

SÚJCHBO, v.v.i.

Certifikovaná metodika

Screeningová metoda stanovení celkové alfa aktivity ve vodě

Ing. Zdeňka Veselá, Ing. Josef Vošahlík, Mgr. Jan Merta, Jaroslava Buštová, Ing. Ivo Burian, CSc., Mgr. P. Otáhal

Realizační výstup projektu MV ČR:

Stanovení celkové objemové alfa aktivity a beta aktivity a koncentrace vybraných radionuklidů v individuálních zdrojích pitné vody určených k zásobování obyvatelstva
kód VG20102014035

Oponent: Ing. Eduard Hanslík, CSc., Výzkumný ústav vodohospodářský, Praha

Oponent: Eva Šindelková, CSc., Státní úřad pro jadernou bezpečnost, RC České Budějovice

Uplatněno: 1.1.2015

Schválil:

.....
Mgr. Petr Otáhal
vedoucí Odboru jaderné ochrany,
SÚJCHBO, v.v.i.

.....
MUDr. Stanislav Brádka, Ph.D.
ředitel SÚJCHBO, v.v.i.

Obsah

1. CÍL CERTIFIKOVANÉ METODIKY	4
2. VLASTNÍ POPIS METODIKY	4
2.1 CHEMIKÁLIE	4
2.2 MATERIÁL A PŘÍSTROJE	4
2.3 PRACOVNÍ POSTUP	4
2.4 MĚŘENÍ PŘÍPRAVENÉHO VZORKU	5
2.5 STANOVENÍ VÝSLEDKU MĚŘENÍ	5
2.6 VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	6
3 INOVAČNÍ ASPEKTY, NOVOST POSTUPŮ	6
4 POPIS UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY	6
5 SEZNAM POUŽITÉ SOUVISEJÍCÍ LITERATURY	6
6 SEZNAM PUBLIKACÍ A VÝSTUPŮ	7
Příloha č. 1	8
Příloha č. 2	11
Příloha č. 3	12

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SÚJCHBO, v.v.i. Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany,
veřejná výzkumná instituce

ČSN česká státní norma

JKA jednokanálový spektrometr

$C_{\alpha,ND}$ nejmenší detekovatelná celková objemová aktivita alfa

C_{α} celková objemová aktivita alfa

RnDP přeměnové produkty radonu (z ang. Radon Daughters Products)

OAR objemová aktivita radonu

1. CÍL CERTIFIKOVANÉ METODIKY

Cílem screeningové metody je rychlé stanovení celkové objemové aktivity alfa ve vodě v případě radiační havárie spojené s únikem radioaktivních látek do životního prostředí, popřípadě při incidentu kriminálního charakteru, jehož následkem bude nezákonné rozptýlení radioaktivní látky.

2. VLASTNÍ POPIS METODIKY

V současné době se stanovení celkové objemové aktivity alfa provádí podle normy ČSN 75 7611, kdy výsledky stanovení jsou k dispozici v intervalu 24 – 48 hodin po vysušení vzorku. Screeningová metoda rychlého stanovení poskytuje výsledky po 5 hodinách od začátku analýzy.

Schéma metodiky je uvedeno v příloze č. 2

2.1 CHEMIKÁLIE

kyselina dusičná p.a., zředěná destilovanou vodou (1+1)
kyselina dusičná p.a., zředěná destilovanou vodou (1+30)
kyselina chlorovodíková p.a., zředěná destilovanou vodou (1+5)
etalonový roztok uranu, typu ER X
scintilátor ZnS(Ag)
destilovaná voda

2.2 MATERIÁL A PŘÍSTROJE

Ke stanovení se používá běžné laboratorní vybavení a dále:

detekční zařízení typ JKA 300
skleněné měřicí misky
sterilizátor horkovzdušný
vodní lázeň
promývačka s fritou S1 250 ml
čerpadlo

Jednotlivé části jsou zobrazeny a podrobněji popsány v příloze č.1.

2.3 PRACOVNÍ POSTUP

2.3.1 Vzorky vody se odebírají podle pokynů ČSN EN ISO 5667-1 do plastových nádob o objemu minimálně 1litr. Vzorkovnici vymyjeme horkou vodou, vypláchneme kyselinou chlorovodíkovou a destilovanou vodou a vysušíme.

2.3.2 K odstranění radonu (odradonování) použijeme 100 ml vzorku, který se nalijeme do promývačky s fritou S1 250 ml (viz.přílohač. 1 obr. 5). Promývačku spojíme pomocí gumové hadičky s vhodným čerpadlem (viz. příloha č. 1 obr. 6) a zahájíme probublávání. Doba probublávání je závislá na objemové rychlosti čerpadla. Minimální objem prosátého vzduchu je 15 litrů.

2.3.3 K vlastnímu stanovení odměříme do dvou misek po 10 ml vzorku. Do jedné misky přidáme známé množství etalonového roztoku uranu (s aktivitou např. 25,2 Bq)pro zjištění účinnosti stanovení.

Vzorky se odpaří do sucha na vodní lázni (viz. příloha č.1, obr. 4). Odparky promícháme s přídavkem 4 ml destilované vody, přidáme 18,0±0,5 mg scintilátoru na 1 cm² plochy měřicí misky (350 mg pro misku o průměru 50 mm) a po promíchání upravíme na stejnou vrstvu. Takto připravené preparáty sušíme v horkovzdušném sterilizátoru (viz. příloha č.1, obr.3) při 105°C po dobu 1 hodiny.

2.4 MĚŘENÍ PŘÍPRAVENÉHO VZORKU

Směsi odparku vzorku vody se scintilátorem ZnS(Ag) se měří po třech hodinách na detekčním zařízení typu JKA 300 (viz. příloha č.1, obr. 1). Čeká se na rozpad krátkodobých přeměnových produktů radonu. Doba měření pozadí, vzorku i vzorku s přídavkem je 100 s.

2.5 STANOVENÍ VÝSLEDKU MĚŘENÍ

Celková objemová aktivita alfa c_α se vypočítá:

Vzorec č. 1:

$$c_\alpha = \frac{\frac{N_v}{t_v} - \frac{N_p}{t_p}}{\eta \cdot V}$$

kde N_v je počet impulsů za celkovou dobu měření vzorku
 N_p počet impulsů za celkovou dobu měření pozadí
 t_v celková doba měření vzorku v s
 t_p celková doba měření pozadí v s
 V objem zpracovaného vzorku vody v l
 η účinnost měření v s⁻¹.Bq⁻¹

Vzorec č. 2:

$$\eta = \frac{\frac{N_z}{t_z} - \frac{N_v}{t_v}}{a_u \cdot m_u}$$

kde N_z je počet impulsů za celkovou dobu měření vzorku s přidavkem etalonového roztoku uranu
 t_z celková doba měření vzorku s přidavkem etalonového roztoku uranu v s
 a_u měrná aktivita etalonového roztoku uranu v Bq/ g
 m_u hmotnost přidavku etalonového roztoku uranu v g
 N_v, t_v viz Vzorec č.1

Touto metodikou se dosahuje $c_{\alpha,ND}$ 10 Bq/l.

2.6 VYJADŘOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

Výsledky stanovení celkové objemové aktivity alfa c_α se vyjadřují v Bq/ l.

Je-li výsledek stanovení celkové objemové aktivity alfa ve vzorku nižší než nejmenší detekovatelná celková objemová aktivita alfa, uvede se jako výsledek stanovení „nižší než 10 Bq/l“ (< 10 Bq/l).

3 INOVAČNÍ ASPEKTY, NOVOST POSTUPŮ

Odradonování vzorků vod umožňuje výrazně zkrátit dobu měření. Výsledky stanovení celkové objemové aktivity alfa jsou k dispozici po pěti hodinách od začátku analýzy. Důkaz o možném zkrácení metod je uveden v příloze č. 3 Validace metodiky.

4 POPIS UPLATNĚNÍ CERTIFIKOVANÉ METODIKY

Certifikovaná screeningová metoda stanovení celkové alfa aktivity ve vodě bude přínosem pro včasné získání výsledků při kontaminaci zdrojů pitné vody v případě mimořádné situace spojené s únikem radioaktivity do životního prostředí. Metodika je určena jako technická podpora pro potřeby SÚJB, SÚJCHBO, v.v.i. SÚRO, v.v.i. a ostatní držitele povolení k měření a hodnocení obsahu radionuklidů ve vodách.

5 SEZNAM POUŽITÉ SOUVISEJÍCÍ LITERATURY

- [1] ČSN 75 7611
- [2] ČSN EN ISO 5667-1
- [3] ČSN EN ISO 5667-3
- [4] akreditované metodiky LMR-1, SÚJCHBO, v.v.i. - Měření objemové aktivity radonu ve vodě pomocí ionizačních komor

6 SEZNAM PUBLIKACÍ A VÝSTUPŮ

Otáhal, P.: Postup vyhodnocení dopadu radioaktivní kontaminace zdrojů pitné vody pro individuální zásobování při mimořádné situaci; Realizační výstup projektu MV ČR: Stanovení celkové objemové alfa aktivity a beta aktivity a koncentrace vybraných radionuklidů v individuálních zdrojích pitné vody určených k zásobování obyvatelstva. kód VG20102014035, 2014

Obrazová příloha

- 1) Přístroj JKA – lze použít i jiný typ detekčního zařízení se scintilační sondou s obnaženou fotokatodou a světlotěsným měničem vzorku

Technické parametry JKA 300: max.četnost impulzů ze sondy – 30 000imp/s
výstupní napětí 300 – 1300V
max.výstupní proud – 0,5 mA, vnitřně omezeno



- 2) Skleněné misky – např. s průměrem 50 mm



3) Sterilizátor horkovzdušný - lze použít jakýkoliv typ s regulovatelnou teplotou $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$



4) Vodní lázeň- lze použít jakýkoliv typ s regulovatelnou teplotou, popř. topná deska s regulovatelnou teplotou



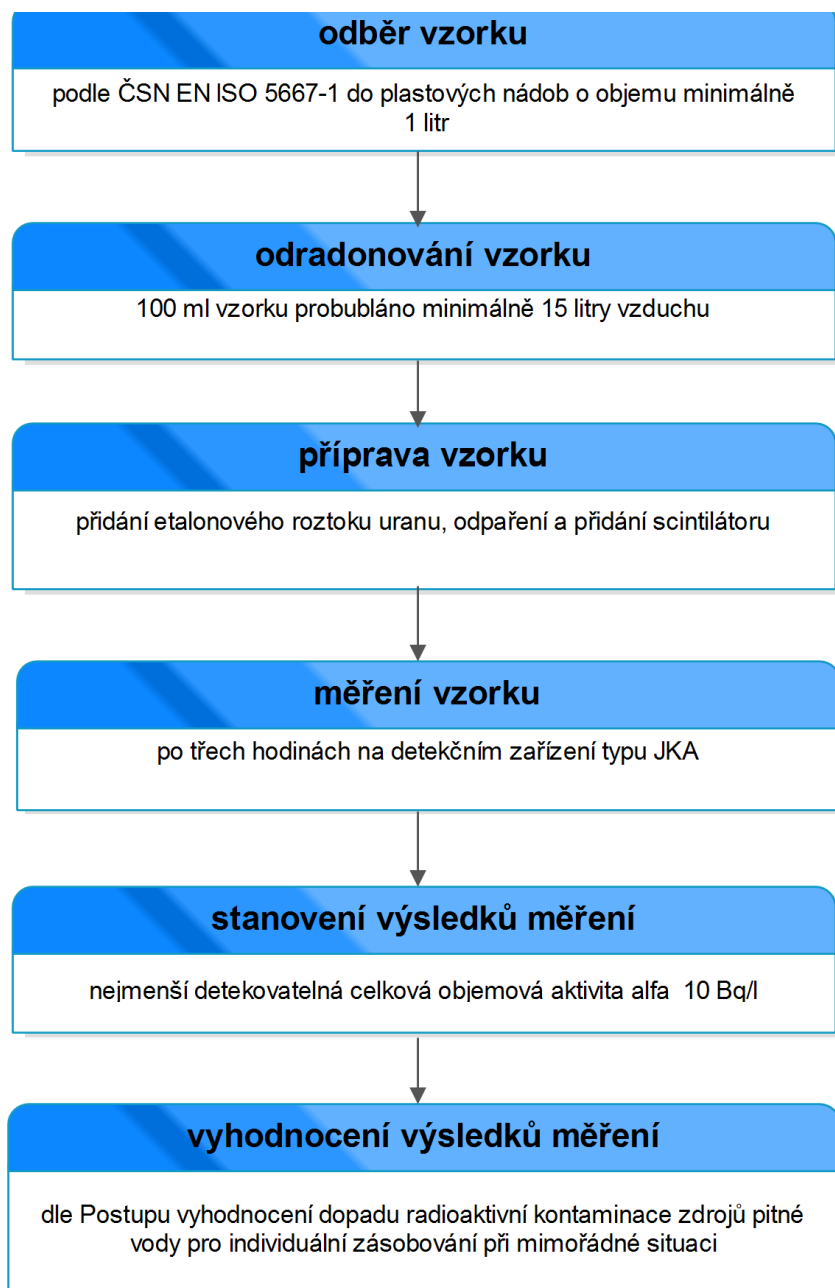
5) Promývačka s fritou S1 250 ml



6) Čerpadlo – lze použít jakékoliv čerpadlo s objemovou rychlostí od 1,5 l/min do 5 l/min



Schéma metodiky



Validace metodiky

Úvod

Dokument shrnuje vliv odradonování vzorku vody při stanovení celkové objemové alfa aktivity postupem uvedeným v metodice „Screeningová metoda stanovení celkové alfa aktivity ve vodě“. Oproti standardně užívané metodě dle ČSN 75 7611 „Jakost vod-Stanovení celkové objemové aktivity alfa“ je zařazením odradonovacího kroku do metody zkrácena doba stanovení celkové objemové alfa aktivity na cca 5 hodin oproti v metodice uvedené době 24-48 hodin. Dosažení tohoto efektu je možno díky odstranění radonu. Po třech hodinách od přípravy vzorku je tento možno měřit bez významného příspěvku dceřiných produktů přeměny radonu.

Vliv odradonování vzorku

Experimentálně byla ověřena možnost odradonování vzorku vody při užití laboratorní promývačky s fritou S1 a při užití 100 ml vzorku. Při těchto experimentech byla nejprve voda obohacena radonem. Po odradonování (probublání) byla ve vzorku stanovena objemová aktivita radonu ve vodě pomocí akreditované metodiky LMR-1, SÚJCHBO, v.v.i. (Měření objemové aktivity radonu ve vodě pomocí ionizačních komor). Účinnost odradonovacího kroku byla ověřena následným stanovením objemové aktivity radonu ve vodě touto metodikou. Následující tabulka prezentuje výsledky stanovení účinnosti odradonovacího kroku při různých objemových rychlostech a různé době probublávání.

Tabulka 1 Účinnost odradonovacího kroku

Počáteční hodnota OAR ve vodě	Objemová rychlost	Doba probublávání	Konečná hodnota OAR ve vodě	Objem prosátého vzduchu	Účinnost odradonování
[Bq/l]	[l/min]	[minut]	[Bq/l]	[l]	[%]
402	5,6	10	0	56	100
2355	5,6	10	1	56	100
1534	5,6	5	1	28	99,9
1534	5,6	5	0	28	100
1534	5,6	5	1	28	99,9
2580	5,6	5	0	28	100
2580	5,6	5	0	28	100
563	5,6	3	2	16,8	99,6
563	5,6	3	0	16,8	100
563	5,6	3	13	16,8	97,7
68115	1,55	10	4	15,5	100
7398	1,55	10	14	15,5	99,8
2566	1,55	10	11	15,5	99,6
1737	1,55	10	5	15,5	99,7
2722	1,55	10	1	15,5	100
2722	1,55	10	6	15,5	99,8
2355	1,55	10	1	15,5	100
1534	1,55	10	1	15,5	99,9
1534	1,55	10	0	15,5	100
1534	1,55	10	1	15,5	99,9
2580	1,55	10	0	15,5	100
2580	1,55	10	0	15,5	100
563	1,55	10	0	15,5	100
563	1,55	10	8	15,5	98,6
563	1,55	10	3	15,5	99,5

Z výše provedených experimentů vyplývá, že pro daný objem vzorku je postačující probublání vzorku minimálním objemem 15 l vzduchu.

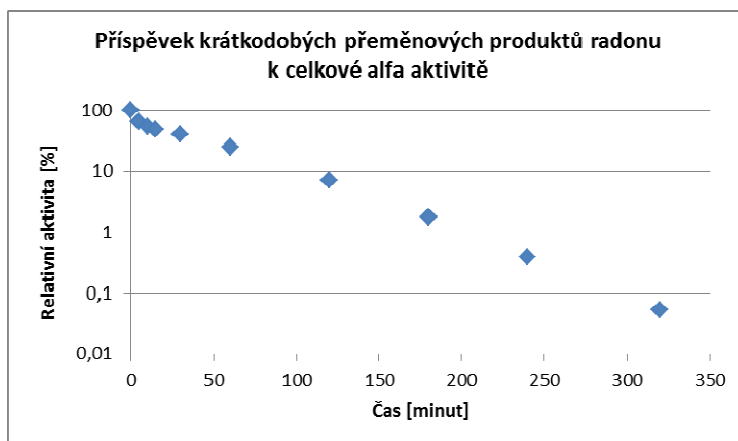
Vliv krátkodobých přeměnových produktů radonu

Radon a jeho krátkodobé přeměnové produkty jsou v měřených vodách přítomny v různých koncentracích. Vzhledem k tomu, že ^{218}Po a ^{214}Po emitují částice alfa, mohou výrazně nadhodnocovat celkovou alfa aktivitu měřeného vzorku. Základní fyzikální charakteristika radonu a jeho krátkodobých přeměnových produktů je prezentována v tabulce 2.

Tabulka 2 Vlastnosti radonu a jeho krátkodobých přeměnových produktů

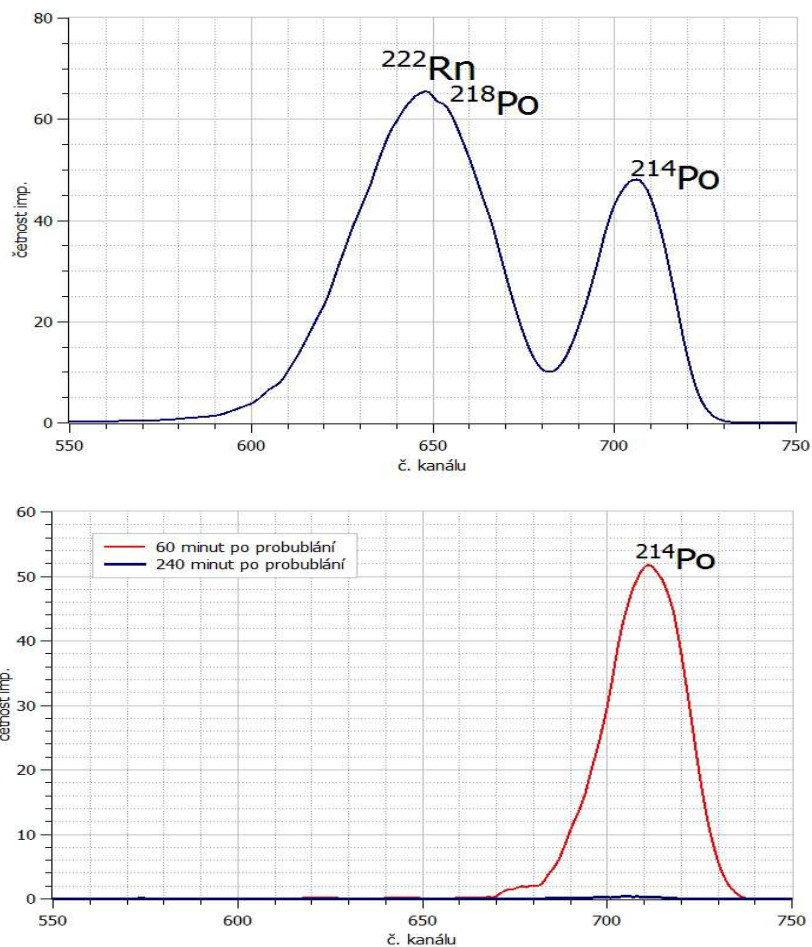
Nuklid	Poločas přeměny	Typ rozpadu	Hlavní energie emitovaných částic [MeV]
^{222}Rn	3,82 dne	alfa	5,49
^{218}Po	3,1 minut	alfa	6,00
^{214}Pb	26,8 minut	beta	0,67; 0,72
^{214}Bi	19,9 minut	beta	3,27; 1,54; 1,51
^{214}Po	0,16 milisekund	alfa	7,69

Následující obrázek prezentuje teoretický pokles alfa aktivity vzorku po odstranění radonu ze vzorku vody a následném rozpadu krátkodobých přeměnových produktů radonu (případ zanedbatelné objemové aktivity zářičů jiných než „radonových“).



Obrázek 1 Teoretický pokles celkové alfa aktivity vzorku

Ověření teoretických výpočtů vlivu krátkodobých přeměnových produktů radonu bylo provedeno s využitím kapalinového scintilačního spektrometru.



Obrázek 2 Výsledky kapalně scintilační spektrometrie

Horní část ukazuje odezvu při radioaktivní rovnováze (mezi radonem a jeho RnDP). Levý pík je součtem odezvy dané ^{222}Rn a ^{218}Po , pravý je dán ^{214}Po .

Dolní část ukazuje stav po odstranění radonu. Vzhledem k tomu, že RnDP tvoří část uran-radiové řady a při absenci dlouhodobého mateřského radionuklidu (^{222}Rn) je možno po 60 minutách po probublání pozorovat stav demonstrováný obr. 2. Vzhledem k tomu, že ^{218}Po se rozpadá s poločasem přeměny 3,1 minut, je jeho přítomnost v naměřeném alfa spektru minimální (oblast okolo 650 kanálu). ^{214}Po je přeměnovým produktem ^{214}Bi s poločasem přeměny 19,9 minut. Odezva ^{214}Po je díky delšímu poločasu mateřského radionuklidu pozorovatelná po 60 minutách a v grafu demonstrována červenou křivkou. Po 240 minutách je přítomnost ^{214}Po v podstatě neměřitelná (viz. modrá křivka v dolní části).

Konfrontace

Pro potřeby ověření byla provedena řada experimentů, při nichž byla stanovována celková objemová aktivita alfa ve vodě pomocí ČSN 75 7611. V tabulce 3 jsou uvedeny počáteční hodnoty stanovení celkové objemové aktivity alfa z připraveného roztoku obohaceného uranem. První měření jsou u každého vzorku zahájena asi 10 minut po vysušení vzorku.

Tabulka 3 Výsledky měření c_α před oradonováním

Čas měření (po vysušení vzorku)	c_α (Bq · l ⁻¹)
10 minut	20,58
3 hodiny	18,83
5 hodin	21,62
24hodin	18,59

Průměrná hodnota celkové objemové aktivity alfa z provedených stanovení je $19,9 \pm 1,4$ Bq/l.

Tento vzorek byl oradonována hodnotu OAR ve vodě 2722 Bq/la poté byl vzorek této vody o objemu 100 ml převeden do laboratorní promývačky s fritou S1 a výše popsaným způsobem odradonován na hodnotu OAR 1 Bq/l.

Následující tabulky 4,5 a 6 dokladují vhodnost předkládané metodiky. Jedná se o měření celkové objemové alfa aktivity v definovaném časovém sledu. První hodnota stanovení celkové alfa aktivity je po cca 2 hodinách od konce odradonování.

Tabulka 4 Výsledky měření c_α 1.vzorku

Čas měření (po vysušení vzorku)	c_α (Bq · l ⁻¹)
10 minut	174,48
30 minut	108,07
1 hodina	57,82
1,5 hodiny	23,65
2 hodiny	23,41
2,5 hodiny	21,05
3 hodiny	22,46
4 hodiny	22,67
24hodin	19,18

Tabulka 5 Výsledky měření c_α 2.vzorku

Čas měření (po vysušení vzorku)	c_α (Bq · l ⁻¹)
10 minut	196,82
30 minut	102,56
1 hodina	60
1,5 hodiny	29,54
2 hodiny	28,09
2,5 hodiny	17,24
3 hodiny	18,42
4 hodiny	17,3
24hodin	19,82

Tabulka 6 Výsledky měření c_{α} 3. vzorku

Čas měření (po vysušení vzorku)	c_{α} (Bq.l ⁻¹)
10 minut	179,22
30 minut	102,77
1 hodina	43,74
1,5 hodiny	34,56
2 hodiny	23,07
2,5 hodiny	18,40
3 hodiny	18,15
4 hodiny	18,16
24hodin	19,73

V tabulkách červeně vyznačené hodnoty prezentují čas měření cca 5 hodin po konci odradonovacího kroku. Výsledky odpovídají průměrné hodnotě celkové objemové aktivity alfa zjištěné před odradonováním vzorku (19,9 Bq/l).

Závěr

Výše uvedená měření dokazují, že zamýšlená metodika je vhodná pro rychlé screeningové stanovení celkové alfa aktivity ve vzorcích vody. Z provedených experimentů je patrné, že radon lze odstranit odradonovacím krokem (proubláním) a vliv produktů přeměny radonu vyčkáním 3-5 h. Tím se výrazně zkrátí doba mezi odběrem a zjištěním objemové aktivity.