina		
	2013.	2014.	2018.
¹³⁷ Cs	$7,88 \cdot 10^{-14}$	$7,00 \cdot 10^{-14}$	$4,81 \cdot 10^{-13}$
²²⁶ Ra	$8,92 \cdot 10^{-13}$	$7,73 \cdot 10^{-13}$	$4,56 \cdot 10^{-11}$
²³² Th	$3,64 \cdot 10^{-13}$	$2,81 \cdot 10^{-13}$	$3,74 \cdot 10^{-12}$
SUMA	$1,33 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-12}$	$4,98 \cdot 10^{-11}$
UKUPAN RIZIK	$5,23 \cdot 10^{-11}$		

4.2.4. Diskusija procenjenog rizika

Rezultati ukupne alfa aktivnosti u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog i Južnobanatskog upravnog okruga koji su u rasponu od $<5 \cdot 10^{-3} \text{ Bq l}^{-1}$ to $0,49 \text{ Bq l}^{-1}$ nisu prekoračivali propisane vrednosti u sedmogodišnjem periodu. Trend ukupne alfa aktivnosti je u opadanju u posmatranom period u oba okruga. Isti rezultati utvrđeni su i u istraživanjima sprovedenim 2016, 2017. i 2018. na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta Univerzitetu u Novom Sadu i Institutu za javno zdravlje Vojvodine (Bijelović et al., 2016; Todorović et al., 2017; Bijelović et al., 2018), koji su se odnosili na prikaz rezultata radioaktivnosti vode za piće na teritoriji AP Vojvodine. Slični rezultati su prikazani i u izveštajima o nivou izlaganja stanovništva jonizujućim zračenjima iz životne sredine u Republici Srbiji u godinama od 2010. do 2018, što je prikazano u publikaciji Direktorata za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, odnosno Agencije za zaštitu od jonizujućeg zračenja i nuklearnu sigurnost Srbije (Serbian Radiation and Nuclear Safety and Security Directorate, 2019).

Ukupna beta aktivnost u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog upravnog okruga uglavnom nije utvrđena (vrednosti su ispod granice detekcije u više od 65% kontrolisanih uzoraka, dok su u 35% uzoraka bile u rasponu od $<0,06 \text{ Bq l}^{-1}$ do $0,89 \text{ Bq l}^{-1}$). Utvrđen je opadajući trend u periodu 2012–2018. godine, kao što pokazuju i rezultati prethodnih istraživanja na teritoriji AP Vojvodine (Serbian Radiation and Nuclear Safety and Security Directorate, 2019; Bijelović et al., 2016; Todorović et al., 2017; Bijelović et al., 2018; Bijelović et al., 2019). Može se zaključiti da ukupna beta aktivnost u vodi za piće ne predstavlja javno zdravstveni problem za stanovništvo Južnobačkog upravnog okruga.

Ukupna beta aktivnost u vodi za piće poreklom iz Južnobanatskog upravnog okruga najčešće nije utvrđena (vrednosti su ispod granice detekcije u više od 85% kontrolisanih uzoraka vode za piće, dok se u preostalim 15% kreću u opsegu od $0,03 \text{ Bq l}^{-1}$ do $0,18 \text{ Bq l}^{-1}$). Trend ukupne beta aktivnosti u vodi za piće na teritoriji Južnobanatskog upravnog okruga pokazuje rast, ali pri tumačenju rezultata treba uzeti u obzir da su utvrđene vrednosti ukupne beta aktivnosti znatno manje u odnosu na propisane, kako to pokazuju i rezultati prethodnih istraživanja na teritoriji AP Vojvodine (Serbian Radiation and Nuclear Safety and Security Directorate, 2019; Bijelović et al., 2016; Todorović et al., 2017; Bijelović et al., 2018; Bijelović et al., 2019). Uzimajući u obzir navedeno, ukupna beta aktivnost u vodi za piće ne smatra se javno zdravstvenim problemom za stanovništvo Južnobanatskog upravnog okruga.

Kako u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog i Južnobanatskog upravnog okruga nije utvrđeno prekoračenje propisanih vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, koncentracija individualnih radionuklida nije određena, te time posledično nije mogla biti utvrđen ni indikativna

doza, niti ukupan rizik nastanka karcinoma uslovljenog pojedinačnim radionuklidima u vodi za piće. Jedino je bilo moguće okarakterisati rizik primenom semikvantitativne metode (WHO, 2017; EPA 2010), koja je pokazala da je rizik mali i da ne postoji potreba za kvantitativnom procenom rizika. Sve navedeno samo potvrđuje prethodne rezultate koji ukazuju da ukupna alfa i ukupna beta aktivnost u vodi za piće na teritoriji Južnobačkog i Južnobanatskog upravnog okruga ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi, odnosno ne tretiraju se kao javnozdravstveni problem u ovim okruzima.

Ukupna alfa aktivnost u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga prekoračila je propisanu vrednost u sedmogosišnjem periodu u naseljima Stara Pazova, Šimanovci, Šid i Ruma, u ukupno 8% kontrolisanih uzoraka, što je dalje uslovlilo određivanje individualnih radionuklida (^{137}Cs , ^{226}Ra , ^{232}Th) u kontrolisanim uzorcima vode za piće. Za razliku od ^{137}Cs čije prisustvo nije utvrđeno u kontrolisanim uzorcima vode za piće, ^{226}Ra i ^{232}Th jesu, što upućuje na zaključak da je izvor radionukleida u vodi za piće prirodan. Uzimajući u obzir činjenicu da je *ID* za radionuklide, određena prvenstveno za izmerenu aktivnost ^{226}Ra i ^{232}Th u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga tokom 2013. i 2018. godine, veći od 1, nameće se potreba daljeg istraživanja.

Prekoračenje propisanih vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti, kao i pojedinačnih radionuklida u vodi za piće u svetu predstavlja veći problem nego u AP Vojvodini ili Republici Srbiji. Problem uslovljen povećanom koncentracijom uranijuma u vodi za piće prepoznaje se u nekim delovima Brazila, u Provinciji Nova Škotska, u Kanadi i Švedskoj, u Jordanu opasnost predstavlja prirodni ^{226}Ra i ^{228}Ra , u Japanu je problem radioaktivnosti vode za piće vezan za sadržaj ^{131}I , ^{134}Cs i ^{137}Cs , uglavnom oslobođenih nakon razornih oštećenja nuklearne elektrane Fukushima Daiichi i nakon velikog zemljotresa u istočnom Japanu (WHO, 2018).

Semikvantitativna procena rizika pokazala je da izloženost stanovništva Sremskog upravnog okruga radionuklidima u vodi za piće tokom 2013. i 2014. godine predstavlja velik rizik koji može uticati na oboljevanje osetljive populacije (deca, trudnice, dojilje, stara i hronično obolela lica), dok izloženost stanovništva Sremskog upravnog okruga, posebno u naseljima Stara Pazova, Šimanovci, Šid i Ruma tokom 2018. godine predstavlja veoma visok rizik koji može uticati na procenat smrtnosti populacije. Utvrđen veoma visok rizik zasnovan je na činjenici da IARC (IARC, 2012) definiše ^{226}Ra i ^{232}Th , utvrđene u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga, kao dokazano kancerogene (grupa D). Kada se semikvantitativnom analizom utvrdi postojanje rizika, nameće se potreba daljeg ispitivanja primenom preciznije metode, odnosno sprovođenja kvantitativne procene rizika radi utvrđivanja ukupnog rizika za nastanak karcinoma uslovljenog maksimalnim koncentracijama utvrđenih opasnosti u životnoj sredini. Tako je za specifične radionuklide u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga urađena kvantitativna procena rizika radi utvrđivanja ukupnog rizika nastanka karcinoma, zasnovana na maksimalnim koncentracijama radionuklida ^{226}Ra and ^{232}Th unetih ingestijom iz vode za piće, čiji rezultat je pokazao da je ukupan rizik prihvatljiv, odnosno da utvrđene koncentracije radionuklida ^{226}Ra and ^{232}Th u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga ne doprinose umiranju stanovništva.

Prema podacima toksikološke mreže podataka (TOXNET, 2018), rizik nakon ingestije ^{232}Th , što se smatra najčešćim putem unosa torijuma, iznosi $9,1 \cdot 10^{-11}$, od čega se, kao i kod drugih radionuklida, oko 80% može povezati sa unosom iz vode za piće. Smatra se da je rizik nastao nakon ingestije mnogo manji u odnosu na inhalaciju. Rezultati sprovedenog istraživanja pokazuju da je rizik nakon ingestije ^{232}Th iz vode za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga u rasponu od $3,64 \cdot 10^{-13}$ do $3,74 \cdot 10^{-12}$ i manji je od utvrđenog nivoa toksikološke mreže podataka. Takođe, utvrđen ukupan rizik nastanka karcinoma uslovljen koncentracijom ^{226}Ra u vodi za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga, koji se kreće u rasponu od $8,92 \cdot 10^{-13}$ do $4,56 \cdot 10^{-11}$, znatno je ispod

utvrđenog ukupnog rizika za ^{226}Ra u Gilan Provinciji u Iranu, gde navedeni rizik iznosi $2,52 \cdot 10^{-2}$ (Abbasi et al., 2019).

Utvrdjivanje hroničnog indeksa opasnosti i rizika oboljevanja osetljive populacije Sremskog upravnog okruga usled izloženosti specifičnim radionuklidima, a bez nastanka karcinoma, nije bilo moguće, jer hronične referentne doze, neophodne za izračunavanje hroničnog indeksa opasnosti, nisu definisane za izolovane radionuklide (US CDC, 2019; EPA IRIS, 2019; US CDC, 2014).

Semikvantitativna procena rizika ukazuje na to da se izloženost stanovništva Sremskog upravnog okruga radionuklidima u vodi za piće može objasniti i na osnovu geoloških i hidrogeoloških osobina tog područja.

4.3. Geološke karakteristike Srema

Područje istraživanja pripada Panonskom basenu, ravničarskom područje Srbije, prosečne nadmorske visine od 70–100 m.n.v. Centralni deo Srema predstavlja Fruška gora, horst sa najvišim vrhom od 539 m. n.v. (Crveni čot). Fruška gora se prostire se na 80 km od zapada ka istoku i oko 15 km od severa ka jugu. Na Slici 4.7. vidi se da su geološke karakteristike planine Fruške gore složenije od područja oko nje. Tektonski pokreti i metamorfizam promenili su prvobitni položaj i svojstva stena, posebno u centralnom delu planine (Meszaros et al., 2004; Novičić et al., 2017). Centralni deo je čine najstarije stene, kao što su visoko metamorfisani serpentinit i peridotit, škriljci, filiti i peščari paleozoika (Pz). Sedimenti trijasa (T) su tanji i javljaju se na južnoj padini. Ovi sedimenti predstavljeni su konglomeratima, peščarom, alevrolitom, glincima i krečnjacima. Stene poput serpentinita, krečnjaka, zatim alevrolita, peščara i ofiolitnih stena su jurske starosti (J). Neke magmatske stijene (dijabaz, gabro) isprepletene su u trijaskim i jurskim sedimentima. Kredno-paleogeni (K-Pg) fliš je dominantan u istočnom delu sa dubinom od 1500 m (Petković et al., 1976; Čičulić-Trifunović, Rakić, 1977; Toljić et al., 2013).

Paleogen je prisutan na vrhu Fruške gore. Ove stene predstavljene su ofiolitskim zdrobljenim matriksom i blokovima i fragmentima mezozojskih krečnjaka.

Periferni deo terena sačinjen je od terciarnih stena. Miocenski (M) i pliocenski (Pl) sedimenti imaju šire prostiranje, posebno na severnom obronku Fruške gore sve do reke Dunav (Dolinaj et al., 2008). Ovi sedimenti su predstavljeni peščarom, glinom, škriljcima, konglomeratima, laporima i peskom. Orogeni procesi praćeni su vulkanskom aktivnošću (Čičulić-Trifunović, Rakić, 1977), tako da se na ovom području javljaju andeziti, daciti, kvarc-latiti, trahiti nastali vulkanskim izlivanjima između donjeg i srednjeg miocena.

Na području van Fruške gore preovlađuju kvartarni sedimenti (K). Ovi sedimenti su predstavljeni raznim vrstama šljunka, peska i lesa. Dubina kvartarnih sedimenata iznosi do 100 m na južnom delu i 150 m u severnom delu istraživanog područja.

Najstarije kvartarne stene su proluvijalno deluvijalni sedimenti, predstavljeni šljunkom, alevritima i glinom. Ovi sedimenti su povezani sa intenzivnim epirogenetskim kretanjem. Međutim, najviše dominiraju terasni sedimenti (srednji i gornji pleistocen, kvartar). Donji deo terase je predstavljen peskom i šljunkom, a gornji peskom, alevrolitima i peskom.

Les dominira u južnom delu Fruške gore (Marković et al., 2012), kao produkt eolskog nakupljanja sitne prašine. Les se javlja u obliku relativno tankog pokrivača (do 400 m) i pokriva površinski deo terena sve do aluvijalnih ravnica reka Dunava i Save.

Aluvijum je predstavljen facijama: korita, povodnja i starača. Facije korita su predstavljene šljunkom i peskom, facija povodnja je predstavljena alevritma i glinama i facija starača je predstavljene organogenim vrstama gline i alevrolitima i predstavlja napuštene meandre Dunava.

4.3.1. Hidrogeološke karakteristike Srema

Na području Vojvodine, izdvajaju se četiri hidrogeološka sistema (Aksin, Milosavljević, 1982). Prvi hidrogeološki sistem (HS I) je najrasprostranjeniji u posmatranom regionu, sa više vodonosnih oblasti. Ovaj sistem karakteriše dobra poroznost i permeabilnost, što omogućava dobre uslove za prihranjivanje podzemnih voda. HS I je najznačajniji za vodosnabdevanje stanovništva u Vojvodini. Ovaj sistem je rasprostranjen duž celog vojvođanskog regiona, osim na Fruškoj gori i u oblasti Vršačkih planina. Vodonosni sistem čine pesak i šljunak različite granulacije, kao i glina i laporci koji stvaraju nepropustljiv sloj. Dubina ovog sistema je od 300 do 500 m. Drugi hidrogeološki sistem (HS II) nalazi se ispod HS I, njegova dubina je oko 1500 m. U ovom sistemu voda obično ima veću količinu rastvorenih čvrstih materija i višu temperaturu. HS II predstavlja hidrauličnu barijeru između HS I i trećeg hidrogeološkog sistema (HS III). Četvrti hidrogeološki sistem (HS IV) nalazi se na dubini manjoj od 500 m.

Prvi hidrogeološki sistem odlikuje se dobrim hidrogeološkim svojstvima. Zbog značajne rasprostranjenosti i niske mineralizacije, najvažniji je za snabdevanje vodom na području Vojvodine. Kvarterni i pliocenski pesak i šljunak predstavljaju glavni akvifer, dok su gline izolatori. Prihranjivanje podzemne vode je od reka i padavina. Prvi hidrogeološki sistem je u hidrauličkom odnosu sa površinskim vodama u blizini Dunava, dok sa udaljavanjem od reke, prihranjivanje obezbeđuju padavine.

Aluvijum i rečne terase veoma su značajni za vodosnabdevanje, a većina uzoraka uzeta je iz ovih akvifera. Dubina peska i šljunka je između 10 i 60 m. Podina je od gline i peskovite gline pleistocena. Aluvijum Dunava je sa izuzetno dobrim hidrogeološkim svojstvima. Kapacitet bunara na području Novog Sada je u opsegu 10–30 l s⁻¹, dok je kapacitet reni bunara (Raney bunar) (izvorište podzemne vode u Novom Sadu) do 100 l s⁻¹.

Les ima vertikalnu poroznost i gornji deo je porozan za padavine. Kapacitet podzemne vode u lesu je ograničen, uglavnom za pojedinačno vodosnabdevanje.

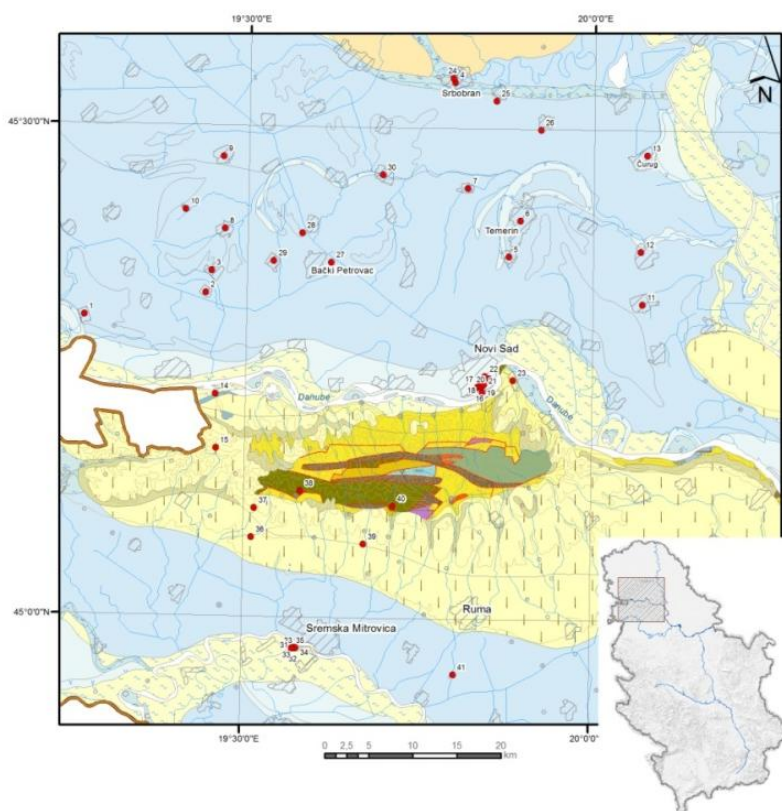
Na Fruškoj gori akvifer čine preneogene stene. Kristalasti škriljci, serpentiniti, klastične stene, fliš i magmatski proboji su relativno nepropusni, ili sa kapacitetima izvora oko 0,1 l s⁻¹ (škriljci), 0,2 l s⁻¹ (serpentinit) (Petrović i dr., 2010). Trijaski krečnjaci, na južnim padinama, predstavljaju važan karstni akvifer za termalne i mineralne vode (Vrdnik i Ljuba).

Prisustvo ²²⁸Ra, kao potomka ²³²Th, može se objasniti prisustvom ²³²Th u stenama. Torijum formira minerale poput monacita, torita i torianita. A sam ²³²Th je najzastupljeniji kao dodatni element u cirkonu, sfenu, epidotu, uranitu i apatitu u magmatskim stenama. ²³²Th obično prati granite i kisele magmatske stene (Reimann et al., 2014).

Uzorci voda sa visokim sadržajem ²²⁸Ra zahvataju se iz kore raspadanja paleozojskih škriljaca i pliocenskih sedimenata. Sadržaj ²²⁶Ra je visok u podzemnim vodama Sremske Mitrovice i na južnim padinama Fruške gore. Svi uzorci vode su zahvaćeni iz pliocenskih sedimenata, peska, alevrita i šljunka. Mineralni sastav peska, uglavnom kvarc i feldspat, nisu pogodni za obogaćivanje ²²⁶Ra u podzemnoj vodi (Zheng et al., 2015).

Primarni izvor izotopa radijuma u podzemnoj vodi je raspadanje stena koje sadrže radijum. Najveće koncentracije ²²⁶Ra javljaju se u škriljcima, vulkanskim i fosfatnim stenama praćenim granitima, glinenim stenama, peščarom, krečnjakom i drugim karbonatnim stenama (Todorović et

al., 2015a; Fesenko et al., 2014). Koncentracija ^{226}Ra u sedimentnim stenama iznosi 9,2-15 Bq kg⁻¹, dok je maksimalna vrednost u škriljcima 2220 Bq kg⁻¹ ili u fosfatnim stenama 1480 Bq kg⁻¹ (Fesenko et al., 2014).



Legenda:

— geološka granica	— rased	— hidrografija
— izohipse	— državna granica	▨ naselja

Litografske jedinice:

Q, šljunak, glina, pešćar i alevrolit	Q, terase 3-5 m	Q, facija starača
Q, terasa 7-12 (10-15 m)	Q, fluvijalni sedimenti: šljunak i pesak	Q, proluvijalno-deluvijalni sedimenti
Q, les	Q, facija povodnja	Q, eolsko-deluvijalni sedimenti
Q, facija korita	Pl, klasiti, peliti i karbonati	M, klasiti, peliti i karbonati
M, vulkanske stene	Pg, fiolitski matriks	K-Pg, fliš
J, krečnjaci	J, alevroliti sa uklopcima pešćara, krečnjaka i ofiolitskih stena	T, konglomerati, pešćari, alveroliti
Pz, škriljci, metapešćari, kvarciti, filiti	Pz, serpentiniti i serpentinisani peridotiti	

Slika 4.7. Geološka mapa Vojvodine (Todorović et al., 2020).

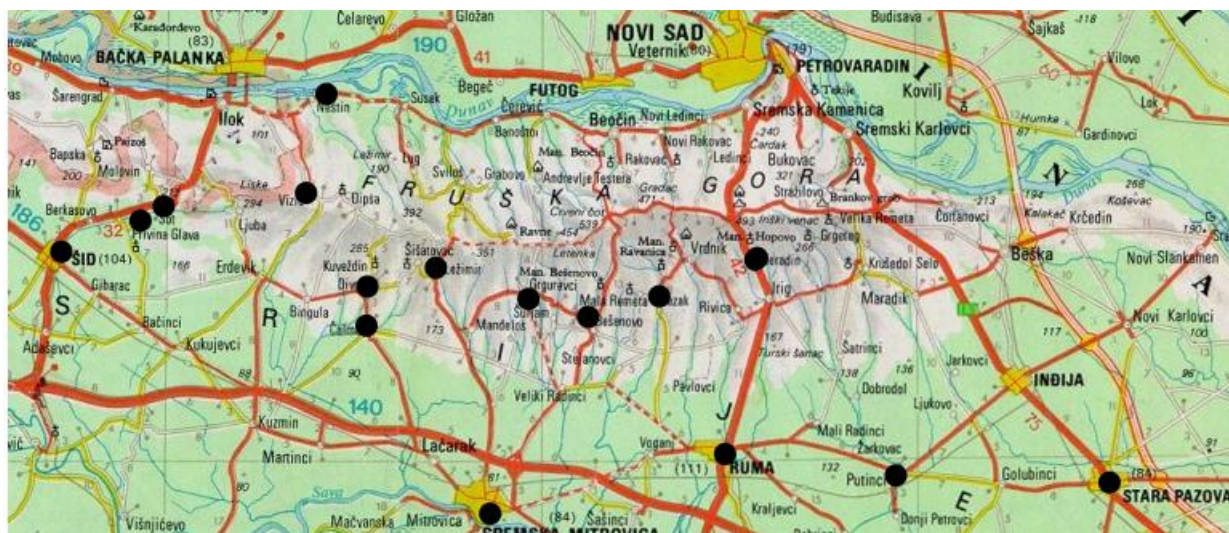
Šire područje Sremske Mitrovice ima brojne termalne bušotine sa temperaturom od 30°C i 80°C. To područje obuhvata oko 2000 km² i ima veliki geotermalni potencijal (Milivojević et al., 1992; Martinović, Milivojević, 2010).

Trijasnji krečnjak i dolomit, i termomemormorfni pešćar, kao i plagiograniti i ignimbriti nalaze se ispod kvartarnih i neogenih sedimenata. Intruziv planine Cer javlja se severozapadno od

Sremske Mitrovice, intrudovan kroz srednje devonske i rano permske metamorfne stene (Filipović et al., 1993). Takve geološke karakteristike šireg područja mogu biti izvor velike vrednosti ^{226}Ra u podzemnim vodama. Prisustvo radijuma ukazuje na prisustvo Fe i Mn oksida i hidroksida, koji se talože u smanjenoj zoni gde se podzemne vode bogate gvožđem povremeno mešaju sa kiseonikom, sveže infiltriranom kišom ili snegom (Gainon et al, 2007). Stoga je prisustvo radijuma u uzorcima podzemne vode iz Sremske Mitrovice posledica mešanja termalnih anoksičnih dubokih i hladnih kiseoničnih voda.

4.4. Rezultati merenja radioaktivnosti pijaćih voda Vojvodine

Rezultati merenja ukupne alfa, ukupne beta aktivnosti i gama spektrometrijskih merenja voda za 28 uzoraka vode sa teritorije Vojvodine, kao i izračunate vrednosti ukupne doze GD , rizika od kancera CR i procenat koliko prelaze životni rizik od kancera od 10^{-4} , prikazani su u Tabeli 4.11. Skoro svaki uzorak je uzet iz kvartarnih i pliocenskih sedimenata. Samo dva uzorka (uzorak broj 10 i 12, Tabela 4.11) uzeta su iz pukotinske izdani iz paleozojskih kristalastih škriljaca ili serpentinita na južnim padinama Fruške gore. Svi uzorci voda su uzorkovani prema preporukama standarda ISO 5667-11:2009 (ISO, 2009) iz dubokih bunara. Na Slici 4.8. prikazan je raspored lokacija sa kojih je voda uzorkovana.



Slika 4.8. Mapa sa obeleženim lokacijama uzorkovanja – crne tačke (Todorović et al., 2020).

Tabela 4.11. Rezultati radioaktivnosti voda za piće i procena doze i rizika (Todorović et al., 2020).

Br.	Lokacija	Ukupna alfa aktivnost [Bq l ⁻¹]	Ukupna beta aktivnost [Bq l ⁻¹]	²²⁶ Ra [Bq l ⁻¹]	²²⁸ Ra [Bq l ⁻¹]	GD (²²⁶ Ra+ ²²⁸ Ra) [mSv god ⁻¹]	CR (²²⁶ Ra+ ²²⁸ Ra)·10 ⁻⁶	CR/10 ⁻⁴ [%]
1.	Neštin	0,15±0,05	< MDC _β	0,33± 0,18	<MDC	0,07±0,04	1,7±0,9	1,7
2.	Vizić	0,153±0,029	< MDC _β	0,98± 0,18	<MDC	0,20±0,04	5,1±0,9	5,1
3.	Sr Mitrovica I	0,689±0,015	0,258±0,014	7,8± 0,3	0,38±0,20	1,79±0,16	46,4±0,4	46,4
4.	Sr Mitrovica II	0,174±0,027	< MDC _β	3,67± 0,17	0,31±0,09	0,91±0,08	23,7±2,2	2,3
5.	Sr Mitrovica III	0,127±0,018	< MDC _β	1,36±0,11	0,29±0,10	0,42±0,07	11,4±2,0	11,4
6.	Sr Mitrovica IV	0,15±0,04	< MDC _β	1,70±0,13	0,36±0,10	0,53±0,08	14,1±2,1	14,1
7.	Sr Mitrovica V	0,139±0,017	< MDC _β	1,33± 0,16	<MDC	0,27±0,03	7,0±0,8	7,0
8.	Čalma	0,126±0,018	< MDC _β	1,77± 0,14	<MDC	0,38±0,10	9,8±2,9	9,8
9.	Divoš	0,249±0,018	< MDC _β	1,79± 0,13	0,49± 0,10	0,61±0,08	16,5±2,1	16,5
10.	Ležimir	0,275±0,020	< MDC _β	1,58± 0,24	0,62±0,11	0,63±0,10	17,3±2,9	17,3
11.	Šuljam	0,256±0,034	< MDC _β	1,01± 0,17	0,87±0,12	0,64±0,10	1,80±0,26	1,8
12.	Beš Prnjavor	0,126±0,018	< MDC _β	1,21± 0,18	0,29±0,09	0,39±0,08	10,6±2,3	10,6
13.	Neradin	0,122±0,007	0,059±0,012	0,38±0,11	<MDC	0,078±0,022	2,0±0,6	2,0
14.	Putinci	0,131±0,007	0,154±0,012	2,21±0,20	0,82±0,21	0,86±0,15	23±4	24
15.	Prvina Glava	0,26±0,03	0,52±0,05	0,26±0,05	0,37±0,06	0,24±0,04	6,7±1,1	6,7
16.	Sot	0,113±0,017	0,18±0,05	0,28±0,08	0,34±0,07	0,23±0,05	6,4±1,4	6,4
17.	Šid I	0,26±0,03	0,52±0,05	0,26±0,05	0,37±0,06	0,24±0,04	6,8±1,1	6,8
18.	Šid II	0,133±0,017	0,18±0,05	0,28±0,08	0,34±0,07	0,23±0,05	6,4±1,4	6,4
19.	Stara Pazova I	1,20±0,05	< MDC _β	0,25±0,05	<MDC	0,051±0,010	1,31±0,26	1,3
20.	Stara Pazova II	1,12±0,04	< MDC _β	0,29±0,08	<MDC	0,059±0,016	1,5±0,4	1,5
21.	Šimanovci	0,800±0,025	< MDC _β	0,23±0,06	<MDC	0,047±0,012	1,2±0,3	1,2
22.	Jazak	0,689±0,015	0,258±0,014	1,11±0,17	0,40±0,11	0,43±0,014	1,2±0,4	1,2
23.	Ruma I	0,150±0,007	0,107±0,013	0,49±0,10	<MDC	0,100±0,020	2,6±0,5	2,6
24.	Ruma I	0,186±0,008	0,074±0,013	0,39±0,10	0,29±0,10	0,23±0,07	6,3±2,0	6,3
25.	Ruma III	0,120±0,007	0,062±0,013	0,26±0,06	0,36±0,06	0,23±0,04	6,6±1,2	6,6
26.	Ruma IV	0,191±0,008	0,117±0,013	1,32±0,25	<MDC	0,27±0,05	6,9±1,3	6,9
27.	Ruma V	0,100±0,005	0,065±0,013	0,29±0,08	<MDC	0,059±0,016	1,5±0,4	1,5

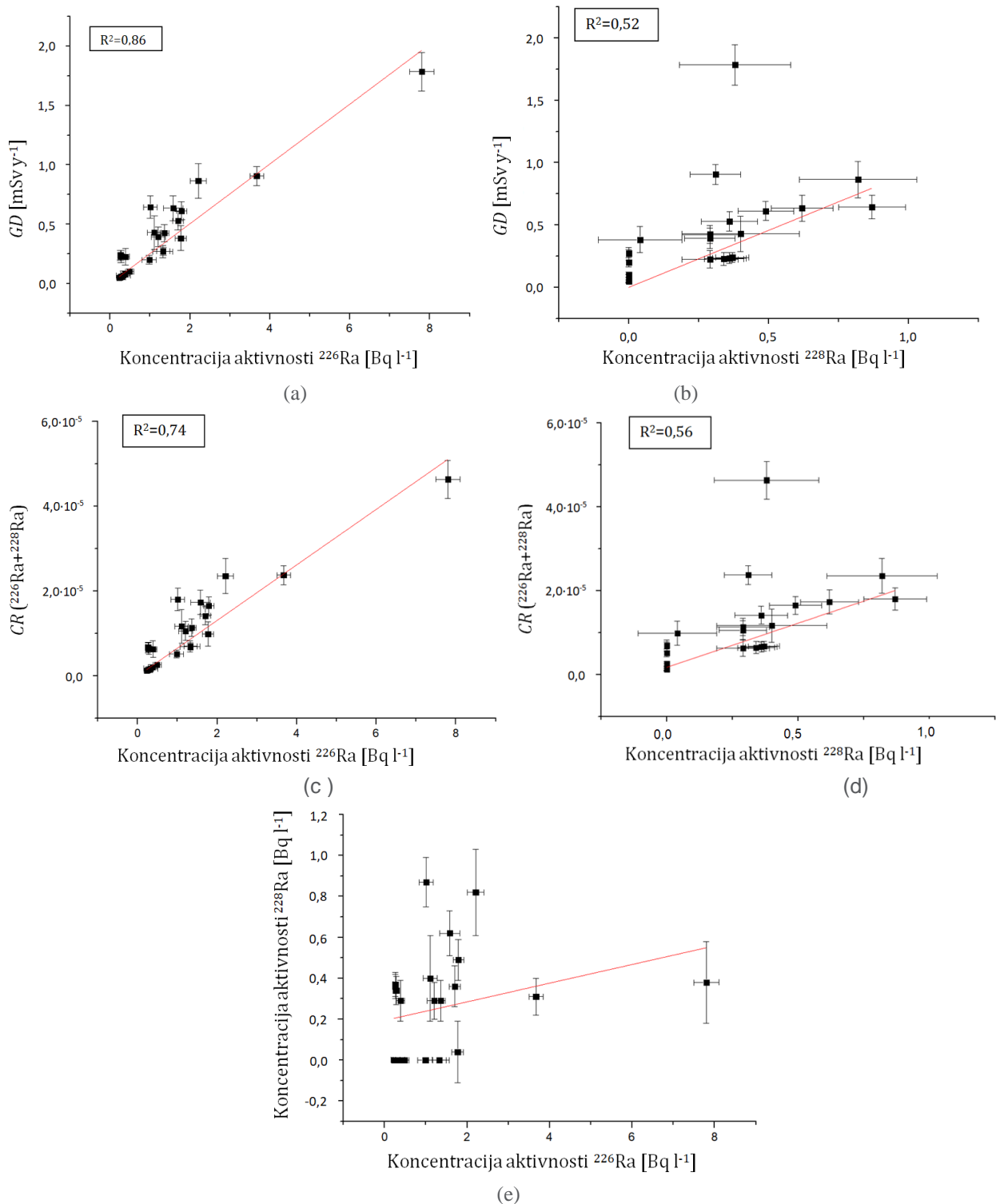
Minimalna, maksimalna i prosečna vrednost za ukupnu alfa i ukupnu beta aktivnost, kao i za koncentracije aktivnosti ^{226}Ra i ^{228}Ra prikazane su u Tabeli 4.12. zajedno sa ukupnom dozom GD i rizikom od kancera CR za sve ispitivane uzorke vode za piće sa teritorije Vojvodine.

Tabela 4.12. Rezultati 27 testiranih voda za piće.

	Ukupna alfa aktivnost [Bq l ⁻¹]	Ukupna beta aktivnost [Bq l ⁻¹]	^{226}Ra [Bq l ⁻¹]	^{228}Ra [Bq l ⁻¹]	GD ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$) [mSv god ⁻¹]	CR ($^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$) · 10 ⁻⁶
Opseg	0,1 - 1,2	< MDC _β - 0,52	0,23 - 7,8	<MDC - 0,87	0,051 - 1,79	1,2 - 46,4
Srednja vrednost ± st. devijacija	0,3±0,3	0,21±0,15	1,2±1,5	0,41±0,20	0,4±0,4	9,8±9,7

Korelacije između koncentracije aktivnosti ^{226}Ra i GD , ^{228}Ra i GD , ^{226}Ra i CR , ^{228}Ra i CR i ^{226}Ra i ^{228}Ra u ispitivanim uzorcima voda prikazani su na Slici 4.9. Pozitivna korelacija je dobijena za ^{226}Ra i GD , ^{228}Ra i GD , ^{226}Ra i CR , ^{228}Ra i CR , sa koeficijentom korelacije $R^2 = 0,86; 0,52; 0,74; 0,56$ respektivno (Slika 4.9 a), b), c), d)). Između ^{226}Ra i ^{228}Ra nije pronađena korelacija (Slika 4.9 e)).

Ukupna alfa aktivnost za sve prikazane uzorke prelazi preporučenu referentnu aktivnost od 0,1 Bq l⁻¹. Preporučeni radionuklidski parametri za vodu za piće za radioizotop ^{226}Ra su za monitoring 0,5 Bq l⁻¹, a interventni nivo je 5,0 Bq l⁻¹ (EC, 1998). Poređenjem dobijenih rezultata merenja za ^{226}Ra , prikazanih u Tabeli 4.11, može se zaključiti da je koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u 13 ispitivanih uzoraka iznad preporučene referentne vrednosti za monitoring vode za piće (2013/51/EURATOM), a jedan uzorak sa lokacije Sremska Mitrovica (uzorak broj 3 u Tabeli 4.11) prelazi preporučenu vrednost za interventni nivo (Official Gazette, 2013). U 16 uzoraka prikazanih u Tabeli 4.11, koncentracija aktivnosti ^{228}Ra je iznad 0,2 Bq l⁻¹, a to je izvedena koncentracija za radioaktivnost u vodi za piće (2013/51/EURATOM). U 20 ispitivanih uzoraka, ukupna doza GD od radionuklida koji su prisutni u vodi za piće prelazi vrednost od 0,1 mSv god⁻¹ (EC, 1998). Rezultati dobijeni kod procene rizika od kancera za vodu za piće koja se konzumira tokom celog prosečnog životnog veka (70 godina) na osnovu radijumovih izotopa (Tabela 4.11) su u okvirima preporuka US EPA (EPA, 1999) i može se zaključiti da spadaju u prihvatljivu incidencu karcinoma.



Slika 4.9. Korelacije između: (a) sadržaja ^{226}Ra i GD , (b) sadržaja ^{228}Ra i GD , (c) sadržaja ^{226}Ra i CR , (d) sadržaja ^{228}Ra i CR , (e) sadržaja ^{226}Ra i ^{228}Ra za uzorke vode sa područja Vojvodine.

4.5. Ispitivanje izotopskog sastava (^2H , ^3H , ^{18}O) podzemnih voda sa teritorije Vojvodine

Ako pretpostavimo da pod starošću podzemnih voda podrazumevamo vreme koje je potrebno vodi da pređe od mesta prihranjivanja do mesta isticanja, onda je određivanje „starosti“ podzemnih voda značajno iz nekoliko razloga: starost podzemnih voda može da se koristi kao

parametar za procenu obnovljivosti izvora a to je najbitnije kod planiranja resursa. Sa druge strane, mlađe podzemne vode redovno se prihranjuju i samim tim mogu u dužem vremenskom periodu opstati, u poređenju sa starim podzemnim vodama za koje postoji mogućnost da će taj podzemni tok vremenom presušiti. Starost podzemne vode takođe je u direktnoj korelaciji sa njenom osetljivošću na kontaminaciju. Izotopi vodonika (^3H , ^2H) i kiseonika (^{18}O) pokazali su se kao izuzetno korisni kao *tracer-i* podzemnih voda, a među njima je tricijum (^3H) najpogodniji za određivanje starosti podzemnih voda.

Postoji više različitih elemenata i izotopa koji se nalaze rastvoreni u vodi i samim tim su deo sistema podzemnih voda. Na osnovu njih mogu se dobiti informacije o vremenu kada se ta podzemna voda dopunila poslednji put, to se može utvrditi ili na osnovu poznatog perioda poluraspada, ili na osnovu vremena zadržavanja vode u određenom hidrološkom sistemu, ili ukoliko se koncentracija tog određenog izotopa menjala tokom određenog poznatog perioda vremena (Clark, Fritz, 1997; Cook, Herczeg, 2000). Datiranje voda u podzemnim sistemima zahteva posebno poznavanje tog sistema, njegove geološke strukture, prošlih ili sadašnjih hidrogeoloških uslova, kao i geohemije voda. Koncept "idealizovane starosti vode" označava vreme koje je proteklo od poslednje prihranjivanja hidrološkog sistema atmosferskom vodom do momenta uzorkovanja vode na određenoj lokaciji (Suckow, 2014).

Često se u literaturi nije pravila adekvatna razlika između fundamentalnih razlika koncepta starosti čvrstih materijala i starosti podzemnih voda koje su uslovljene mobilnim osobinama vode i mogućnošću mešanja voda različitog porekla. Sve eksperimentalne metode kojima se "datiraju" podzemne vode zapravo određuju starost *tracer-a* (radioizotopa koji je rastvoren u vodi i prati podzemnu vodu duž njenog toka), i samo pod pretpostavkom da se trejser i voda ponašaju identično, može se reći da starost trejsera odgovara starosti podzemne vode. Starost podzemne vode obično ukazuje na vreme koliko je voda zadržana pod zemljom u izolaciji od atmosfere i nije bila u kontaktu sa atmosferskim padavinama, pre nego što je zahvaćena iz bunara, sa izvora ili je istekla u potok, reku, jezero ili okean.

Ako se uzme da je starost vode vreme za koje se voda kreće od mesta prihranjivanja do mesta isticanja iz podzemnog sistema, onda svaki eksperimentalni pristup kojim se određuje starost podzemne vode koristi ili izotope koji su inkorporirani u molekule vode ili supstance koje se transportuju na sličan način kao i voda. U idealnom slučaju, obeleživač treba da bude sastavni element molekula vode i zato su izotopi vodonika (^3H , ^2H) i vodonika (^{18}O) odlični kandidati za procenu starosti porekla i starosti podzemnih voda, posebno radioizotop tricijum (^3H) zbog svog perioda poluraspada od 12,32 godine (Lucas, Unterweger, 2000). Tricijum se direktno inkorporira u molekul vode (H^3HO ili HTO) i predstavlja jedini radioizotop kojim se pouzdano datira podzemna voda (IAEA, 2013). Atmosferska testiranja termonuklearnog oružja u periodu od 1951. do 1976. godine generisala su značajan inventar tricijuma antropogenog porekla u gornjim slojevima atmosfere koji se nedavno počeo spuštati na koncentracije koje pripadaju pozadinskom zračenju. Zbog relativno kratkog perioda poluraspada, prirodni tricijum iz perioda pre nuklearnih bombi ne može se detektovati u podzemnim vodama koje su se dopunjavale pre 1950. godine. Zbog toga se vode koje ne sadrže tricijum, odnosno koje imaju izuzetno niske vrednosti niže od okolnog zračenja, smatraju „submodernim“, ili starijim od 60 godina. Ukoliko se u vodi izmeri izvesna koncentracija tricijuma to označava da je ta podzemna voda bar delimično ili u određenom periodu bila u kontaktu sa atmosferskim padavinama. Novijim prihranjivanjem se smatra period posle testiranja termonuklearnih bombi. Ipak, poznato je da ima različitih faktora koji mogu značajno uticati na koncentraciju tricijuma, pa se zato i hidrogeološke osobine podzemne vode moraju uzeti u obzir.

Mešanje podzemnih voda, posebno u zonama isticanja, značajno utiče na određivanje starosti podzemnih voda. Podzemne vode sa niskim koncentracijama aktivnosti tricijuma često predstavljaju pomešanu modernu i submodernu podzemnu vodu. Prema predloženoj klasifikaciji (Clark and Fritz, 1997) najčešća podela koja se može formirati za podzemne vode je: moderne vode ($A(^3\text{H}) > 5 \text{ TU}$), submoderne vode (nemaju značajnu koncentraciju aktivnosti tricijuma), i kategorija koja uključuje mešanje vode bez tricijuma iz perioda pre nuklearnih proba i mlađe vode koja sadrži tricijum (niska ali merljiva koncentracija aktivnosti tricijuma) (Rohden et al., 2010). U okviru grupe modernih voda, precizniji podaci mogu se dobiti upotrebom $^3\text{H}/^3\text{He}$ tehnike datiranja.

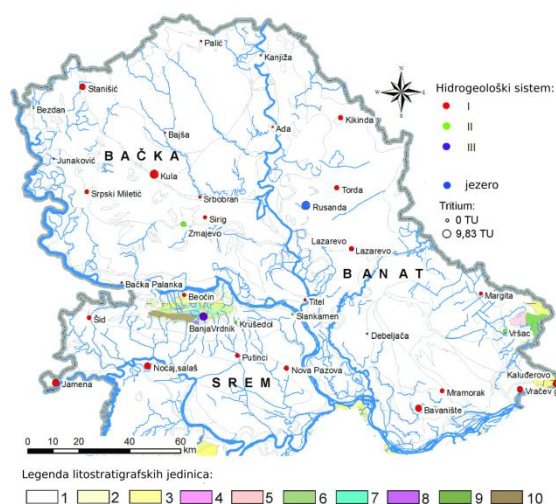
Za interpretaciju koncentracija aktivnosti tricijuma u podzemnim vodama, značajno je poznavanje i aktivnosti tricijuma u kišnici u današnje vreme. Maksimalna koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferi registrovana je 1963. godine, kada je u mesečnim atmosferskim padavinama aktivnost bila do 6000 TU. Maksimalna koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferskim padavinama u Srbiji u 2005. godini iznosila je oko 35 TU, sa prosečnom vrednošću od 8,35 TU na lokaciji Zeleno brdo (referentna meteorološka stanica) (Janković et al, 2012). Tokom poslednjih dvadesetak godina nije bilo značajnijih promena u srednjim vrednostima koncentracije aktivnosti tricijuma u padavinama ni u okolnim zemljama, na primer u Hrvatskoj u Zagrebu – lokacija Grič i u Sloveniji u Ljubljani – lokacija Reaktor. Srednje godišnje vrednosti su se kretale u opsegu 5 TU do 10 TU sa prosečnom vrednošću od 9 TU. Zabeležene su i sezonske varijacije, tako su se tokom zime vrednosti spuštale na nivo pre nuklearnih proba ($\leq 5 \text{ TU}$), a u letnjem periodu se mogla izmeriti i koncentracija aktivnosti od preko 20 TU (Vreča et al, 2006; 2008; 2014; Krajcar Bronić et al., 2006; Nikolov et al., 2018).

U ovom delu biće prikazani rezultati ispitivanja uzoraka podzemnih voda sa teritorije Vojvodine. Ideja ovog dela istraživanja je bila da se napravi gruba procena porekla analiziranih podzemnih voda i da se proceni okvirna starost ovih podzemnih voda na osnovu izotopskog sastava (^3H , ^2H i ^{16}O) analiziranih uzoraka. Analizirano je ukupno 34 uzoraka podzemnih voda iz različitih hidrogeoloških sistema, kao i jedan uzorak vode iz jezera, to je uzorak površinske vode koji je služio kao referentni jer se jezero snabdeva vodom direktno iz atmosferskih padavina.

4.5.1. Lokacije uzorkovanja

Lokacije sa kojih su uzimani uzorci vode birane su sa ciljem da se postigne relativno uniformna prostorna raspodela i da se obuhvate sva četiri hidrogeološka sistema. Lokacije sa kojih su uzeti uzorci prikazane su na mapi na Slici 4.10. Na slici je prikazano i kojem hidrogeološkom sistemu pripada svaka lokacija – različite boje tački, a veličina tačke označava izmerenu koncentraciju aktivnosti tricijuma u vodi. Svi uzorci vode su uzorkovani prema procedurama definisanim u standardnim metodama za uzorkovanje ISO 5667-3 i ISO 5667-11. Uzorci su uzimani iz kopanih bunara, iz bušotina i sa izvora, a uzet je i jedan uzorak vode iz jezera. Dubine kopanih bunara na području Vojvodine su obično manje od 20 m, osim u severnom delu Bačke gde su obično između 20 i 30 m.

Najveći broj uzoraka uzet je iz HS I, zato što je ovaj sistem najrasprostranjeniji. Prkaz karakteristika lokacija sa kojih su uzeti uzorci dat je u Tabeli 4.13.



Slika 4.10. Geološka karta Vojvodine sa obeleženim lokacijama uzorkovanja podzemnih voda (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018).

Tabela 4.13. Podaci o analiziranim uzorcima i litologija terena.

Br	Lokacija	HS	Litološki sastav	Objekt	Dubina [m]
1	Ada	I	Pesak i alevrolit	Kopani bunar	<20
2	Bačka Palanka	I	Pesak i alevrolit	Kopani bunar	<20
3	Bajša	I	Les i peskoviti alevrolit	Kopani bunar	<30
4	Bavanište	I	Pesak, šljunak, glina	Kopani bunar	6
5	Beočin	I	Laporci, glina i peščari	Kopani bunar	<20
6	Debeljača	I	Gline, alevroliti i peščari	Bušotina	74
7	Jamena	I	Alevrolit, glina, pesak	Kopani bunar	6,5
8	Kikinda	I	Pesak i alevrolit	Kopani bunar	<20
9	Kula	I	Fini, sitan pesak	Kopani bunar	<30
10	Lazarevo	I	Fini, sitan pesak, glina, alevrolit	Bušotina	40
11	Lazarevo	I	Alevroliti, fini, sitan pesak i glina	Bušotina	80
12	Margita	I	Jezerke i proluvijalne gline	Kopani bunar	<20
13	Mramorak	I	Pesak, peskoviti les	Izvor	
14	Noćaj, salaš	I	Šljunak, pesak	Kopani bunar	<20
15	Nova Pazova	I	Pesak i šljunak	Kopani bunar	20
16	Palić	I	Pesak i peščar	Kopani bunar	<30
17	Putinci	I	Les	Kopani bunar	<20
18	Sirig	I	Peskoviti alevroliti, alevrolitske gline	Kopani bunar	10-15
19	Srbobran	I	Fini, sitan pesak	Kopani bunar	<20
20	Srpski Miletić	I	Alevroliti, pesak	Kopani bunar	8
21	Stanišić	I	Peskovi, peskovite gline i alevroliti	Kopani bunar	8
22	Šid	I	Peskovito-glinoviti alevroliti	Kopani bunar	<20
23	Titel	I	Peskovito-glinoviti alevroliti	Kopani bunar	<20
24	Vračev Gaj	I	Alevroliti i pesak	Kopani bunar	<20
25	Vršac	I	Pesak	Kopani bunar	<20
26	Bezdan Spa	II	Fini sitan pesak	Bušotina	326,7
27	Kaluđerovo	II	Glina, lapor i pesak	Kopani bunar	<20
28	Kanjiža Spa	II	Pesak i peščar	Bušotina	1147
29	Krušedol	II	Les	Kopani bunar	<20
30	Slankamen Spa	II	Kontakt serpentinita, laporaca, peščara, peska...	Izvor	
31	Torda	II	Fini, sitni pesak	Kopani bunar	15
32	Zmajev	II	Fini, sitni pesak	Bušotina	650
33	Junaković Spa	III	Krečnjak, laporac, peščar, konglomerat	Bušotina	701
34	Vrdnik Spa	IV	Krečnjak	Bušotina	600
35	Jezero Rusanda	-	-	Jezero	-

Pojedini uzorci su uzeti iz bušotina sa termalnom ili mineralnom vodom. Termalna i mineralna voda najčešće se nalaze u HS II, III i IV. Detaljniji podaci o lokacijama uzorkovanja dati su u radu Nikolov et al., 2019.

4.5.2. Metode merenja

Za merenje koncentracije aktivnosti tricijuma u uzorcima podzemnih voda i uzorku površinske vode korišćena je metoda elektrolitičkog obogaćenja i tehnika tečne scintilacione spektrometrije na Quantulus 1220 spektrometru. Ova metoda pripreme uzoraka i merenja koncentracije aktivnosti tricijuma detaljno je opisana u Poglavlju 2.2 ove knjige, kao i u studijama (Todorović, Nikolov, Stojković, 2018; Stojković et al., 2018b; Nikolov et al., 2019). Elektrolitičko obogaćenje uzoraka rađeno je u Laboratoriji Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Stabilni izotopi $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ mereni su u Geološkom zavodu u Zagrebu na spektrometru Picarro L2130i; detaljan opis ove metode merenja u (Picarro, 2018; Nikolov et al., 2019). Rezultati su prikazani kao δ vrednosti koje se definišu kao odstupanja izotopskog odnosa $R(^2\text{H}/^1\text{H}$ ili $^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$ od izotopskog odnosa u standardu koji predstavlja srednju koncentraciju izotopa u globalno okeanskoj vodi (V-SMOW), izražava se u promilima [‰].

$$\delta_{\text{S/R}} = \frac{R_{\text{Uzorak}}}{R_{\text{Referentna}}} - 1 \quad (4.1)$$

Priraštaj deuterijuma d može se izračunati iz izmerenih vrednosti $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ prema formuli:

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O} \quad (4.2)$$

4.5.3. Dobijeni rezultati i diskusija

Izotopski sastav (koncentracija aktivnosti tricijuma, $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$) koji je izmeren u 35 uzoraka vode prikazan je tabelarno (4.14, 4.15 i 4.16). Uzorci su klasifikovani u tri grupe prema sadržaju tricijuma; korišćena je klasifikacija prema Motzeru (Motzer, 2007):

- <0,8 TU, vode su stare/submoderne (starije su od 1950. godine);
- 0,8–4 TU pokazuju da je došlo do mešanja moderne i stare/submoderne vode;
- 5–15 TU moderne vode (<5 do 10 godina);
- 15–30 TU u ovim vodama je primetan uticaj viših koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferi iz perioda nuklearnih proba i/ili nuklearnih akcidenata;
- >30 TU dopunjavanje podzemne vode bilo je u period 1960–1970. godine.

Među svim izmerenim uzorcima, maksimalna koncentracija aktivnosti tricijuma iznosila je 9,8 TU, a samo u četiri uzorka koncentracija aktivnosti bila je ispod granica detekcije tečnog scintilacionog spektrometra. Može se zaključiti da nije bilo uzoraka koji potiču od podzemnih voda iz d) ili e) kategorije.

U Tabeli 4.14 prikazane su *starije* vode (vode koje su starije od 60 godina), grupa a). U 3 uzorka od ukupno 9 koliko ih ima u ovoj tabeli (Banja Kanjiža, Slankamen i Debeljača) koncentracija aktivnosti tricijuma bila je 0,89 TU, 0,84 TU i 0,9 TU, što je nešto iznad preporučene Motzerove granice (0,8 TU). Međutim, sva tri uzorka potiču iz izvora visoke mineralizacije, a dva imaju i visoku temperaturu, što opravdava svrstavanje ovih uzoraka u starije vode (one provode više vremena između okolnih stena). Uzorak vode iz Debeljače uzet je iz iste geološke oblasti kao i uzorak iz Lazareva, iz dubokog bunara (80 m). Ova dva uzorka uzeta su sa istih dubina iz HS I, i

dobijeni su neočekivani, interesantni rezultati – prema sadržaju tricijuma oba uzorka pripadaju starijoj vodi. To dalje dovodi do zaključka da u ovoj geološkoj oblasti voda ostaje duži period.

Tabela 4.14. Izotopski sastav *starih/submodernih* voda.

Br.	Lokacija	A (TU)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	d (‰)
1	Ada	0,64 ± 0,09	-90,65	-12,42	8,71
3	Bajša	<0,5	-64,12	-9,18	9,34
6	Debeljača	0,9 ± 0,4	-87,72	-12,00	8,28
11	Lazarevo, 80 m	<0,5	-87,55	-12,06	8,92
16	Palić	0,72 ± 0,09	-67,54	-9,74	10,38
26	Bezdan	<0,5	-71,1	-9,06	1,38
28	Banja Kanjiža	0,89 ± 0,12	-71,65	-10,11	9,23
30	Banja Slankamen	0,84 ± 0,10	-79,19	-10,52	5,04
33	Banja Junaković	<0,5	-61,83	-8,25	4,17

U 7 uzoraka koji su prikazani u Tabeli 4.15, koncentracije aktivnosti ^3H su bile između 0,9 i 4,0 TU (nešto iznad 4,0 TU, ali ispod 5,0 TU kada se u obzir uzmu i merne nesigurnosti). Svi ovi uzorci su uzeti iz kopanih bunara, a dobijeni rezultati ukazuju na mešanje starijih voda iz dubljih horizonata sa mlađim, modernim vodama (atmosferskim padavinama).

Tabela 4.15. Izotopski sastav uzoraka koji pripadaju podzemnim vodama nastalim mešanjem starijih i modernih voda.

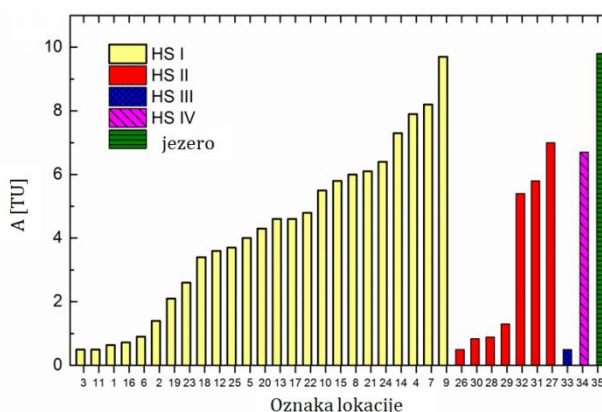
Br.	Lokacija	A (TU)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	d (‰)
2	Bačka Palanka	1,4 ± 0,2	-63,79	-8,92	7,57
5	Beočin	4,0 ± 0,8	-67,12	-9,62	9,82
12	Margita	3,6 ± 0,5	-76,81	-10,74	9,11
18	Sirig	3,4 ± 0,4	-71,12	-9,63	5,95
19	Srbobran	2,1 ± 0,5	-61,28	-8,76	8,80
23	Titel	2,6 ± 0,6	-66,96	-9,50	9,07
25	Vršac	3,7 ± 0,5	-60,79	-8,80	9,61
29	Krušedol	1,3 ± 0,4	-66,05	-8,97	5,71

Tabela 4.16. prikazuje podzemne vode koje pripadaju *modernim* vodama, zajedno sa uzorkom površinske vode iz jezera. Može se zaključiti da polovina podzemnih voda iz Vojvodine, uključenih u ovo istraživanje, pripadaju modernim vodama I imaju koncentracije aktivnosti između $4,3 \pm 0,6$ TU (lokacija 19) i $9,7 \pm 1,8$ TU (lokacija 18), što znači da su ove vode mlađe od 10 godina, prema navedenoj klasifikaciji. Jezero Rusanda (lokacija 35) takođe pripada grupi modernih voda jer se regularno snabdeva od atmosferskih padavina.

Tabela 4.16. Izotopski sastav modernih voda.

Br.	Lokacija	A (TU)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	d (‰)
4	Bavanište	7,9 ± 1,2	-52,87	-7,27	5,29
7	Jamena	8,2 ± 1,6	-69,54	-10,02	10,62
8	Kikinda	6,0 ± 0,8	-60,57	-8,48	7,27
9	Kula	9,7 ± 1,8	-59,41	-8,28	6,80
10	Lazarevo, 40 m	5,5 ± 1,0	-70,50	-10,04	9,82
13	Mramorak	4,6 ± 0,7	-67,37	-9,80	11,03
14	Noćaj, salaš	7,3 ± 1,4	-62,21	-9,12	10,72
15	Nova Pazova	5,8 ± 1,0	-62,85	-8,16	2,44
17	Putinci	4,6 ± 0,9	-61,22	-8,89	9,92
20	Srpski Miletić	4,3 ± 0,6	-65,12	-9,41	10,16
21	Stanišić	6,1 ± 0,8	-62,75	-9,16	10,53
22	Šid	4,8 ± 1,0	-73,21	-10,27	8,95
24	Vračev Gaj	6,4 ± 0,9	-56,63	-7,87	6,33
27	Kaluđerovo	7,0 ± 1,0	-62,30	-8,63	6,74
31	Torda	5,8 ± 1,0	-66,68	-9,24	7,27
32	Zmajev	5,4 ± 0,9	-79,60	-10,81	6,88
34	Banja Vrdnik	6,7 ± 1,2	-70,08	-9,95	9,53
35	Jezero Rusanda	9,8 ± 1,5	-8,70	1,33	-19,34

Sumarni prikaz koncentracija aktivnosti tricijuma dat je na Slici 4.11. Dobijeni rezultati pokazuju širok opseg koncentracija aktivnosti tricijuma, od ispod granica detekcije do oko 10 TU. Rezultati pokazuju i da nema nikakve pravilnosti u odnosu na hidrogeološki sistem kojem uzorci pripadaju.



Slika 4.11. Koncentracije aktivnosti tricijuma u izmerenim uzorcima raspoređeni prema hidrogeološkim sistemima.

Najviša izmerena koncentracija aktivnosti tricijuma u uzorcima podzemnih voda blizu je vrednosti koncentracija aktivnosti tricijuma u atmosferskim padavinama tokom poslednjih 20-ak godina. U HS I, izmerene koncentracije aktivnosti su u opsegu od <0,5 TU do 9,7 TU, sa prosečnom vrednošću 4,2 TU. U HS II izmerene vrednosti su bile u opsegu <0,5 TU do 7,0 TU, sa prosečnom vrednošću 3,1 TU. Iz preostala dva hidrogeološka sistema, HS III i HS IV, uzet je samo po jedan uzorak podzemne vode zbog nedostupnosti lokacija uzorkovanja pa nije bilo moguće uraditi detaljniju statističku analizu za ova dva sistema. Ipak, vrednosti izmerene u ova dva uzorka ukazuju na interesantne rezultate, koncentracija aktivnosti tricijuma u uzorku podzemne vode iz Banje Vrdnik (lokacija 34, HS IV) ukazuje na krečnjački horizont, dok se dublji sistemi intenzivno dopunjuju atmosferskim padavinama. Za razliku od termalnog izvora u Banji Junaković (lokacija

33, HS III) i uzoraka uzetih sa drugih termalnih izvora iz HS II (Bezdan – lokacija 26, Slankamen – lokacija 30, Kanjiža – lokacija 28).

U tabelama 4.14, 4.15 i 4.16 dati su i rezultati merenja stabilnih izotopa. Vrednosti za $\delta^{18}\text{O}$ bile su u opsegu $-7,27$ do $-12,42\text{‰}$ a za $\delta^2\text{H}$ u opsegu $-52,87$ do $-90,65\text{‰}$, bez ikakve korelacije sa hidrogeološkim sistemom kojem pripadaju, sa prosečnim vrednostima $-9,5\pm 1,2\text{‰}$ i $-68\pm 9\text{‰}$ respektivno. $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ vrednosti za jezero Rusanda su $1,33\text{‰}$ i $-8,7\text{‰}$ respektivno. Voda iz jezera je obogaćena teškim izotopima usled intenzivne evaporacije jezerske vode. Linija evaporacije koja povezuje tačke stabilnih izotopa u jezeru sa vrednostima stabilnih izotopa u ispitivanim uzorcima ima proračunat nagib od 5,3 što je najčešće dobijani nagib linije evaporacije za jezera (Gibson and Reid, 2010).

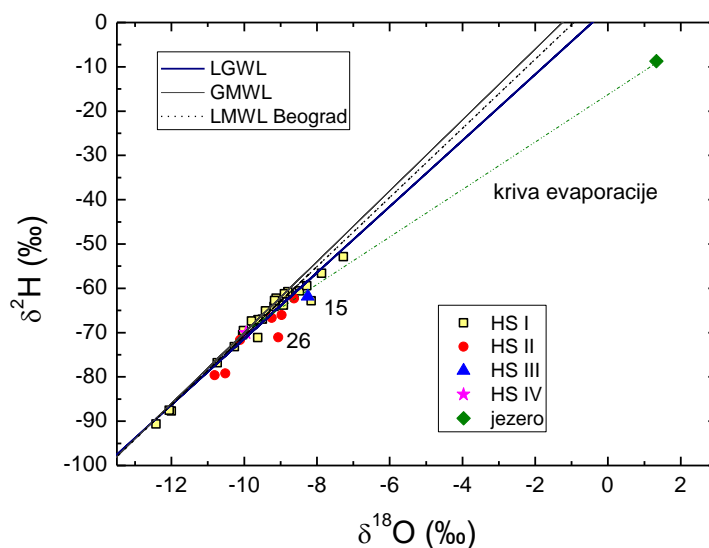
Vrednosti stabilnih izotopa $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ ispitivanih uzoraka podzemnih voda leže na liniji koja je blizu globalne meteorološke linije voda (GMWL), $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$ (što je prikazano na Slici 4.12). Ovaj rezultat potvrđuje da se analizirane podzemne vode dominantno snabdevaju iz atmosferskih padavina. Lokalna linija podzemnih voda (LGWL) koja pokazuje korelaciju između $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ za vode iz sva četiri hidrogeološka sistema, uporediva je sa lokalnom meteorološkom linijom voda (LMWL) za Beograd (Golobočanin et al, 2007), a to je najbliža meteorološka stanica za koju postoje podaci o stabilnim izotopima (Tabela 4.17). U Tabeli 4.17 prikazane su i vrednosti LMWL za Ljubljanu (Slovenija) i Zagreb (Hrvastka), obe stanice imaju dugogodišnje podatke o izotopskom sastavu kišnica (Vreča et al., 2006). Korelacija priraštaja deuterijuma i koncentracije aktivnosti tricijuma prikazana je na Slici 4.13.

Manja odstupanja izotopskog sastava analiziranih podzemnih voda u odnosu na relevantnu meteorološku liniju ukazuju na to da su te vode starije i da su se verovatno dopunjavale u različim klimatskim periodima (Mazor, 2003). Podaci za dva uzorka uzetih sa lokacija Bezdan (lokacija 26) i Nova Pazova (lokacija 15) nalaze se ispod LGWL i imaju nižu vrednost priraštaja deuterijuma u poređenju sa drugim analiziranim uzorcima iako bi prema rezultatima koncentracija aktivnosti tricijuma ove dve vode trebalo da budu različite starosti. Ova odstupanja mogu se objasniti mogućnošću da je došlo do evaporacije na nekom delu podzemnog toka. Za sve ostale analizirane uzorke vrednost za priraštaj deuterijuma je u opsegu $4,17$ – $11,03\text{‰}$ sa prosečnom vrednošću $8,3 \pm 1,9\text{‰}$, što je blizu vrednosti 10‰ , a to je tipična vrednost za atmosferske padavine poreklom sa Atlantika (Vreča et al., 2006; Gat, Dansgaard, 1972; Cruz-San et al., 1992; Rozanski et al., 1993), a blizu je i d vrednosti za Beograd $9.3 \pm 4.3 \text{‰}$ (Golobočanin et al., 2007).

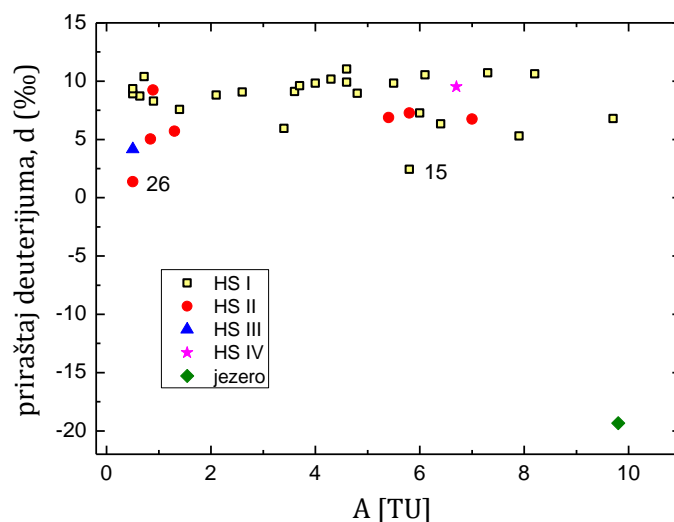
Tabela 4.17. Meteorološka linija voda za nekoliko lokacija na kojima se uzorkuju padavine i za sve analizirane uzorke vode sa teritorije Vojvodine, kao i odvojeno za HS I i HS II.

Jednačine meteoroloških linija voda date su u obliku: $\delta^2\text{H} = \text{nagib} \cdot \delta^{18}\text{O} + \text{presek}$

Oznaka	opis	nagib	presek	komentar - referenca
padavine				
GMWL	Globalna meteorološka linija voda	8	10	
LMWL-Bgd	Lokalna meteorološka linija voda – Beograd, Srbija	$7,8 \pm 0,2$	$7,3 \pm 1,6$	(Golobočanin et al., 2007)
LMWL-Z	Lokalna meteorološka linija voda – Zagreb, Hrvatska	$7,8 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,8$	(Vreča et al., 2006)
LMWL-L	Lokalna meteorološka linija voda – Ljubljana, Slovenija	$7,95 \pm 0,08$ $8,05 \pm 0,22$	$8,9 \pm 0,7$ $10,4 \pm 2,0$	1981-2006 (Vreča et al., 2008) 2007-2010 (Vreča et al., 2014)
Podzemne vode Vojvodine				Pearson-ov koeficijent r
LGWL	Lokalna linija podzemnih voda – sva 4 sistema	$7,46 \pm 0,45$	3 ± 4	0,947
LGWL-I	Lokalna linija podzemnih voda – HS I, n=25 uzoraka	$7,38 \pm 0,31$	$2,7 \pm 2,9$	0,980
LGWL-II	Lokalna linija podzemnih voda – HS II, n=7 uzoraka	$7,24 \pm 1,24$	$-1,3 \pm 12,0$	0,934



Slika 4.12. Korelacija između $\delta^2\text{H}$ i $\delta^{18}\text{O}$ u analiziranim uzorcima podzemnih voda i jezera, i u padavinama u Beogradu. GMWL - *Global meteoric water line* (Craig, 1961); LMWL – *Local Meteoric Water Line* za Beograd, Srbija (Golobočanin et al, 2007); LGWL – *Local groundwater Line* (svi uzorci osim jezera Rusanda), isprekidana linija (- - -) linija evaporacije za jezero Rusanda. Obeležena sui dva uzorka (lokacije 15 i 26) sa najnižom vrednošću priraštaja deuterijuma.



Slika 4.13. Korelacija između priraštaja deuterijuma d i koncentracije aktivnosti tricijuma A u podzemnim vodama sa teritorije Vojvodine.

ZAKLJUČAK

Razvoj pouzdanih nuklearnih analitičkih tehnika nesumnjivo predstavlja okosnicu poduhvata kvantifikacije radionuklida u životnoj sredini, kako bi se dobijeni rezultati analizirali u svrhu procene radiološkog rizika po zdravlje stanovništva. Tečni scintilacioni brojač Quantulus 1220 veoma je pogodan za merenje prirodnih nivoa radioaktivnosti, jer dizajn ovog instrumenta obezbeđuje ultra niske nivoe pozadinskog zračenja u generisanim alfa i beta spektrima. Imajući u vidu još i činjenicu da je, u okviru LSC tehnika za analizu radioaktivnosti, priprema uzoraka voda i najjednostavnija, veliki broj korišćenih metoda detekcije zasnovan je upravo na metodama tečne scintilacione spektroskopije.

Prvi korak u proceni radioške ispravnosti uzorka vode zasnovan je svakako na merenju ukupne alfa/beta aktivnosti, pri čemu je značajan pomak u brzini dobijanja rezultata postignut upravo razvojem direktne metode, koja je jedan od prvih rezultata projekta finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost AP Vojvodine. Kao rezultat istraživanja na istom projektu, razvijene su metode pripreme jednofaznih i dvofaznih uzoraka, kao i njihova optimizacija, evaluacija i interkomparacija radi merenja sadržaja ^{222}Rn i ^{226}Ra , a takođe su razvijene i dve *screening* tehnike kojima bi se mogao detektovati povišen prirodni sadržaj ^{14}C i ^{210}Pb u površinskim i podzemnim vodama, rezervoarima pijaćih voda. Sve razvijene metode karakteriše jednostavnost pripreme uzoraka i velika brzina u dobijanju finalnog rezultata – koncentracije aktivnosti u odnosu na većinu uobičajeno korišćenih metoda. Analiza sadržaja radionuklida u vodi radi utvrđivanja radiološkog rizika, kao finalni rezultat rada na pomenutom projektu, obuhvatila je takođe i rezultate LSC merenja ^3H i ^{90}Sr u uzorcima površinskih voda. Pored LSC tehnika, neophodnim su se pokazala i dodatna gama spektrometrijska merenja uzoraka voda na poluprovodničkom HPGe detektoru, kako bi se utvrdilo da li uzorak sadrži povišene koncentracije radionuklida gama emitera (prvenstveno ^{226}Ra , ^{228}Ra i njihove potomke, zatim ^{137}Cs i ^{232}Th).

Razvoj nekoliko novih LSC metoda, kao i značajna unapređenja i postupci validacije postojećih LSC i gama spektrometrijskih merenja, prikazani su detaljno u monografiji, sa ciljem da pruže uvid u procedure optimizacije i ispitivanje uticaja relevantnih parametara na detekcione

limite, preciznost i tačnost dobijenih koncentracija ukupne alfa/beta aktivnosti, a zatim i sadržaja ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^3H , ^{90}Sr , ^{14}C , ^{210}Pb , ^{228}Ra , ^{232}Th , ^{137}Cs . Primena svih prikazanih metoda obezbeđuje sveobuhvatnu i celovitu topološku studiju radioaktivnosti pijaćih voda, koja pruža pouzdanu i preciznu osnovu za ocenu radiološke bezbednosti pijaćih voda na određenoj teritoriji.

U okviru ove studije analiziran je velik broj uzoraka vode za piće sa teritorije Vojvodine merenjem ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti LSC metodom. Od svih analiziranih uzoraka u 28 je registrovana povišena alfa aktivnost (iznad preporučene referentne vrednosti od $0,1 \text{ Bq l}^{-1}$) pa su te vode podvrgnute dodatnim analizama kako LSC tehnikama za merenje pojedinačnih radionuklida tako i merenjima gama spektrometrijskom tehnikom kako bi se utvrdila koncentracija aktivnosti pojedinačnih radionuklida prisutnih u vodi. Skoro svi uzorci koji su zahtevali dodatne analize uzeti su iz kvartarnih i pliocenskih sedimenata. Samo dva uzorka (uzorak broj 10 i uzorak broj 12, Tabela 4.11) uzeta su iz paleozojskih kristalastih škriljaca i serpentinita na južnim padinama Fruške gore.

Analizom pojedinačnih radionuklida u uzorcima u kojim je bila povišena ukupna alfa aktivnost dobijeno je da je koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u 13 uzoraka bila iznad zakonski propisane granice za sadržaj ovog radionuklida u vodi za piće u našoj zemlji i u Evropskoj regulativi (Official Gazette, 2013; EC 2013). U 16 uzoraka vode koncentracija aktivnosti ^{228}Ra je bila viša od preporučene vrednosti. U 20 uzoraka utvrđena je ukupna doza GD od prisustva radionuklida iznad $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$. Prema važećim regulativama (WHO, 2018; EC, 1998) preporuka je da svaka voda za koju se proceni da može dovesti do izlaganja stanovništva koje je konzumira više od $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$ zahteva dodatne analize.

Za procenu zdravstvenog rizika, nominalni koeficijent verovatnoće koji je preporučen od strane ICRP za stohastičke efekte na zdravlje koji mogu biti uzrokovani pod dejstvom radijacije, a koji uključuju i fatalne karcinome i ozbiljne hereditarne efekte za celokupnu populaciju, je $7,3 \cdot 10^{-2} \text{ Sv}^{-1}$ (WHO, 2011). Prema ICRP, ako se ovaj koeficijent pomnoži sa preporučenom referentnom dozom od $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$ dobija se procenjena gornja granica životnog rizika od kancera od oko 10^{-4} , što je više od vrednosti koje su dobijene za vode za piće obuhvaćene ovom studijom (Tabela 4.12). Prema US EPA ukoliko je ova vrednost u okvirima od $1 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-6}$ onda je to prihvatljiv rizik od pojave kancera (EPA, 1999). Za analizirane uzorke za izotope radijuma dobijena je upravo vrednost u ovom opsegu pa se može zaključiti da je za ove vode prihvatljiv rizik od karcinoma (Tabela 4.12).

Sa druge strane, može se zaključiti da je važno vršiti dalja ispitivanja sadržaja radionuklida u vodama za piće sa teritorije Vojvodine, posebno u područjima u kojima je registrovana povišena koncentracija uslovljena najverovatnije samim geološkim sastavom tih područja. Preporuka je da se oformi monitoring program ispitivanja radionuklida u vodama za piće, posebno onim za koje je proračunata doza iznad dozvoljene zakonske vrednosti od $0,1 \text{ mSv god}^{-1}$, kako bi se konstantno proveravali sadržaj radioizotopa i potencijalni zdravstveni rizici.

U rezultate prikazane u ovoj monografiji uključeni su i rezultati analize 34 uzoraka podzemnih voda i 1 referentnog uzorka jezera Rusanda sa teritorije Vojvodine koji su dobijeni u okviru prethodno realizovanog jednogodišnjeg projekta takođe finansiranog od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost, AP Vojvodine. Cilj ovog istraživanja bio je da se proceni starost podzemnih voda i da se pronađe potencijalna korelacija između starosti podzemne vode i hidrogeološkog sistema kojem ona pripada. Sa hidrogeološke tačke gledišta, na području Vojvodine razlikuju se 4 hidrogeološka sistema. U svim uzorcima izmerena je koncentracija aktivnosti tricijuma (^3H) kao i sastav stabilnih izotopa ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$), a izračunat je i priraštaj deuterijuma (*deuterium excess*). Polovina analiziranih podzemnih voda sa teritorije Vojvodine mogu se posmatrati kao mlade vode, koje se snabdevaju dominantno iz

atmosferskih padavina. Ovo istraživanje pokazalo je da vode iz istog hidrogeološkog sistema mogu biti različite starosti, pa samim tim može se zaključiti da nema jasne veze između starosti podzemne vode i hidrogeološkog sistema kojem pripada. Zbog toga je neophodno raditi detaljna istraživanja izotopskog sastava podzemnih voda, uzimajući u obzir različite hidrogeološke i geološke parametre da bi se procenili opstanak i dostupnost ovih voda u dužem periodu u budućnosti.

Analizom rezultata utvrđene radioaktivnosti kontrolisanih uzoraka vode za piće na teritoriji Južnobačkog, Južnobanatskog i Sremskog upravnog okruga, može se zaključiti sledeće:

1. Radioaktivnost vode za piće ne predstavlja opasnost po zdravlje ljudi u Južnobačkom i Južnobanatskom upravnom okrugu;
2. Radioaktivnost vode za piće na teritoriji Sremskog upravnog okruga treba redovno pratiti i kontrolisati. Iako je kvantitativnom procenom utvrđeno da je ukupan rizik nastanka karcinoma uslovljen koncentracijama specifičnih radionuklida prihvatljiv, neophodno je nadzirati izvore vode za piće i u skladu sa dobijenim rezultatima, sprovoditi odgovarajuće mere;
3. Semikvantitativna analiza rizika korisna je alatka za brzu karakterizaciju rizika i ukazivanje na potrebe dalje kvantitativne procene rizika;
4. Stvaranje jedinstvene baze podataka o radioaktivnosti vode za piće, bez obzira na izvor, preporučljivo je u cilju svrsishodnije analize rizika vodosnabdevanja stanovništva;
5. Identifikacija mogućih izvora radionuklida i sprovođenje kontrolnih i preventivnih mera u cilju unapređenja uslova životne sredine i zdravlja ljudi;
6. Podzemne vode su dominantan izvor vode za piće na teritoriji Vojvodine pa je neophodno i analizirati što je moguće više izvora podzemnih voda kako bi se utvrdila njihova starost a samim tim i obnovljivost, što direktno ukazuje na dostupnost vode za piće u budućnosti;
7. Da bi se sve pomenute analize mogle raditi, neophodno je imati pouzdane, validovane, precizne i tačne metode merenja razvijene za što je moguće više različitih radioizotopa od značaja. Samo pouzdani rezultati merenja predstavljaju dobru osnovu za procenu radiološke bezbednosti pijaćih voda na određenoj teritoriji.

LITERATURA

- 2013/51/EURATOM. Council Directive of 22 October 2013 laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption. L 296, ISSN 1977-0677, Vol. 56, 7 November 2013.
- Abbasi A., Mirekhtary F. (2019) Lifetime risk assessment of Radium-226 in drinking water samples. *Int. J. Radiat. Res* 17(1): 163-169, <http://doi:10.18869/acadpub.ijrr.17.1.163>.
- Aleissa K.A., Alghamdi A.S., Almasoud F.I., Islam Md S. (2013) Measurement of radon levels in groundwater supplies of Riyadh with liquid scintillation counter and the associated radiation dose, *Radiat. Prot. Dosim.* 154(1): 95–103, <https://doi.org/10.1093/rpd/ncs140>.
- Al-Masri M.S., Hamwi A., Mikhlallaty H. (1997) Radiochemical determination of lead-210 in environmental water samples using Cerenkov counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219(1): 73-75, <https://doi.org/10.1007/BF02040268>.
- Aksin V, Milosavljević S. (1982) Geothermal research of SAP Vojvodina—research and use. Novi Sad, Serbia.
- Arinc A., Johansson L.C., Gilligan Chris R.D., Pearce A. (2011) Standardization of ²¹⁰Pb by Čerenkov counting, *Appl. Radiat. Isotopes.* 69(5): 768–772, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.01.007>.

- ASTM International D 4107–08 (2006) Standard Test Method for Tritium in Drinking Water, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
- ASTM International D 7283–06 (January 2007) Standard Test Method for Alpha– And Beta– Activity in Water by Liquid Scintillation Counting, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
- Barešić J., Horvatinčić N., Krajcar Bronić I., Obelić B. (2010) Comparison of two techniques for low–level tritium measurement – gas proportional and liquid scintillation counting, Proceedings of 3rd European IRPA Congress, Helsinki, Finland; 01/2010.
- Bartram J., Corrales L., Davison A., Deere D., Drury D., Gordon B., et al. (2009) Water safety plan manual: step-by-step risk management for drinking-water suppliers. Geneva (Switzerland): WHO, 108p. ISBN 978 92 4 156263 8.
- Bean J.A., Isacson P., Hausler W.J.Jr., Kohler J. (1982) Drinking water and cancer incidence in Iowa. I. Trends and incidence by source of drinking water and size of municipality, *Am. J. Epidemiol.* 116(6): 912–923, <http://doi:10.1093/oxfordjournals.aje.a113493>.
- Benedik L., Jeran Z. (2012) Radiological of natural and mineral drinking waters in Slovenia, *Radiat. Prot. Dosim.* 151(2): 306–313, <http://dx.doi.org/10.1093/rpd/ncs009>.
- Benedik Lj., Vrečak P. (2001) Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in environmental samples, *Acta. Chim. Slov.* 48(2): 199-213, <http://acta-arhiv.chem-soc.si/48/48-2-199.pdf>.
- Benford D. (2011) “Principles of risk assessment of food and drinking water-related to human health,” International Life Sciences Institute, 2011, ILSI Europe Concise Monograph Series (monograph on the Internet).
- Bhade S.P.D., Reddy P.J., Narayanan A., Narayan K.K., Babu D.A.R., Sharma D.N. (2010) Standardization of calibration procedures for quantification of gross alpha and gross beta activities using liquid scintillation counter, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284: 367–375, <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0522-8>.
- Bijelovic S., Dragić N., Živadinović E., Nikolov J., Todorović N. (2016) Gross alpha and beta particle activities in public wells in the territory of the AP Vojvodina. In: Book of Abstracts, Fourth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research. Niš, Serbia, 23-27 May 2016.
- Bijelović S., Dragić N., Jevtić M., Živadinović E., Todorović N., Nikolov J. (2018) Five-year trend of gross alpha/beta activity in drinking water from the Vojvodina region. In: Book of Abstracts, 51st Days of Preventive Medicine. Nis, Serbia, 26-29 September 2018.
- Bijelović S., Dragić N., Živadinović E., Likić T., Todorović N., Nikolov J. (2019) Is there a health risk by radionuclides in drinking water from the district in Vojvodina? In: Book of Abstracts, Seventh International Conference on Radiation in Various Field of Research. Herceg Novi, Montenegro, 10-14 June 2019.
- Buzinny M., Panasjuk N., Tsygankov N. (2006) LSC–based approach for water analyses around the Chernobyl NPP, in: Chalupnik S., Schönhofer F., Noakes J (Eds.), LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, pp.297–303.
- Clark I., Fritz P. (1997) Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis Publ., Boca Raton, 328.
- Collman G.W., Loomis D.P., Sandler D.P. (1991) Childhood cancer mortality and radon concentration in drinking water in North Carolina, *Br. J. Cancer.* 63(4):626–629, <http://doi:10.1038/bjc.1991.143>.
- Cook P.G., Herczeg A.L. (2000) Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, book Springer US, ISBN 978-0-7923-7707-8.
- Cook N.J., Ehrig K.J., Rollog M., Ciobanu C.L., Lane D.J., Schmandt D.S., Owen N.D., Hamilton T., Grano S.R. (2018) ^{210}Pb and ^{210}Po in Geological and Related Anthropogenic Materials: Implications for Their Mineralogical Distribution in Base Metal Ores. *Mineral-Basel.* 8(5): 211, <https://doi.org/10.3390/min8050211>.

- Cruz-San J., Araguas L., Rozanski K., Benavente J., Cardenal J., Hidalgo M.C., Garcia-Lopez S., Martinez-Garrido J.C., Moral F., Olias M. (1992) Sources of precipitation over South-Eastern Spain and groundwater recharge – an isotopic study, *Tellus* 44B, 226–236. <https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.1992.t01-2-00005.x>.
- Čičulić-Trifunović M, Rakić M (1977) Explanatory booklet of the Basic geological map 1:100.000 of the SFR Yugoslavia, sheet Novi Sad. Savezni Geološki zavod, Belgrade (in Serbian) pp 54.
- DeVol T.A., Theisen C.D., DiPrete D.P. (2007) Effect of quench on alpha/beta pulse shape discrimination of liquid scintillation cocktails, *Operational Radiation Safety, Health Phys.* 92(5): S105–S111, <https://doi.org/10.1097/01.HP.0000256287.37767.5c>.
- Dolinaj D., Ristanović B., Pavić D., Stojanović V., Pašić M. (2008) Hydro-geological problems of Vranjaš accumulation (Vojvodina, Serbia). *Geographica Pannonica* 12(2):69-76. <https://doi.org/10.5937/GeoPan0802069D>.
- EC, 1998, European Commission, 1998. Council Directive 98/83/EEC on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal*, L330, 41, 32.
- EC, 2000, European Commission, 2000. Council Directive 2000/60/EC establishing a framework for the Community action in the field of water policy. *Official Journal*, L 327.
- EPA, 1988, United States Environment Protection Agency. “Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I, Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final,” “Annotated version of the Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS) Part A. US EPA, 1988. EPA/540/1-89/002,” Office of Emergency and Remedial Response, US EPA, 2010. Available from: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/rags_a.pdf.
- EPA Method, 913.0. (1991) Determination of radon in drinking water by liquid scintillation counting. Radioanalysis Branch, Nuclear Radiation Assessment Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency Las Vegas Nevada 89119.
- EPA, 1999. Environmental Protection Agency, Final draft for the drinking water criteria document on radium. Washington, DC, Tr-1241-85
- EPA, 2000. Multi-Agency Radiation Survey and Site Investigation Manual (MARSSIM) Revision 1 - Sampling and Preparation for Laboratory Measurements (Chapter 7). Environmental Protection Agency (EPA), August 2000.
- EPA, 2014, United States Environment Protection Agency. Memorandum on Distribution of the Radiation Risk Assessment At CERCLA Sites: Q&A, Office of Solid Waste and Emergency Response, US EPA, 2014. OSWER 9285.6-20.
- EPA, 2018, United States Environment Protection Agency. “2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories,” Office of Water U.S. EPA, March 2018. EPA 822-F-18-001. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>.
- EPA IRIS, 2019. United States Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Assessment. Integrated Risk Information System (IRIS). Chemical Assessment Summary. Radium 226, 228. CASRN 7440-14-4. https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0295_summary.pdf.
- Eriksen D., Martini V., Hartvig S.K. (2002) Assessment of tritium detection limits at Institute for Energy Technology (IEF) with Quantulus low-level liquid scintillation spectrometer, In: Mobius S., Noakes J., Schonhofer F. (Eds.), LSC 2001, *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*. Arizona, 2002, pp. 203–211.
- Feng X.G., He Q.G., Wang J.C., Chen J. (2012) The long-term stability on basic performances of a diisopropylnaphthalene-based liquid scintillation cocktail, *Appl. Radiat. Isotopes*. 70 (8): 1536–1540, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.05.012>.
- Feng X.G., He Q.G., Wang J.C., Chen J. (2013) Simultaneous determination of ¹⁵²Eu and ²⁴¹Am in liquid solution by liquid scintillation counting, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295: 1495–1503, <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1935-3>.

- Fesenko S., Carvalho Martin P., Moore W.S., Yankovich T. (2014) Chapter 3. Radium in the Environment. In: *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition*, technical reports series no 476, IAEA, Vienna, pp 33-1052.
- Fewtrell L., Bartram J. (2001) "Guidelines, Standards and Health. Assessment of Risk and Risk Management for Water-related Infectious Diseases," World Health Organization and IWA Publishing, 2001. ISBN WHO 92 4 154533 X; ISBN IWA 1 900222 28 0.
- Filipović I., Sikošek B., Jovanović D. (1993) Paleozoic Complexes of Northwestern Serbia Formation Conodonts. *Annales Géologiques de la Péninsule Balkanique*, Belgrade 57: 71–83. <https://doi.org/10.2298/GABP1576011R>.
- Fons J., Zapata–García D., Tent J., Llauradó M. (2013) Simultaneous determination of gross alpha, gross beta and ^{226}Ra in natural water by liquid scintillation counting, *J. Environ. Radioactiv.* 125: 56–60, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.01.017>.
- Fons-Castells J., Oliva J., Tent-Petrus J., Llauradó M. (2017) Simultaneous determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra and ^{210}Pb in drinking water using 3M Empore™ RAD disk by LSC-PLS, *Appl. Radiat. Isotopes*. 124, 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.03.016>.
- Fordham C.L., (2018) "Human Health and Ecological Risk Assessment," Terra Technologies Environmental Services, 2018. Available from: <https://thejamesriver.org/wp-content/uploads/2018/11/Human-Health-and-Ecological-Risk-Assessment-Chesterfield-Power-Station-Ash-Ponds.pdf>.
- Gainon F., Goldscheider N., Surbeck H. (2007) Conceptual model for the origin of high radon levels in spring waters - the example of the St. Placidus spring, Grisons, Swiss Alps. *Swiss. J. Geosci.* 100:251–262. <https://doi.org/10.1007/s00015-007-1220-6>.
- Galan Lopez M., Martin Sanchez A., Gomez Escobar V. (2004) Application of ultra–low level liquid scintillation to the determination of ^{222}Rn in groundwater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261(3): 631–636, <https://doi.org/10.1023/B:JRNC.0000037106.78880.d0>.
- Garba N.N., Rabi'u N., Dewu B.B.M. (2012) Preliminary Studies on ^{222}Rn Concentration in Ground Water from Zaria, Nigeria, *J. Phys. Ther. Sci.* 23(1): 57–64, EID: 2-s2.0-84872781304.
- Gat J.R., Dansgaard W. (1972) Stable isotope survey of the freshwater occurrences in Israel and the Jordan Rift Valley, *Journal of Hydrology* 16, 177–211, [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(72\)90052-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(72)90052-2).
- Golobočanin D., Ogrinc N., Bondžić A., Miljević N. (2007) Isotopic characteristics of meteoric waters in the Belgrade region, *Isotop. Environ. Health. Stud.* 43:355–367. <https://doi.org/10.1080/10256010701702929>.
- Gomez Escobar V., Vera Tome F., Lozano J.C., Martin Sanchez A. (1996) Determination of ^{222}Rn and ^{226}Ra in aqueous samples using a low–level liquid scintillation counter, *Appl. Radiat. Isotopes*. 47(9–10): 861–867, [https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(96\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(96)00076-0).
- Grahek Ž., Breznik B., Stojković I., Coha I., Nikolov J., Todorović N. (2016) Measurement of tritium in the Sava and Danube Rivers, *J. Environ. Radioactiv.* 162-163: 56-67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2016.05.014>.
- Grau Carles A., Maloda A. (1995) Radionuclide standarization by Cherenkov counting, *Appl. Radiat. Isotopes*. 46 (8): 799–803, [https://doi.org/10.1016/0969-8043\(95\)00019-A](https://doi.org/10.1016/0969-8043(95)00019-A).
- Groska J., Molnar Z., Bokori E., Vajda N. (2012) Simultaneous determination of ^{89}Sr and ^{90}Sr : comparison of methods and calculation techniques, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291: 707–715, <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1418-y>.
- Hess C.T., Weiffenbach C.V., Norton S.A. (1983) Environmental radon and cancer correlations in Maine, *Health Phys.* 45(2):339–348, <http://doi:10.1097/00004032-198308000-00006>.
- Horvatinčić N., Barešić J., Krajcar Bronić I., Obelić B. (2004) Measurement of low ^{14}C activities in liquid scintillation counter in the Zagreb Radiocarbon Laboratory. *Radiocarbon*. 46(1): 105–116. <http://doi.org/10.1017/S0033822200039412>.

- Horvatinčić N., Sironić A., Barešić J., Krajcar Bronić I., Nikolov J., Todorović N., Hansman J., Krmar, M. (2014) Isotope analyses of the lake sediments in the Plitvice Lakes, Croatia. *Cent. Eur. J. Phys.* 1-7. <http://doi.org/10.2478/s11534-014-0490-7>.
- Hirunwattanakul P., Sriplung H., Geater A. (2006) Radium-contaminated water: a risk factor for cancer of the upper digestive tract. *Asian. Pac. J. Cancer. Prev.* 7(2):295–298, PMID: 16839204.
- IAEA, 2013. *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 2014. *Radiation protection and safety of radiation sources. International basic safety standards* International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IAEA, 2015. *IAEA-TECDOC-1760. Use of Radiotracers to Study Surface Water Processes*. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IARC, 2001, International Agency for Research on Cancer. “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 78. Ionizing Radiation, Part 2: Some Internally Deposited Radionuclides,” IARC, 2001. ISBN 92 832 1278 9.
- IARC, 2012, International Agency for Research on Cancer. “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 100 D. Radiation. A review of human carcinogens,” IARC, 2012. ISBN 978 92 832 1321 5.
- ICRP, 2012, International Commission on Radiological Protection, Publication 119 „Compendium of Dose Coefficients based on ICRP Publication 60“, Elsevier Ltd 2012 ISBN 978-1-4557-5430-4
- Idoeta R., Herranz M., Legarda F. (2011) The disequilibrium between ^{210}Po and ^{210}Pb in raw and drinking waters, *Appl. Radiat. Isotopes*. 69: 196–200, <http://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.07.021>.
- Instrument Manual, Wallac 1220 Quantulus – Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer (2005) PerkinElmer, 1220–931–06, Finland.
- ISO International Organization for Standardization 13162:2011(E), *Water quality – Determination of carbon 14 activity – Liquid scintillation counting method*, International Standard ISO 13162, First edition, 2011-11-01.
- ISO, 2009, International Organization for Standardization ISO 5667-11 *Water quality - Sampling - Part 11: Guidance on sampling of groundwaters*.
- ISO International Organization for Standardization (2010) *Water quality measurement of gross alpha and beta activity concentration in non-saline water – Liquid scintillation counting method* ISO Suisse. ISO 11704:2010.
- Jacobs D.G. (1968) *Sources of tritium and its behaviour upon release to the environment*, Report No. TID-24635, U.S. Atomic Energy Commission, Washington.
- Jakonić I., Nikolov J., Todorović N., Tenjović B., Vesković M. (2014a) Study on quench effects in liquid scintillation counting during tritium measurements, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 302: 253-259, <http://doi.org/10.1007/s10967-014-3191-1>.
- Jakonić I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Tenjović B., Vesković M. (2014b) Optimization of low-level LS counter Quantulus 1220 for tritium determination in water samples, *Radiat. Phys. Chem.* 98:69-76, <http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.01.012>.
- Janković M. Marija, Todorović A. Nataša, Stojković Ivana, Sarap B. Nataša, Todorović J. Dragana (2016) *Sadržaj tricijuma u padavinama u Beogradu*, *Ecologica*. No. 81: 19-22, ISSN 0354 – 3285.
- Janković M., Janković, B., Todorović, D., Ignjatović, Lj. (2012) Tritium concentration analysis in atmospheric precipitation in Serbia, *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 47(5):669-674. <http://doi.org/10.1080/10934529.2012.660039>.
- Johansson, L.Y. (2008) *Determination of Pb-210 and Po-210 in aqueous environmental samples*, Doctoral dissertation.
- José Madruga M., Manuela Sequeira M., Rita Gomes A. (2008) Determination of tritium in waters by liquid scintillation counting, LSC. In: Eikenberg J., Jäggi M., Beer H., Baehrle H. (Eds.), *Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp. 353–359

- Jowzaee S. (2013) Determination of selected natural radionuclide concentration in the southwestern Caspian groundwater using liquid scintillation counting, *Radiat. Prot. Dosim.* 157(2): 234–241, <http://doi.org/10.1093/rpd/nct132>.
- Kitto M.E. (1994) Characteristics of liquid scintillation analysis of radon in water, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 185(1): 91–99, <https://doi.org/10.1007/BF02042955>.
- Kjellberg S., Wiseman J.S. (1995) The relationship of radon to gastrointestinal malignancies, *Am. Surg.* 61(9):822–825, PMID: 7661483.
- Komosa A., Slepceka K. (2009) Study on quenching effects for ^{14}C and ^3H measurement parameters using a Quantulus spectrometer, In: Eikenberg J., Jaggi M., Beer H., Baehrle H. (Eds.), *LSC 2008, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry* pp. 161–172.
- Komosa A., Slepceka K. (2010) Effect of liquid scintillation cocktail volume on ^3H and ^{14}C measurement parameters using a Quantulus spectrometer, *Nukleonika.* 55(2): 155–161.
- Krajcar Bronić I., Todorović N., Nikolov J., Barešić J. (2012) Intercomparison of low-level tritium and radiocarbon measurements in environmental samples, In: Ristic G. (Eds.), *Proceedings of the 1st International conference on radiation and dosimetry in various fields of research, RAD2012, Niš, Serbia*, pp. 279–282.
- Krajcar Bronić I., Breznik B., Zorko B. (2017) How to estimate the effective dose due to ingestion of ^{14}C . In: Stanković Petrović J. Pantelić G. (Eds.), *Proceedings of the 29th Symposium of the Radiation Protection Society of Serbia and Montenegro. Beograd, DZZSCG, ISBN: 978-86-7306-144-3*, pp. 143-151.
- Krajcar Bronić I., Horvatinčić N., Barešić J., Obelić B. (2009) Measurement of ^{14}C activity by liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isotopes.* 67: 800–804, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.071>.
- Krajcar Bronić I., Vreča P., Horvatinčić N., Barešić J., Obelić B. (2006) Distribution of hydrogen, oxygen and carbon isotopes in the atmosphere of Croatia and Slovenia, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* 57:23-29. PMID: 16605163.
- Krmar M. (2013) *Uvod u nuklearnu fiziku*, PMF Novi Sad, udžbenik.
- Kurtio P., Auvinen A., Salonen L., Saha H., Pekkanen J., Makelainen I., Väisänen S.B., Penttilä I.M., Komulainen H. (2002) Renal effects of uranium in drinking water. *Environ. Health. Perspect.* 110:337–342. <https://doi.org/10.1289/ehp.02110337>.
- Kurtio P., Harmoinen A., Saha H., Salonen L., Karpas Z., Komulainen H., Auvinen A. (2006) Kidney toxicity of ingested uranium from drinking water. *Am. J. Kidney. Dis.* 47(6):972–982. <https://doi.org/10.1053/j.ajkd.2006.03.002>.
- Labrecque J.J., Cordoves P.R., Cordoves M.A., Perez K., Palacios D., Alfonso J.A. (2010) Distribution of ^{137}Cs , ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U in coastal marine sediments of Margarita Island, Venezuela, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 283 (3): 669-674, <https://doi.org/10.1007/s10967-009-0434-7>.
- L'Annunziata M.F. (2012) *Handbook of Radioactivity Analysis*, Academic Press, 3rd edition.
- Larivière D., Reiber K.M., Evans R.D., Cornett R.J. (2005) Determination of ^{210}Pb at ultra-trace levels in water by ICP-MS, *Anal. Chim. Acta.* 549: 188–196, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.020>.
- Lehto J, Hou X (2011) *Chemistry and Analysis of Radionuclides, Laboratory Techniques, and Methodology.* WILEY-VCH Verlag&Co.KgaA, Germany.
- Lin CF., Wang JJ., Huang JC., Yeh CH., Yuan MC., Chang BJ. (2012) Evaluating practicability of an LSC method for routine monitoring gross alpha and beta activities in water samples in Taiwan, *Appl. Radiat. Isotopes.* 70 (9): 1981–1984, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.02.041>.
- Lucas L.L., Unterweger M.P. (2000) Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 105: 541-549. <https://doi.org/10.6028/jres.105.043>.
- Lyman G.H., Lyman C.G., Johnson W. (1985) Association of leukemia with radium groundwater contamination, *JAMA* 254(5):621–626, PMID: 4009896.

- Manjón G., Absi A., Gomez E., Vaca F., García–Leon M. (2002a) Efficiency and background in Cerenkov counting affected by color quenching: an optical study, In: Möbius S., Noakes J., Shönhofer F. (Eds.), LSC 2001 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, pp. 93–97.
- Manjón G., Absi A., Villa M., Moreno H.P., García–Tenorio R. (2002b) Efficiency, background and interference in colored samples using a LSC Quantulus 1220, In: Möbius S., Noakes J., Shönhofer F. (Eds.), LSC 2001 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, pp. 83–91.
- Mao Y., Desmeules M., Schaubel D., Berube D., Dyck R., Brule D. (1995) Inorganic components of drinking water and microalbuminuria. *Environ. Res.* 71(2):135–140, <https://doi.org/10.1006/enrs.1995.1075>.
- Marković S., Hambach U.F., Stevens T. (2012) Loess in the Vojvodina region (Northern Serbia): An essential link between European and Asian Pleistocene environments. *Netherlands Journal of Geosciences* 91(1):173-188. <https://doi.org/10.1017/S0016774600001578>.
- Martinović M., Milivojević M. (2010) Serbia Country Update. Proceedings World Geothermal Congress 2010 Bali, Indonesia, paper no. 164.
- Marouli M., Pommé S., Van Ammel R., García-Torano E., Crespo T., Pierre S. (2017) Direct measurement of alpha emission probabilities in the decay of ^{226}Ra , *Appl. Radiat. Isotopes.* 125: 196-202, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.04.029>.
- Mazor E. (2003) *Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology*, third ed., CRC Press, ISBN: 978-0824747046.
- Meszaros M., Marković S., Mijović D., Jovanović M. (2004) Physical geographic characteristics and geo-heritage of Fruška Gora mountain (Vojvodina, Serbia). *Acta Geographica Szegediensis*, Tomus XXXVIII, pp 148-157.
- Milivojević M., Ravnik D., Kolbah S., Jelić K., Miošić N., Tonić S., Rajver D. (1992) Yugoslavia. In: E. Hurtig, V. Čermak, R. Haenel and V. Zui (Editors), *Geothermal Atlas of Europe*. Geoforschungszentrum, Potsdam Publ., 1. Potsdam.
- Mingote R.M., Heeren de Oliveira A., Gomes N.C. (2005) Cerenkov counting: an alternative for determining ^{210}Pb low-levels. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005, Santos, SP, Brazil, August 28 - September 2, 2005. Associação Brasileira de energia nuclear- ABEN, ISBN: 85-99141-01-5.
- Mirenda M., Rodrigues D., Arenillas P., Gutkowski K. (2014) Ionic liquids as solvents for liquid scintillation technology. Čerenkov counting with 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride, *Radiat. Phys. Chem.* 98: 98–102, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2014.01.010>.
- Mirenda M., Rodrigues D., Ferreyra C., Arenillas P., Sarmiento G.P., Krimer N., Japas M.L. (2018) Ionic liquids as solvents for Čerenkov counting and the effect of a wavelength shifter, *Appl. Radiat. Isotopes.* 134: 275–279, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.07.061>.
- Mitev K., Dimitrova I., Zhivkova V., Georgiev S., Gerganov G., Pressyanov D., Boshkova T. (2012) Measurement of Rn–222 in water by absorption in polycarbonates and liquid scintillation counting, *Nucl. Instrum. Meth. A.* 677: 31–40, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2012.02.042>.
- Moss M.E., Kanarek M.S., Anderson H.A., Hanrahan L.P., Remington P.L. (1995) Osteosarcoma, seasonality, and environmental factors in Wisconsin, 1979–1989. *Arch. Environ. Health.* 50(3):235–241, <http://doi:10.1080/00039896.1995.9940393>.
- Mosqueda F., Villa M., Vaca F., Bolivar J.P. (2007) Colour quenching corrections on the measurement of ^{90}Sr through Cerenkov counting, *Anal. Chim. Acta.* 604 (2): 184–190, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.10.007>.
- Motzer W. (2007) Tritium Age Dating of Groundwater, In: *Hydro Visions Vol. 16, No. 2. Groundwater Resources Association of California* (2007).
- Nikolov J., Krajcar Bronić I., Todorović N., Barešić J., Petrović Pantić T., Marković T., Bikit-Schroeder K., Stojković I., Tomić M. (2019) A survey of isotopic composition (^2H , ^3H , ^{18}O) of groundwater from Vojvodina, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 320: 385–394, <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06469-x>.

- Nikolov J., Krajcar Bronić I., Todorović N., Stojković I., Barešić J., Petrović Pantić T. (2018a) Tritium in Water: Hydrology and Health Implications (Eds: Marija M. Janković), ISBN: 978-1-53613-506-0, Nova Science Publishers, p. 157-212.
- Nikolov J., Stojković I., Todorović N., Tenjović B., Vuković S., Knežević J. (2018b) Evaluation of different LSC methods for ^{222}Rn determination in water, *Appl. Radiat. Isotopes*. 142:56-63, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.09.013>.
- Nikolov J., Todorović N., Janković M., Voštinar M., Bikit I., Vesković M. (2013) Different methods for tritium determination in surface water by LSC, *Appl. Radiat. Isotopes*. 71 (1): 51–56, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.09.015>.
- Novčić N., Toljić M., Stojadinović U., Matenco L. (2017) Tectonic evolution of the Fruška Gora (NW Serbia) and implications for the latest age inversion of the Pannonian Basin. *Geophysical Research Abstracts* Vol. 19, EGU2017-9781-2
- Nozaki Y., Thomson J., Turekian K.K. (1976) The distribution of ^{210}Pb and ^{210}Po in the surface waters of the Pacific Ocean, *Earth. Planet. Sci. Lett.* 32(2): 304–312, [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(76\)90070-4](https://doi.org/10.1016/0012-821X(76)90070-4).
- NRC, 2001, National Research Council. “Review of the US Navy’s Human Health Risk Assessment of the Naval Air Facility at Atsugi, Japan,” The National Academies Press, 2001 (monograph on the Internet).
- Palomo M., Villa M., Casacuberta N., Penalver A., Borrull F., Aguilar C. (2011) Evaluation of different parameters affecting the liquid scintillation spectrometry measurement of gross alpha and beta index in water samples, *Appl. Radiat. Isotopes*. 69 (9): 1274–1281, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.04.020>.
- Pates J.M., Cook G.T., MacKenzie A.B., Passo Jr. C.J. (1998) Implications of beta energy and quench level for alpha/beta liquid scintillation spectrometry calibration, *Analyst*. 123: 2201–2207, <https://doi.org/10.1039/A805378B>.
- PerkinElmer Scintillation Cocktails & Consumables. (2007) http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/BRO_ScintillationCocktailsAndConsumables.pdf.
- Persson B.R.R., Holm E. (2011) Polonium-210 and lead-210 in the terrestrial environment: a historical review, *J. Environ. Radioactiv.* 102(5): 420-9, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.01.005>.
- Petersen N.J., Samuels L.D., Lucas H.F., Abrahams S.P. (1966) An epidemiologic approach to low-level radium-226 exposure. *Public. Health. Rep.* 81(9):805–814, PMID: 4957940, PMCID: PMC1919910.
- Petković K., Čičulić-Trifunović M., Pašić M., Rakić M. (1976) Fruška Gora. Monographic presentation of geological structure and tectonic. Matica Srpska, Novi Sad (in Serbian).
- Picarro webpage (2018): http://www.picarro.com/technology/cavity_ring_down_spectroscopy
- Popkin B.M., D’Anci K.E., Rosenber I.H. (2010) Water, Hydration and Health. *Nutr. Rev.* 68(8), 439–458. <http://doi:10.1111/j.1753-4887.2010.00304.x>.
- Pujol Ll., Sánchez–Cabeza J.A. (1997) Role of quenching on alpha/beta separation in liquid scintillation counting for several high capacity cocktails, *Analyst*. 122: 383–385, <https://doi.org/10.1039/A607952K>.
- Pujol Ll., Sanchez–Cabeza J.A. (1999) Optimisation of liquid scintillation counting conditions for rapid tritium determination in aqueous samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242 (2): 391–398, <https://doi.org/10.1007/BF02345568>.
- Ravikumar P., Somashekar R.K. (2011) Natural ^3H radioactivity analysis in groundwater and estimation of committed effective dose due to groundwater ingestion in Varahi and Markandeya river basins, Karnataka State, India, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 288: 271–278, <https://doi.org/10.1007/s10967-010-0911-z>.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O’Connor P. (2014) Chemistry of Europe's Agricultural Soils. *Geologisches Jahrbuch* pp 880. ISBN 978-3-510-96846-6.
- Rohden C., Kreuzer A., Chen Z., Kipfer R., Aeschbach-Hertig W. (2010) Characterizing the recharge regime of the strongly exploited aquifers of the North China Plain by environmental tracers, *Water Resources Research*, Volume 46, Issue 5, CiteID W05511.

- Ross H.H. (1969) Measurement of beta-emitting nuclides using Čerenkov radiation. *Anal. Chem.* 41(10): 1260-1265, <https://doi.org/10.1021/ac60279a011>.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. (1993) Isotopic patterns in modern global precipitation, *Geophysical Monograph* 78: 1–36, <https://doi.org/10.1029/GM078p0001>.
- Salaheldin G., El-Gamal H., Sefelnasr A., Omer M., El-Mageed A.I. (2017) Cancer Risk Assessment and Radioactivity Levels in Drinking Water Samples from Sidfa and El-Ghanayim, Assiut, Upper Egypt. *IOSR-JAP e-ISSN: 2278-4861 Volume 9, Issue 6 Ver. II* pp 54-60.
- Salonen L. (2006a) Alpha/Beta Liquid Scintillation Spectrometry in Surveying Finnish Groundwater Samples, *Radiochemistry+*. 48(6): 606–612, <https://doi.org/10.1134/S1066362206060142>.
- Salonen L., Hukkanen H. (1997) Advantages of low-background liquid scintillation alpha-spectrometry and pulse shape analysis in measuring ^{222}Rn , uranium and ^{226}Ra in groundwater samples, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 226(1–2): 67–74, <https://doi.org/10.1007/BF02063626>.
- Salonen L. (1993) Measurement of low levels of ^{222}Rn in water with different commercial liquid scintillation counters and pulse-shape analysis, In: Noakes, J.E., Schonhofer, F., Polach, H.A. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry, 1992*. Radiocarbon Publishers, University of Arizona, Tucson, pp. 361–372.
- Salonen L. (2006b) Alpha spillover depends on alpha energy: a new finding in alpha/beta liquid scintillation spectrometry, In: Chalupnik S., Schönhofer F., Noakes J. (Eds.), *LSC 2005, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp.135–148.
- Salonen L. (2010) Comparison of two direct LS methods for measuring ^{222}Rn in drinking water using α/β liquid scintillation spectrometry, *Appl. Radiat. Isotopes.* 68 (10): 1970–1979, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.03.003>.
- Sánchez-Cabeza J.A., Pujol L., Merino J., León L., Molero J., Vidal-Quadras V., Schell W.R., Mitchell P.I. (1993) Optimization and calibration of a low-background liquid scintillation counter for the simultaneous determination of alpha and beta emitters in aqueous samples, In: J.E. Noakes, F. Schonhofer, H.A. Polach (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry 1992*, 43–50, Radiocarbon.
- Schmoll O. (2018) Drinking-water safety in the global and European policy context. In: Workshop on developing a national roadmap towards scaling-up water safety plans in Serbia. Belgrade (Serbia), 30 August 2018. EUSRB1813979/9.2/66408/1.
- Schonhofer F. (1994) Low-level measurements of radioactivity in the environment techniques and applications, In: Garcia-Leon M., Garcia-Tenorio R. (Eds.), *World Scientific, Singapore*, pp. 155.
- Schubert G., Berka R., Katzlberger C., Motschka K., Denner M., Grath J., Philippitsch R. (2018) Radionuclides in groundwater, rocks and stream sediments in Austria – results from a recent survey, *Geological Society, London, Special Publications*, 451(1): 83-112, <https://doi.org/10.1144/SP451.10>.
- Selden A.I., Lundholm C., Edlund B., Hogdahl C., Ek B.M., Bergstrom B.E., Ohlson C.G. (2009) Nephrotoxicity of uranium in drinking water from private drilled wells. *Environ. Res.* 109(4):486–494. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.02.002>.
- Serbian Radiation and Nuclear Safety and Security Directorate 2019, Competence of the Directorate (homepage on the Internet). Belgrade (Serbia), (cited 2019 October 14). Available from: <http://www.srbatom.gov.rs/srbatom/nadleznost-direktorata.htm>.
- Službeni glasnik Republike Srbije broj 41/2009 i 17/2019, 2019. Zakon o bezbednosti hrane.
- Službeni glasnik Republike Srbije broj 30/2010, 93/2012, 101/2016 i 95/2018, 2018. Zakon o vodi.
- Službeni glasnik Republike Srbije broj 15/2016, 2016. Zakon o javnom zdravlju.
- Službeni list SRJ broj 42/1998 i 44/1999 i Službeni glasnik Republike Srbije broj 28/2019, 2019. Pravilnik o higijenskoj ispravnosti vode za piće.
- Službeni glasnik Republike Srbije broj 36/2018, 2018. Pravilnik 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.

- Službeni glasnik Republike Srbije broj 86/2011 i 97/2013, 2013. Pravilnik 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.
- SRPS EN ISO 5667-3:2018, Institute for Standardization of Serbia, Water quality - Sampling - Part 3: Preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2018), 2018, 63pp, 2nd edition. Available from: https://www.iss.rs/rs/standard/?national_standard_id=64944.
- SRPS ISO/IEC 17025:2017, Institute for Standardization of Serbia, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories (ISO/IEC 17025:2017), 2017, 67pp, 3rd edition. Available from: https://www.iss.rs/rs/standard/?natstandard_document_id=61635.
- SRPS EN 15975-2:2015, Institute for Standardization of Serbia, Security of drinking water supply - Guidelines for risk and crisis management - Part 2: Risk management, 2015, 14pp, 1st edition. Available from: https://www.iss.rs/rs/standard/?natstandard_document_id=51966.
- SRPS ISO 5667-5:2008, Institute for Standardization of Serbia, Water quality -- Sampling Guidance on sampling of drinking water from treatment works and piped distribution systems, 2008, 1st edition. Available from: https://www.iss.rs/rs/standard/?natstandard_document_id=18447.
- Stamoulis K.C., Ioannides K.G., Karamanis D.T., Patiris D.C. (2007) Rapid screening of ^{90}Sr activity in water and milk samples using Cherenkov radiation, *J. Environ. Radioactiv.* 93 (3): 144–156, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2006.12.007>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Tenjović B., Gadžurić S., Tot A., Vraneš M. (2020a) $^{210}\text{Pb}/^{210}\text{Bi}$ detection in waters by Cherenkov counting – perspectives and new possibilities, *Radiat. Phys. Chem.* 166:108474, <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108474>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Gadžurić S., Tot A., Vraneš M. (2020b) Radiological and Environmental Aspects of ^{210}Pb in Water: Improvements in the Detection Efficiency during Cherenkov Counting, In: *Radionuclides: Properties, Behavior and Potential Health Effects*, Todorović N. and Nikolov J. (Eds.), Nova Science Publishers, New York, ISBN: 978-1-53617-379-6.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Bator G., Kovacs T. (2019) Investigation of fast screening LSC method for monitoring ^{14}C activity in wastewater samples, *Radiat. Meas.* 121:1-9, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.12.004>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Coha I., Tucaković I. (2018a) ^{222}Rn (^{226}Ra) determination in water by LSC, VI Terrestrial Radioisotopes in Environment International Conference on Environmental Protection (VI TREICEP 2018), 22-25 May 2018, Veszprem, Hungary.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Barešić J., Kozmidis Luburić U. (2018b) Methodology of Tritium Determination in Aqueous Samples by Liquid Scintillation Counting Techniques, Marija M. Janković (Eds.), ISBN: 978-1-53613-506-0, Nova Science Publishers, pp. 99-156.
- Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Todorović N. (2017a) Possibilities and limitations of color quench correction methods for gross alpha/beta measurements, *Appl. Radiat. Isotopes.* 122:164-173, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2017.01.041>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Tenjović B. (2017b) Establishment of rapid LSC method for direct alpha/beta measurements in waters, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 314(2): 623-627, <https://doi.org/10.1007/s10967-017-5346-3>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Tenjović B. (2017c) Rapid LSC method for direct alpha/beta measurements in waters, *Zbornik radova XXIX simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore DZZSCG*, str. 537-543, ISBN 978-86-7306-144-3, 27-29. septembar 2017, Srebrno jezero, Srbija.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Tenjović B. (2016) PSA discriminator influence on ^{222}Rn efficiency detection in waters by liquid scintillation counting, *Appl. Radiat. Isotopes.* 112: 80–88, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.03.020>.

- Stojković I. (2015) Optimizacija tečnog scintilacionog spektrometra za ispitivanje alfa i beta emitera u vodama, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad.
- Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Todorović N. (2015a) Radionuclide, scintillation cocktail and chemical/color quench influence on discriminator setting in gross alpha/beta measurements by LSC, *J. Environ. Radioactiv.* 144: 41-46, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.02.028>.
- Stojković I., Tenjović B., Nikolov J., Vesković M., Mrđa D., Todorović N. (2015b) Improvement of measuring methods and instrumentation concerning ^{222}Rn determination in drinking waters – RAD7 and LSC technique comparison, *Appl. Radiat. Isotopes.* 98: 117–124, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2015.01.028>.
- Stojković I., Todorović N., Nikolov J., Krajcar Bronić I., Borković D., Barešić J., Sironić A. (2015c) Optimization of ^{90}Sr screening method in waters via Cherenkov radiation, In: Petrincec B., Bituh T., Milić M., Kopjar N. (Eds.), *HDZZ Zbornik radova desetog simpozija hrvatskog društva za zaštitu od zračenja*, ISSN 1849–5060, Zagreb 2015.
- Suckow A. (2014) The age of groundwater – Definitions, models and why we do not need this term, *Applied Geochemistry* 50: 222–230. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.016>.
- Todorović N., Nikolov J., Stojković I., Hansman J., Vraničar A., Kuzmanović P., Petrović Pantić T., Atanasković Samolov K., Lučić S., Bijelović S., (2020) Radioactivity in drinking water supplies in the Vojvodina region, Serbia, and health implication, *Environmental Earth Sciences* (2020) 79:162 <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08904-9>.
- Todorović N., Nikolov J., Stojković I. (2018) Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, 2018, ISBN 978-86-7031-433-7.
- Todorović N., Nikolov J., Stojković I., Hansman J., Kuzmanović P., Vraničar A. (2017a) Poređenje metoda za ispitivanje ^{226}Ra u vodi, Zbornik radova XXIX simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore DZZSCG, str. 482-492, ISBN 978-86-7306-144-3, 27-29. septembar 2017, Srebrno jezero, Srbija.
- Todorović N., Stojković I., Nikolov J., Tenjović B. (2017b) ^{90}Sr determination in water samples using Čerenkov radiation, *J. Environ. Radioactiv.* 169-170: 197-202, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.01.021>.
- Todorović N., Nikolov J., Petrović Pantić T., Kovačević J., Stojković I., Krmar M. (2015a) Radon in Water – Hydrogeology and Health Implication Audrey M. Stacks (Eds.), Nova Science Publishers, New York, ISBN: 978–1–63463–742–8.
- Todorović N., Stojković I., Nikolov J. (2015b) Sadržaj ^{222}Rn u vodi i radijacioni rizik, *Ecologica.* Vol.22, No. 80: 601-604.
- Todorović N., Jakonić I., Nikolov J., Hansman J., Vesković M. (2014) Establishment of a method for ^{222}Rn determination in water by low-level liquid scintillation counter, *Radiat. Prot. Dosim.* 162(1-2): 110-114, <https://doi.org/10.1093/rpd/ncu240>.
- Todorović N., Nikolov J., Forkapić S., Bikit I., Mrđa D., Krmar M., Vesković M. (2012a) Public exposure to radon in drinking water in SERBIA, *Appl. Radiat. Isotopes.* 70 (3): 543–549, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.11.045>.
- Todorović N., Nikolov J., Tenjović B., Bikit I., Vesković M. (2012b) Establishment of a method for measurement of gross alpha/beta activities in water from Vojvodina region, *Radiat. Meas.* 47 (11-12): 1053–1059, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2012.09.009>.
- Toljić M., Liviu M., Ducea M.N., Stojadinović U., Milivojević J., Djerić N. (2013) The evolution of a key segment in the Europe-Adria collision: The Fruška Gora of northern Serbia. *Global and Planetary Change* 103(1):39-62, <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2012.10.009>.
- TOXNET, 2018. Thorium, radioactive. (open database on the Internet). CASRN: NO CAS RN, [cited 2018 September 17th]. Available from: <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6932>

- Tsroya S., Pelled O., German U., Katorza E., Abraham A., Alfassi Z.B. (2012) A comparative study of color quenching correction methods for Cerenkov counting, *Appl. Radiat. Isotopes*. 70 (2): 397–403, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.10.002>.
- Tsroya S., Pelled O., German U., Marco R., Katorza E., Alfassi Z.B. (2009) Color quench correction for low level Cherenkov counting, *Appl. Radiat. Isotopes*. 67 (5): 805–808, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.038>.
- Uddin S., Aba A., Fowler S.W., Behbehani M., Ismaeel A., Al-Shammari H., Alboloushi A., Mietelski J.W., Al-Ghadban A., Al-Ghunaim A., Khabbaz A., Alboloushi O. (2015) Radioactivity in the Kuwait marine environment--Baseline measurements and review, *Mar. Pollut. Bull.* 100(2): 651-61, <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.10.018>.
- Ugur A., Ozden B., Filizok I. (2011) Determination of ^{210}Po and ^{210}Pb concentrations in atmospheric deposition in Izmir (Aegean sea-Turkey), *Atmos. Environ.* 45 (27): 4809-4813, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.020>.
- UN, 2016, United Nations General Assembly. Resolution adopted by the General Assembly on 17 December 2015, A/RES/70/169, (on the report of the Third Committee (A/70/489/Add.2)). “The human rights to safe drinking water and sanitation.” United Nations, 22 February 2016.
- UNSCEAR, 2000, Sources and effects of ionizing radiation. Vol. 1: Sources United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. United Nations, New York.
- UNSCEAR, 2008, REPORT, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, Ionizing Radiation: Sources and Effects, Volume II, United Nations, New York.
- US CDC, 2019. Department of Health and Human Services. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Thorium. Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, Georgia, USA, September 2019. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp147.pdf>.
- US CDC, 2014. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Cesium. Centers for Disease Control and Prevention, Atlanta, Georgia, USA, April 2014. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp157.pdf>.
- US EPA, 1999, Environmental Protection Agency, Radon in drinking water health risk reduction and cost analysis. EPA Federal Register 64 (USEPA, Office of Radiation Programs, Washington, DC).
- Vaca F., Manjon G., Garcia-Leon M. (1998) Efficiency calibration of a liquid scintillation counter for ^{90}Y Cherenkov counting, *Nucl. Instrum. Meth. A*. 406 (2): 267–275, [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)91986-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)91986-6).
- Vajda N., LaRosa J., Zeisler R., Danesi P., Kis-Benedek Gy. (1997) A novel technique for the simultaneous determination of ^{210}Pb and ^{210}Po using a crown ether, *J. Environ. Radioactiv.* 37(3): 355–372, [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(95\)00059-J](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(95)00059-J).
- Varlam C., Ionita G., Stefanescu I., Steflea D. (2001) Comparative study between external standard method and internal standard method for low-level tritium measurements, *International Conference Nuclear Energy in Central Europe 2001*, Portorož, September 10-13, Slovenia.
- Varlam C., Stefanescu I., Dului O.G., Faurescu I., Popescu I. (2009) Applying direct liquid scintillation counting to low level tritium measurement, *Appl. Radiat. Isotopes*. 67 (5): 812–816, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.01.023>.
- Verrezen F., Loots H., Hurtgen C. (2008) A performance comparison of nine selected liquid scintillation cocktails, *Appl. Radiat. Isotopes*. 66 (6-7): 1038–1042, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2008.02.050>.
- Villa M., Hurtado S., Manjón G., García-Tenorio R. (2007) Calibration and measurement of ^{210}Pb using two independent techniques, *Radiat. Meas.* 42 (9): 1552-1560, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.05.053>.
- Vrecek P., Benedik L., Pihlar B. (2004) Determination of ^{210}Pb and ^{210}Po in sediment and soil leachates and in biological materials using a Sr-resin column and evaluation of column reuse, *Appl. Radiat. Isotopes*. 60(5): 717–723, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2003.11.088>.

- Vreča P., Krajcar Bronić I., Horvatinčić N., Barešić J. (2006) Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and maritime stations, *J. Hydrol.* 330(3–4): 457–469, <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.04.0>.
- Vreča P., Krajcar Bronić I., Leis A., Brenčič M. (2008) Isotopic composition of precipitation in Ljubljana (Slovenia), *Geologija (Ljubljana)* 51: 169–182. <http://www.geologija-revija.si/dokument.aspx?id=1031>.
- Vreča P., Krajcar Bronić I., Leis A., Demšar M. (2014) Isotopic composition of precipitation at the station Ljubljana (Reaktor), Slovenia – period 2007–2010, *Geologija* 57: 217–230. <http://www.geologija-revija.si/en/clanki.aspx?id=94>.
- Wallner G. (2002) Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{210}Pb in drinking water using liquid scintillation counting, In: Möbius S, Noakes J., Schönhofer F. (Eds.), *LSC 2001, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, pp. 269–274. Karlsruhe, Germany, 7 - 11 May 2001. Radiocarbon, Dept. of Geosciences, University of Arizona, Tucson, Ariz.
- Wang Y., Ma Y., Dai X. (2019) Direct analysis of ^{210}Pb in drinking water by liquid scintillation counting after sulfate precipitation, *J. Environ. Radioactiv.* 201: 19–24, <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.01.018>.
- Wang Y., Yang Y., Song L., Ma Y., Luo M., Dai X. (2018) Effects of sodium salicylate on the determination of Lead-210/Bismuth-210 by Cerenkov counting, *Appl. Radiat. Isotopes.* 139: 175–180, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.05.013>.
- Witmans M.R., McDuffie H.H., Karunanayake C., Kerrich R., Pahwa P. (2008) An exploratory study of chemical elements in drinking water and non-Hodgkin's lymphoma, *Toxicol. Environ. Chem.* 90(6):1227–1247, <https://doi.org/10.1080/02772240801937370>.
- Woo H.J., Chun S.K., Cho S.Y., Kim Y.S., Kang D.W., Kim E.H. (1999) Optimization of liquid scintillation counting techniques for the determination of carbon-14 in environmental samples. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239(3): 649–655, <https://doi.org/10.1007/BF02349085>.
- Wrenn M.E., Durbin P.W., Howard B., Lipsztein J., Rundo J., Still E.T., Willis D.L. (1985) Metabolism of ingested U and Ra, *Health Phys* 48(5):601–633, <https://doi.org/10.1097/00004032-198505000-00004>.
- WHO, 2017, *Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum*, World Health Organization, ISBN 978-92-4-154995-0.
- WHO, 2018, *Management of radioactivity in drinking water*, World Health Organization, License: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- Yang D. (1996) Calibration and quench correction for alpha liquid scintillation analysis, In: Cook, G.T., Harkness, D.D., MacKenzie, A.B., Miller, B.F., Scott, E.M. (Eds.), *Liquid Scintillation Spectrometry 1994*; Radiocarbon pp. 339–344.
- Zapata–García D., Llauradó M., Rauret G. (2012) The implications of particle energy and acidic media on gross alpha and gross beta determination using liquid scintillation, *Appl. Radiat. Isotopes.* 70 (4): 705–711, <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.12.018>.
- Zheng M. J., Murad A., Zhou X.D., Yi P., Alshamsi D., Hussein S., Chen L., Hou X.L., Aldahan A., Yu Z.B. (2016) Distribution and sources of ^{226}Ra in groundwater of arid region, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309(2): 667–675, <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4632-1>.