

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



**ЗБОРНИК  
РАДОВА**

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

**Београд  
2017. године**

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



# PROCEEDINGS

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

**Belgrade  
2017**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXIX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ  
27-29.09.2017.

Издавачи:

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

За извршног издавача:

Др Борислав Грубор

Уредници:

Др Јелена Станковић Петровић  
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-144-3

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Јелена Станковић Петровић, Гордана Пантелић

Штампа:

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

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2017.

**OPTIMIZACIJA USLOVA MERENJA NA TEČNOM  
SCINTILACIONOM SPEKTROMETRU ZA ODREĐIVANJE  
TRICIJUMA U VODAMA NAKON OBOGAĆENJA**

**Marija JANKOVIĆ<sup>1</sup>, Danijela DANILOVIĆ<sup>2</sup>, Gordana PANTELIĆ<sup>1</sup>,  
Nataša SARAP<sup>1</sup>, Dragana TODOROVIĆ<sup>1</sup>, Jelena KRNETA NIKOLIĆ<sup>1</sup>,  
Milica RAJAČIĆ<sup>1</sup> i Ivana VUKANAC<sup>1</sup>**

- 1) *Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Vinča, Beograd, Srbija, marijam@vinca.rs*
- 2) *Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija*

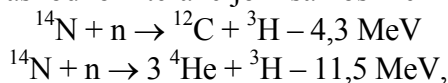
**SADRŽAJ**

*U radu je prikazana optimizacija uslova merenja na tečnom scintilacionom spektrometru Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Quantulus 1220 u cilju određivanja tricijuma u uzorcima voda. Opisan je postupak određivanja efikasnosti, optimalnog odnosa zapremine uzorka i scintilacionog koktela i optimalno vreme merenja. Instrument je predviđen za merenje niskih aktivnosti tricijuma u uzorcima prirodnih voda. U tu svrhu uzorci površinskih voda i padavina su elektrolitički obogaćeni i kao takvi mereni na spektrometru. Rezultati pokazuju da su dobijene aktivnosti tricijuma u datim vodama ispod granica predviđenih zakonskom regulativom.*

**1. UVOD**

Tricijum (<sup>3</sup>H) je radioaktivni izotop vodonika sa vremenom poluraspada od 12,32 god. [1] i sa maksimalnom energijom beta zračenja od 18 keV (srednja vrednost energije je 5,7 keV). Vodonik je najrasprostranjeniji element u Svemiru, 90,79 %, dok je na Zemlji zastupljen sa 0,88% [2]. Njegov izotop protijum (<sup>1</sup>H) zastupljen je sa 99,985%, deuterijum (<sup>2</sup>H) sa 0,015%, dok je tritijum zastupljen sa samo 10<sup>-16</sup> % (i u Svemiru i na Zemlji).

Tricijum nastaje u prirodi prevashodno interakcijom sa kosmičkim zracima [3]:



dok količine tricijuma koje dospevaju u atmosferu kao proizvod ljudske delatnosti potiču od: energetskih nuklearnih reaktora, proizvodnje nuklearnog oružja, atmosferskih i podzemnih nuklearnih eksplozija, postrojenja za proizvodnju teške vode i tritijuma, postrojenja za separaciju tritijuma. dok je veća količina tritijuma prisutna u atmosferi i u celom hidrološkom ciklusu antropogenog porekla, nastalog iz nuklearnih eksplozija od 1945 -1963. Koncentracija ovako nastalog tritijuma se stalno smanjuje, međutim i dalje predstavlja glavni izvor kontaminacije životne sredine ovim radioizotopom. S obzirom na nisku aktivnost uzorke je potrebno elektrolitički obogatiti.

Za detekciju tricijuma koristi se tečni scintilacioni spektrometar Quantulus 1220, proizvođača Perkin Elmer. Cilj ovog rada je da se odrede optimalni uslovi za merenje tricijuma u vodama iz životne sredine na tečnom scintilacionom detektoru nakon elektrolitičkog obogaćenja.

## 2. Eksperimentalni deo

### *Instrumentacija*

Quantulus 1220 spada u tečne scintilacione detektore koji mogu da mere izrazito niske energije. Detektor ima sopstveni sistem redukcije fona oko komore u kojoj se nalaze uzorci, koji se sastoji iz aktivne i pasivne zaštite. Pasivna zaštita je napravljena od olova, bakra i kadmijuma, dok aktivnu zaštitu čini scintilator na bazi mineralnog ulja. Detektor poseduje analizator oblika impulsa: PSA (Pulse Shape Analysis) i komparator amplituda impulsa PAC (Pulse Amplitude Comparator) – komparator amplituda impulsa. Takođe ima i višekanalni analizator [4].

### *Određivanje optimalnog odnosa zapremine uzorka i scintilacionog koktela*

Za merenje uzoraka na tečnom scintilacionom detektoru koriste se plastične bočice zapremine 20 ml. Za određivanje najoptimalnijeg odnosa zapremina uzorka – scintilacioni koktel korišćen je scintilacioni koktel OptiPhase Hisafe 3. Napravljena je serija različitih odnosa zapremina standarda  $^3\text{H}$  9031-OL-548/13 Czech Metrology Institute Type: ERX aktivnosti 5,060 MBq na dan 01.10.2013. godine i scintilacionog koktela.

### *Efikasnost detekcije*

Prilikom određivanja efikasnosti tačnog scintilacionog spektrometra korišćen je gore navedeni sertifikovani standardni rastvor tricijuma. Efikasnost detekcije određena je na osnovu sledeće jednačine [5]:

$$\varepsilon = \frac{R_{DWTS} - R_b}{A_{DWTS}} \quad (1)$$

dok je merna nesigurnost određivanja efikasnosti detektora izračunata na osnovu sledeće jednačine:

$$u(\varepsilon) = \sqrt{\frac{R_{DWTS} + R_b}{\frac{t_{DWTS}}{A_{DWTS}^2} + \frac{R_b}{t_b}} + \varepsilon^2 \left( \frac{u(A_{DWTS})}{A_{DWTS}} \right)^2} \quad (2)$$

gde je  $A_{DWTS}$  - aktivnost destilovanog standarda tricijuma (Bq);  $R_b$  - fon (cps);  $R_{DWTS}$  - odbroj standarda tricijuma (cps);  $u(A_{DWTS})$  - merna nesigurnost standarda tricijuma (Bq);  $t_{DWTS}$  - vreme merenja standarda tricijuma (s);  $t_b$  - vreme merenja fona (s).

### *Određivanje minimalne detekcione koncentracije*

Za određivanje minimalne detekcione koncentracije korišćen je uzorak destilovane vode iz dubokog bunara koja služi za merenje fona. Minimalna detekciona koncentracija računa se na osnovu sledeće jednačine:

$$MDC = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{R_b \cdot t_b}}{60 \cdot \varepsilon \cdot V \cdot t_b \cdot Z} \quad (3)$$

gde je:  $MDC$  - minimalna detektovana koncentracija (Bq/l);  $R_b$  - odbroj fona (cpm);  $t_b$  - vreme merenja fona (min);  $V$  - zapremina merenog uzorka (l);  $Z$  - faktor obogaćenja (definisano u delu priprema uzoraka za elektrolitičko obogaćenje).

### Priprema uzoraka za elektrolitičko obogaćenje

Priprema uzoraka za određivanje aktivnosti tricijuma sastoji se od preliminarne destilacije kako bi se uklonile sve nečistoće i da bi se izdvojili svi eventualno prisutni katjoni i anjoni i elektrolitičkog obogaćenja. Za elektrolizu se koristi set od 16 elektrolitičkih ćelija postavljenih u hladnjak, čija se temperatura održava od  $-4^{\circ}\text{C}$  do  $+4^{\circ}\text{C}$ . Elektrolitičko obogaćenje  $^3\text{H}$  vrši se u serijski vezanim ćelijama. Radni napon za set od 16 ćelija je 48 V, dok je jačina struje 5 A. Elektroliza uzoraka, kao i vode obeležene poznatom aktivnošću  $^3\text{H}$ , vrši se oko 5 dana sa ukupnom strujom od 600-700 Ah. Za to vreme zapremina uzoraka se smanji 10 puta, tj. zaostala zapremina uzoraka u ćelijama iznosi 20 – 30 ml. Po završenoj elektrolizi, vrši se destilacija, kako bi se uzorak odvojio od elektrolita [6]. Priprema uzoraka za merenje na tečnom scintilacionom spektrometru sastoji se u odmeravanju 8 ml uzorka u polietilensku plastičnu bočicu zapremine 20 ml i dodavanju 12 ml scintilacionog koktela (OptiPhase Hisafe 3). Uzorci se mere na tečnom scintilacionom spektrometru.

Aktivnost  $^3\text{H}$  određuje se pomoću sledeće jednačine [7,8]:

$$A = \frac{R_a - R_b}{\varepsilon \cdot V \cdot Z \cdot e^{-\lambda t}} \quad (4)$$

gde je:  $R_a$  - odbroj za mereni uzorak (cps);  $R_b$  - odbroj fona (cps);  $\varepsilon$  - efikasnost brojača;  $V$  - zapremina uzorka (l);  $\lambda$  - konstanta poluraspada za tricijum ( $\ln 2/t_{1/2}$ );  $t_{1/2}$  - vreme poluraspada tricijuma (4510 dana),  $t$  vreme proteklo od uzorkovanja do brojanja (dani);  $Z$  - faktor obogaćenja, definisan jednačinom (5):

$$Z = \exp\left(\frac{PQ}{(V_i - V_f)F} \ln \frac{V_i}{V_f}\right) \quad (5)$$

gde je  $P$  - parametar obogaćenja, definisan jednačinom (6);  $Q$  - broj amper časova za datu elektrolizu (Ah),  $V_i$  - početna zapremina uzorka (ml);  $V_f$  - krajnja zapremina uzorka (ml);  $F$  - Faradejeva konstanta (2,975 Ah/g).

$$P = \frac{F (V_i - V_f) \ln Z_{IS}}{Q \ln \frac{V_i}{V_f}} \quad (6)$$

gde je  $Z_{IS}$  faktor obogaćenja ćelije definisan jednačinom (7):

$$Z_{IS} = \frac{R_{SW} - R_b}{R_{BE} - R_b} \quad (7)$$

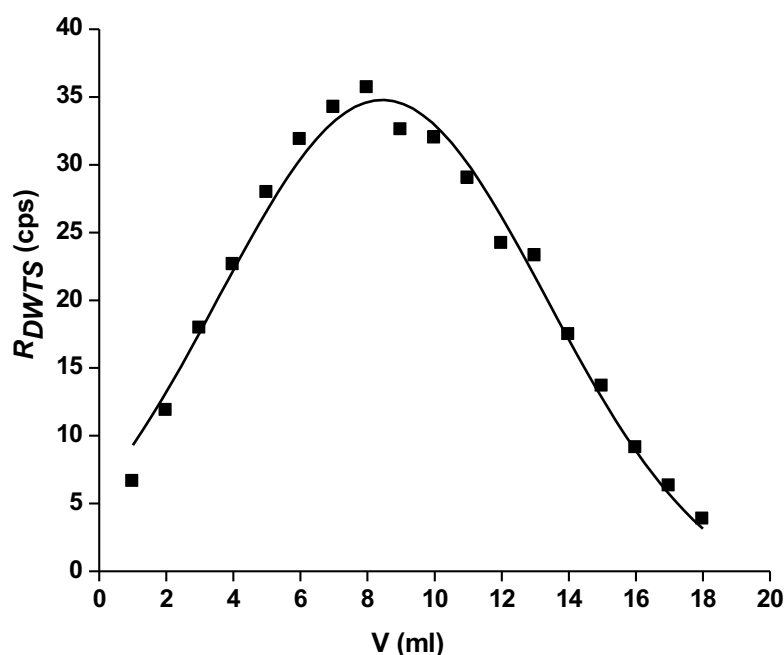
gde je  $R_{SW}$  - odbroj spajkovane destilovane vode nakon elektrolize (cps);  $R_{BE}$  - odbroj vode obeležene tricijumom pre elektrolize (cps).

Prozor za merenje tricijuma podešen je između 1 i 250 kanala. Vreme merenja uzoraka je 18000 s. Svi rezultati merenja dati su sa mernom nesigurnošću koja je izražena kao

proširena merna nesigurnost za faktor  $k = 2$  koji za normalnu raspodelu odgovara nivou poverenja od 95%.

### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

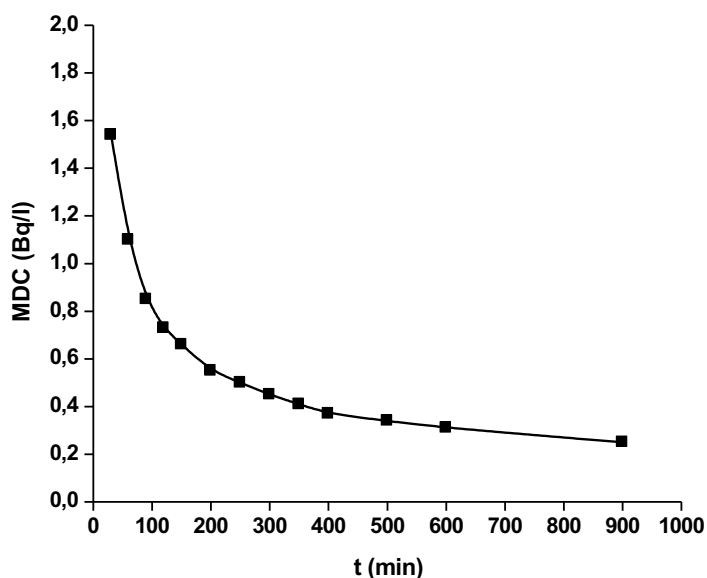
Na slici 1 prikazana je zavisnost odbroja standarda  $R_{DWTS}$  u funkciji različitih odnosa zapremina standarda tricijuma – scintilacioni koktel. Scintilacioni koktel koji je korišćen je OptiPhase Hisafe 3. Na osnovu datog grafika određen je najoptimalniji odnos zapremina uzorak-scintilacioni koktel koji iznosi 8:12 (uzorak-koktel).



**Slika 1. Zavisnost odbroja standarda tricijuma od različitih odnosa zapremina standard – scintilacioni koktel. Na x osi je prikazana zapremina standarda, dok je ostatak do 20 ml scintilacioni koktel**

Efikasnost detektora određena na osnovu formule (1) i iznosi  $(27,5 \pm 0,5)\%$  za odnos standarda i scintilacionog koktela 8:12. Standard je meren u dva ciklusa po 5 min.

Na slici 2 prikazana je zavisnost minimalne detekcione koncentracije (dobijene za uzorak vode sa niskim sadržajem tricijuma koja se koristi za merenje fona) u funkciji vremena merenja. Na slici su prikazani rezultati dobijeni korišćenjem scintilacionog koktela OptiPhase Hisafe 3 i efikasnosti od 27,5. Minimalna detekciona koncentracija za vreme merenja od 300 min iznosi 0,45 Bq/l za zapreminu uzorka od 8 ml. Za izračunavanje MDC po jednačini (3) za faktor obogaćenja  $Z$  uzeta je vrednost 7, kao srednja vrednost za faktor obogaćenja više više elektroliza.



Slika 2. Zavisnost MDC od vremena merenja

Na osnovu gore prikazanih rezultata optimizacije uslova merenja na tečnom scintilacionom detektoru, određen je sadržaj tricijuma u uzorcima površinskih voda i padavina (koji su rezultat jedne elektrolize). Rezultati su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Aktivnost tricijuma u uzorcima površinskih voda i padavina

| Uzorak                             | $^3\text{H}$ (Bq/l) |
|------------------------------------|---------------------|
| Reka Sava april 2017.              | $1,25 \pm 0,19$     |
| Padavine Lazarevac mart 2017.      | $1,64 \pm 0,20$     |
| Reka Gradac mart 2017.             | $1,13 \pm 0,19$     |
| Kravarička reka mart 2017.         | $1,21 \pm 0,19$     |
| Zlotska reka mart 2017.            | $1,33 \pm 0,19$     |
| Reka Kolubara mart 2017.           | $1,17 \pm 0,19$     |
| Reka Veliki lug mart 2017.         | $1,36 \pm 0,19$     |
| Padavine Meteo Stub mart 2017.     | $2,69 \pm 0,24$     |
| Padavine Kragujevac april 2017.    | $1,56 \pm 0,20$     |
| Reka Dunav april 2017.             | $2,88 \pm 0,05$     |
| Padavine Zeleno Brdo februar 2017. | $1,60 \pm 0,20$     |
| Potok Mlaka april 2017.            | $6,16 \pm 0,38$     |
| Padavine Niš april 2017.           | $1,87 \pm 0,21$     |
| Padavine Zeleno Brdo april 2017.   | $1,83 \pm 0,21$     |

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 1, prvenstveno se može zaključiti da su uslovi koji su određeni za merenje na tečnom scintilacionom detektoru pogodni za merenje tricijuma u uzorcima voda iz životne sredine. Aktivnosti tricijuma u uzorcima površinskih voda i padavina prikazuju niske vrednosti i ne razlikuju se mnogo kada su u pitanju površinske vode i padavine. Međutim, sa druge strane iz tabele 1 se može videti



da uzorak Padavine Meteo Stub mart 2017. ima skoro duplo veću aktivnost od ostalih uzoraka padavina. Meteorološka stanica Meteo Stub se nalazi u krugu Instituta "Vinča". U Institutu za nuklearne nauke "Vinča", u Beogradu, nalaze se dva istraživačka reaktora, RA i RB, koji predstavljaju glavni izvor tritijuma u okruženju. Istraživački reaktor RA je teškovodni reaktor, koji je radio od 1959. do 1986. god., sa nominalnom snagom od 6,5 MW. Teška voda (5,3 tone) korišćena je i kao moderator i kao tečnost za hlađenje i imala je koncentraciju tritijuma od oko 0,2 TBq l<sup>-1</sup>. Sekundarni rashladni sistem koristio je vodu iz Dunava posredstvom izmenjivača toplote. U aprilu 1986. god. reaktor RA je stavljen van pogona, a teška voda je drenirana i odložena u rezervoare 1987. godine [9]. Tako odložena teška voda i dalje predstavlja potencijalni izvor tricijuma. Dakle, aktivnost dobijena za padavine Meteo Stub je veća nego na referentnim meteorološkim stanicama u Beogradu ili u Lazarevcu, Kragujevcu ili Nišu. Isto važi i za uzorak Potok Mlaka koji protiče kroz Institut Vinča i preko Bolečice se uliva u Dunav. Aktivnost dobijena u ovom uzorku je 6,16 Bq/l, dok je aktivnost ostalih uzoraka reka bila u opsegu 1,13-2,88 Bq/l. Takođe može se videti da je aktivnost tricijuma u uzorku reke Dunav veći nego u drugim rekama ispitivanim u ovom radu, što ukazuje na to da tricijum u Dunav dospeva u određenoj meri iz drugih izvora lociranih uzvodno. Svi dobijeni rezultati pokazuju da su dobijene aktivnosti tricijuma u datim vodama ispod granica predviđenih zakonskom regulativom [10].

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu su određeni optimalni uslovi merenja na tečnom scintilacionom detektoru Quantulus 1220 u cilju određivanja aktivnosti tricijuma u vodama nakon elektrolitičkog obogaćenja. Određen je optimalni odnos zapremina uzorak - scintilacioni koktel koji iznosi 8:12, određena je efikasnost brojača koja iznosi 27,5% i minimalna detekciona koncentracija koja iznosi 0,45 Bq/l za vreme merenja od 300 min. Dati uslovi primenjeni su na određivanje tricijuma u uzorcima površinskih voda i padavina i pokazano je da se dati spektrometar uz metodu elektrolitičkog obogaćenja može koristiti za određivanje niskih aktivnosti tricijuma u vodama.

#### 5. ZAHVALNICA

Ovaj rad je podržan od strane Ministarstva za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekata broj III43009.

#### 6. LITERATURA

- [1] L. L. Lucas, M. P. Unterweger, Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 105, 2000, 541-549.
- [2] Š. S. Miljanić, Izotopski efekti kod vodonika - Teška voda. Institut "Vinča", 1996.
- [3] R. Cornog, W. F. Libby, Production of radioactive hydrogen by neutron bombardment of boron and nitrogen. *Phys. Rev.* 59, 1941, 1046.
- [4] J. Nikolov, N. Todorović, M. Janković, M. Voštinar, I. Bikit, S. Forkapić, D. Mrđa, M. Vesković. Određivanje tricijuma u vodi – poređenje metoda. *Zbornik radova XXVI Simpozijuma Društva za Zaštitu od Zračenja Srbije i Crne Gore*, 12-14. Oktobar 2011, Tara, 69-73 ISBN 978-86-7306-105-4.
- [5] ASTM D 4107-08 Standard Test Method for Tritium in Drinking Water, 2008.

- [6] M. M. Janković, D. J. Todorović, Z. Keleman, N. R. Miljević, The measurement of tritium in water samples with electrolytic enrichment using liquid scintillation counter. *Nuclear Technology & Radiation Protection*, 27, 2012, 239-246.
- [7] Technical Procedure Note 19, Isotope Hydrology Lab., Procedure and Technique Critique for Tritium Enrichment by Electrolysis at the IAEA Laboratory, IAEA, 1976.
- [8] K. Rozanski, M. Groning. Tritium assay in water samples using electrolytic enrichment and liquid scintillation spectrometry. In: Quantifying uncertainty in nuclear analytical measurements, IAEA-TECDOC-1401, IAEA, Vienna, 2004, 195-217.
- [9] M. Janković, Primena indeksa simetrije za praćenje vremenske promene koncentracije tritijuma u vodama iz životne sredine, doktorska disertacija, Fakultet za Fizičku Hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2013.
- [10] 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 (Sl. gl. RS 86/11 i 97/13).

### **OPTIMIZATION OF LIQUID SCINTILLATION SPECTROMETER QUANTULUS 1220 FOR TRITIUM DETERMINATION IN WATER SAMPLES AFTER ELECTROLYTIC ENRICHMENT**

**Marija JANKOVIĆ<sup>1</sup>, Danijela DANILOVIĆ<sup>2</sup>, Gordana PANTELIC<sup>1</sup>,  
Nataša SARAP<sup>1</sup>, Dragana TODOROVIĆ<sup>1</sup>, Jelena KRNETA NIKOLIĆ<sup>1</sup>,  
Milica RAJAČIĆ<sup>1</sup>, Ivana VUKANAC<sup>1</sup>**

1) *Radiation and Environmental Protection Department, Institute of Nuclear Sciences Vinča, University of Belgrade, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Belgrade, Serbia, marijam@vinca.rs*

2) *Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia*

#### **ABSTRACT**

*The paper presents the optimization of the measurement conditions for Ultra Low Level Liquid Scintillation Spectrometer Quantulus 1220 in order to determine the tritium activity in water samples after electrolytic enrichment. The procedure included determination of efficiency, background, minimal detectable activity, the optimal ratio of the sample volume and scintillation cocktail and the optimal measurement time. The instrument is designed to measure low activity of tritium in natural water samples. For this purpose, samples of surface waters and precipitation are electrolytically enriched and as such are measured on a spectrometer.*