

# **Porovnanie postupov na stanovenie celkovej aktivity alfa v minerálnych vodách**

**A. Belanová, M. Vršková, K. Vladová, J. Merešová**

Výskumný ústav vodného hospodárstva

Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, Slovensko

e-mail: [belanova@vuvh.sk](mailto:belanova@vuvh.sk)

# Úvod

- Na monitorovanie rádioaktivity vôd sa používajú skupinové ukazovatele:
  - celková objemová aktivita alfa
  - celková objemová aktivita beta
- V prípade prekročenia príslušných limitov (na Slovensku Vyhláška MZ SR č. 528/2007) sú vzorky podrobené ďalšej analýze, pri ktorej sa stanovujú koncentrácie jednotlivých rádionuklidov ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $U_{\text{nat}}$ )

# Metódy stanovenia

- Na stanovenie celkovej aktivity alfa sa používa celé spektrum metód v závislosti od typu vzorky a vybavenia laboratória
- Najbežnejším spôsobom spracovania vzorky vody je jej odparenie do sucha a následné žíhanie, zvyšok po žíhaní sa meria použitím plynových detektorov, scintilačnými sondami (pre alfa žiariče je často používaný ZnS) alebo polovodičovými detektormi
- Všeobecná tendencia súčasného vývoja metód stanovenia celkovej alfa aktivity v minerálnych a liečivých vodách je zameraná najmä na použitie **kvapalinovej scintilačnej spektrometrie (LSC)**

# Nevýhody klasických metód

- Vzorky prírodných vôd majú rôzny obsah solí - vytváranie nehomogénnej tenkej vrstvy na meracej miske a efekt samoabsorpcie môže vplývať na detekciu alfa častíc
- Postupy neposkytujú informácie o energii detegovaného žiarenia a nie je možné vo všeobecnosti odhadnúť pôvod nezvyčajného výsledku bez ďalších analýz
- Väčšina detektorov je okienková - účinnosť detekcie je často 25 % a menej, preto musí byť doba merania dostatočne dlhá na získanie potrebných detekčných limitov
- Stanovenie alfa a beta žiaričov si zvyčajne vyžaduje dve nezávislé merania, pri niektorých proporcionálnych detektoroch možno aktivitu alfa a beta stanovovať súčasne

# Výhody LSC

- Nie sú problémy so samoabsorpciou vo vzorke, napriek tomu môžu byť niektoré svetelné záblesky vznikajúce v scintilátore absorbované v procese zhášania, ktorý znižuje účinnosť detekcie - aby sa získali presné výsledky, musí byť tento fakt zohľadnený
- Kvapalinové scintilačné spektrometre poskytujú informáciu o energii emitovaného žiarenia, ktorá je veľmi cenná na odhadnutie pôvodu neobvyklých výsledkov
- Alfa a beta udalosti môžu byť zaznamenané oddelene na základe ich rozdielneho tvaru impulzu, preto je možné stanovovať v tej istej vzorke alfa a beta aktivitu súčasne
- V prípade alfa častíc a vysoko-energetických beta častíc je účinnosť detekcie blízka 100 %

# Porovnávané metódy

- **Meranie proporcionálnym detektorom podľa normy STN 75 7611**
- **Zrážacia metóda podľa štandardnej metódy 7110 C**
- **Meranie kvapalinovou scintilačnou spektrometriou (LSC) podľa návrhu ISO/CD 11704**

# Vzorky

- Pre porovnanie postupov sme zvolili balené minerálne vody s mineralizáciou od 1,7 do 3,1 g.l<sup>-1</sup> dostupné v obchodnej sieti
- V posledných rokoch vzrastá konzumácia minerálnych vôd, ktoré nahrádzajú vodovodnú vodu v pitnom režime obyvateľstva - so zvýšenou mineralizáciou však stúpa pravdepodobnosť zvýšeného obsahu prírodných rádionuklidov

# Meranie podľa normy STN 75 7611

- Preparát na meranie sme pripravili odparením vzorky vody a spálením odparku pri teplote 430 °C (2 hod)
- 0,2 g popola sme navážili na niklovú misku a pokvapkali alkoholom, aby sa vzorka rovnomerne rozmiestnila
- Po vysušení sme vzorku merali na nízko-energetickom alfa/beta merači IN20
- Táto metóda neseparuje alfa rádionuklidy zo vzoriek, čo pri vysoko-mineralizovaných vzorkách spôsobuje zníženie detekčnej účinnosti



# Zrážacia metóda

- Táto metóda je vhodná pre vzorky pitných vôd s vysokou mineralizáciou ( $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  a viac) - eliminuje problém s vysokým obsahom rozpustených solí a zvyšuje citlivosť
- Všetky alfa žiariče, ktoré sú predmetom záujmu (hlavne izotopy rádia, uránu a tória), sme vyzrážali s nosičmi bária a železa, čím sme odseparovali alfa rádionuklidy od ostatných rozpustených solí
- Spoločné zrazeniny sme prefiltrovali a merali sme alfa aktivitu na nízkořadovom alfa/beta merači IN20

# Meranie LSC podľa ISO/CD 11704

- Táto metóda je vhodná pre surovú a vodovodnú vodu, ktorá má zvyšok po vysušení menej ako  $5 \text{ g.l}^{-1}$
- Vzorku vody sme po okyslení na  $\text{pH} \sim 2,5$  pomalým odparením približne 10-násobne zakoncentrovali
- Po prenesení vzorky do vialky a zmiešaní so scintilátorom Ultima Gold LLT v pomere 8 : 12 ml (vzorka : scintilátor) sme vzorku merali na kvapalinovom scintilačnom spektrometri TriCarb 2900TR

# Meranie LSC podľa ISO/CD 11704

- Podmienky merania sme optimalizovali pre alfa/beta diskrimináciu štandardmi  $^{241}\text{Am}$  a  $^{40}\text{K}$
- Účinnosť merania alfa častíc závisí od energie alfa žiaričov, ktoré boli použité na kalibráciu - najlepšie výsledky sa získajú, keď je rádionuklid na kalibráciu zvolený tak, aby bol čo možno najbližšie k energii rádionuklidu vo vzorke, v opačnom prípade sa môže objaviť systematická chyba. Preto sme zvolili na kalibráciu štandard  $U_{\text{nat}}$ , podobne ako aj v predchádzajúcich dvoch metódach.
- Impulzy boli zaznamenávané v meracom okne 20 – 450 keV

# Sledované parametre stanovenia

	<b>STN 75 7611</b>	<b>Zrážacia metóda</b>	<b>LSC</b>
<b>Objem vzorky [ml]</b>	200 - 1000	500	200
<b>Doba spracovania [hod]</b>	24 - 48	6 - 8	6
<b>Doba merania [hod]</b>	2,2	2,2	1
<b>Účinnosť [%]</b>	5,5	12,0	88,0
<b>Pozadie [cps]</b>	0,002	0,002	0,017
<b>NVA [Bq.l<sup>-1</sup>]</b>	0,045	0,009	0,053
<b>NDA [Bq.l<sup>-1</sup>]</b>	0,132	0,027	0,115

# Sledované parametre stanovenia

- Účinnosť merania proporcionálnym detektorom je veľmi nízka a kladie veľké nároky na dobu merania, účinnosť LCS merania pre alfa častice je 88 % a umožňuje skrátenie doby merania
- Pracovný postup zrážacej metódy je relatívne náročný a príprava viacerých vzoriek naraz je obmedzená, pri LSC a STN 75 7611 možno simultánne spracovať väčšie množstvo vzoriek v závislosti od prístrojového vybavenia laboratória
- Nízkopozadový merač IN20 umožňuje meranie 8 vzoriek súčasne, kvapalinový scintilačný spektrometer TriCarb 2900TR umožňuje meranie iba jednej vzorky
- Výhodou metódy STN 75 7611 je minimálne používanie chemikálií, zrážacia metóda má vyššie náklady na chemikálie a je prácnejšia, nevýhodou metódy LSC je vznik organického odpadu z použitého scintilačného koktailu

# Porovnanie výsledkov stanovenia

Minerálna voda	Mineralizácia [g.l <sup>-1</sup> ]	Celková objemová aktivita alfa [Bq.l <sup>-1</sup> ]		
		STN 75 7611	Zrážacia metóda	LSC
Korytnica	3,110	0,07 ± 0,07	0,07 ± 0,05	-
Mitická	1,828	0,09 ± 0,09	0,07 ± 0,03	0,05 ± 0,03
Fatra	2,911	< 0,04	0,07 ± 0,04	< 0,05
Ľubovnianska	2,374	0,34 ± 0,18	0,20 ± 0,16	0,22 ± 0,20
Kláštorná	1,863	0,23 ± 0,17	0,20 ± 0,19	0,19 ± 0,17
Budiš	2,406	0,53 ± 0,25	0,44 ± 0,30	0,65 ± 0,50
Slatina	1,714	0,33 ± 0,16	0,26 ± 0,18	-

# Záver

- Výsledky stanovenia celkovej aktivity alfa v minerálnych vodách sú porovnateľné pre všetky tri testované metódy
- Pri výbere metódy je potrebné zvážiť jej výhody a nevýhody v závislosti od účelu merania a možností laboratória
- Pre vody s vyššou mineralizáciou je odporúčaná zrážacia metóda alebo meranie LSC
- Detekčný limit je najnižší pri zrážacej metóde, ale je prácna, a preto nie je vhodná na účely monitoringu
- Výhodou merania LSC je nenáročnosť a minimálna doba spracovania vzorky a najmä vysoká účinnosť detekcie
- Nevýhodou LSC metódy je dlhší čas merania, nakoľko sa každá vzorka meria samostatne
- Výhodou viacdetrových systémov je súčasné meranie viacerých vzoriek

Ďakujem za pozornosť