



Environmental



# RADIOLOGICKÉ METODY V HYDROSFÉŘE 13

**Tomáš Bouda (ALS Czech Republic, s.r.o.)**

**KOMPLEXNÍ STANOVENÍ PŘIROZENÝCH A UMĚLÝCH  
RADIONUKLIDŮ VE VODÁCH KOMBINACÍ RADIOANALYTICKÝCH  
METOD S HMOTNOSTNĚ SPEKTROMETRICKÝMI METODAMI ICP**

Geochemistry

Metallurgy

Mine Site

Inspection

Coal

Oil & Gas

Asset Care

Tribology

Environmental

Food & Pharmaceutical



**RIGHT SOLUTIONS RIGHT PARTNER**



**ÚVOD** Radionuklidy se dosud převážně stanovují měřením jejich charakteristického záření, tj. radiochemickými či radiometrickými metodami. V těchto metodách se přímo stanovuje/měří aktivita **A**, tj. počet radioaktivních přeměn zájmového radionuklidu za jednotku času.

Hmotnostní spektrometrické metody, které se normálně používají pro stanovení isotopů prvků, mohou být použity také pro stanovení radionuklidů. Těmito metodami se přímo měří počet atomů **N** zájmového radionuklidu a aktivita se vypočítá podle vztahu:

$$A = N * \ln(2) / T_{1/2}$$

Radioanalytické metody se používají pro krátkodobé radionuklidy, zatímco hmotnostně spektrometrické metody jsou vhodné zejména pro dlouhodobější radionuklidy, neboť stejné aktivitě odpovídá vyšší počet atomů.

**V komerční radiochemické laboratoři, kde je hlavní požadavek kladen na komplexitu poskytovaných služeb, rychlost a cenu, je nutnost kombinace obou těchto postupů nezbytná.**

V naší laboratoři používáme radioanalytické metody založené na měření záření alfa, beta i gama. Přehled radioanalytických metod analýzy vod používaných naší laboratoří je uveden v **Tabulce 1**.

**Tabulka 1 – část 1: Přehled radioanalytických metod ke stanovení přirozených a některých umělých radionuklidů používaných v laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o.**



Stanovovaný radionuklid /parametr	Princip metody	Literatura
<b>Celková objemová aktivita alfa</b> (nezasolené a čiré vody)	Připraví se směs odparku se luminoforem ZnS(Ag). Měří se fotony emitované při interakci záření alfa s luminoforem ve světlotěsném měničů pomocí nezakrytého fotonásobiče.	ČSN 75 7611 Kap. 4 [2]
<b>Celková objemová aktivita alfa</b> (nezasolené vody s vyšším podílem nerozpuštěných látek či s tmavým odparkem)	Přímé měření záření alfa emitovaného vyžíhaným odparkem pomocí proporcionálního detektoru.	ČSN 75 7611 Kap. 5 [2]
<b>Celková objemová aktivita alfa</b> (vody s vyšší salinitou, mořské vody)	Radionuklidy emitující záření alfa se spolusráží se sraženinou BaSO <sub>4</sub> a Fe(OH) <sub>3</sub> . Aktivita alfa odfiltrované sraženiny se měří proporcionálním detektorem.	ČSN 75 7610 [3]
<b>Celková objemová aktivita beta</b>	Přímé měření záření beta vyžíhaného odparku proporcionálním detektorem.	ČSN 75 7612 [4]
<b>Uran</b> spektrofotometricky (nejde o radioanalytickou metodu) a výpočet aktivity <sup>238</sup> U	Uran je nakoncentrován a separován od rušivých prvků sorpcí na silikagelu a poté je stanoven spektrofotometricky s činidlem arsenazo III.	ČSN 75 7614 [5]

## Tabulka 1 – část 2: Přehled radioanalytických metod ke stanovení přirozených a některých umělých radionuklidů používaných v laboratořích ALS Czech Republic, s.r.o.



Stanovovaný radionuklid /parametr	Princip metody	Literatura
<b><sup>226</sup>Ra</b> (po nakoncentrování scintilační emanometrií)	Po nakoncentrování <sup>226</sup> Ra spolurážením s molybdátosfosforečnanem vápenatým za přítomnosti polyethylenglykolu se <sup>226</sup> Ra stanovuje měřením jeho dceřiného produktu <sup>222</sup> Rn scintilační emanometrií (měří se fotony světla z interakce záření alfa emitovaného <sup>222</sup> Rn a jeho krátkodobými dceřinými produkty se scintilátorem ZnS(Ag) na stěnách scintilační komory).	ČSN 75 7622 [6]
<b><sup>222</sup>Rn</b> (scintilační gamaspektrometrií)	Přímé stanovení <sup>222</sup> Rn měřením záření gama jeho krátkodobých dceřiných produktů přeměny scintilační gamaspektrometrií s použitím studnového krystalu NaI(Tl).	ČSN 75 7622 Kap. 6 [7]
<b><sup>222</sup>Rn</b> (scintilační emanometrií)	Stanovení <sup>222</sup> Rn scintilační emanometrií (viz princip stanovení <sup>226</sup> Ra) s využitím podtlaku k jeho převedení do scintilační komory.	ČSN 75 7622 Kap. 5 [8]

# Tabulka 1 – část 3: Přehled radioanalytických metod ke stanovení přirozených a některých umělých radionuklidů používaných v laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o.



Stanovovaný radionuklid /parametr	Princip metody	Literatura
<p><b><sup>210</sup>Po</b> (po nakoncentrování na ZnS(Ag) detekce scintilací)</p>	<p><sup>210</sup>Po obsažené ve vodě se selektivně nakoncentruje sorpcí na luminoforu ZnS(Ag). Měří se fotony emitované při interakci záření alfa <sup>210</sup>Po s luminoforem ve světlotěsném měniči pomocí nezakrytého fotonásobiče.</p>	<p>ČSN 75 7626 [9]</p>
<p><b><sup>210</sup>Pb</b> (po nakoncentrování sorpcí na čerstvě vysráženém ZnS měření záření beta dceřiného <sup>210</sup>Bi)</p>	<p><sup>210</sup>Pb obsažené ve vodě se selektivně nakoncentruje sorpcí na luminoforu ZnS(Ag). Záření beta jeho přeměnového produktu <sup>210</sup>Bi se se po cca 20 dnech měří proporcionálním detektorem.</p>	<p>Health Phys 46 (1984), No. 5, s. 1131 [10]</p>
<p>Přirozené radionuklidy <sup>234</sup>Th, <sup>230</sup>Th, <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>235</sup>U, <sup>231</sup>Pa, <sup>227</sup>Ac, <sup>223</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>228</sup>Th, <sup>224</sup>Ra, <sup>40</sup>K resp. umělé radionuklidy jako např. <sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs, <sup>131</sup>I, <sup>241</sup>Am a další (gamaspektrometrie s vysokým rozlišením)</p>	<p>Polovodičová gamaspektrometrie s vysokým rozlišením bez nakoncentrování vzorku nebo po nakoncentrování vzorku odpařením do Marinelliho nádoby 450/1000 mL. Případně příprava odparku do hliníkové misky o průměru 50 mm. Při požadavku na stanovení <sup>226</sup>Ra je nutno vzorek hermetizovat.</p>	<p>ČSN ISO 10703 [11]</p>

# Tabulka 1 – část 4: Přehled radioanalytických metod ke stanovení přirozených a některých umělých radionuklidů používaných v laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o.



Stanovovaný radionuklid /parametr	Princip metody	Literatura
$^{226}\text{Ra}$ a $^{228}\text{Ra}$ (gamaspektrometrie s vysokým rozlišením)	Po nakoncentrování izotopů Ra spolurážením s molybdátosfosforečnanem vápenatým za přítomnosti polyethylenglykolu se odfiltrovaná a vysušená sraženina hermetizuje na 50mm hliníkové misce parafinem. Měří se po cca 20 dnech polovodičovou gamaspektrometrií.	ČSN ISO 10703 [11]
$^{226}\text{Ra}$ , $^{228}\text{Ra}$ a $^{228}\text{Th}$ (gamaspektrometrie s vysokým rozlišením)	Po nakoncentrování izotopů Ra a Th spolusrážením s $\text{BaSO}_4$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se odfiltrovaná a vysušená sraženina hermetizuje na 50mm hliníkové misce parafinem. Měří se po cca 20 dnech polovodičovou gamaspektrometrií.	ČSN ISO 10703 [11]
Tritium $^3\text{H}$ (T) (kapalinová scintilační spektrometrie, LSC)	Tritium ve formě HTO se od umělých a přirozených radionuklidů oddestiluje z prostředí $\text{Na}_2\text{CO}_3$ a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a aktivita beta T se měří kapalinovým scintilačním spektrometrem.	ČSN ISO 9698 [12]
$^{90}\text{Sr}$ (po separaci a nakoncentrování měření záření beta dceřiného $^{90}\text{Y}$ )	$^{90}\text{Sr}$ se nakoncentruje a separuje se pomocí selektivního sorbentu ( <i>Sr resin</i> /TRISKEM International, Francie/), výtěžek se stanovuje pomocí přídatku stabilního Sr metodou ICP. Po nárůstu dceřiného $^{90}\text{Y}$ se měří jeho záření beta proporcionálním detektorem.	ASTM D5811-08 [13]

# METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS LIFE SCIENCES VE ŠVÉDSKU



## ICP-SFMS

Metoda ICP-SFMS umožňuje přímou analýzu jistých „obtížných“ typů vzorků, které nemohou být analyzovány konvenční metodou ICP-MS. Rozdíl spočívá v konstrukci hmotnostního analyzátoru, který separuje isotopy rozdílných hmotností. V analyzátoru ICP-SFMS se místo tzv. kvadrupólu používá magnetický sektor v kombinaci s elektrostatickým analyzátozem. Sektorový přístroj může separovat částice s mnohem menším rozdílem hmotností než přístroj vybavený kvadrupólem. Tato technika se proto často nazývá ICP-MS spektrometrie s vysokým rozlišením (*high resolution*) - HR-ICP-MS. Její vyšší rozlišení umožňuje zabránit interferencím, které se vyskytují v jistých typech vzorků, např. v mořské vodě nebo v biologických vzorcích. Ve vzorcích, kde se tyto interference nevyskytují, může technika ICP-SFMS být použita v nízkém rozlišení a tak je možno dosáhnout extrémně nízkých detekčních limitů, pro některé prvky na úrovni **ng/L (ppt)** resp. **pg/L (ppq)**. Standardní směrodatná odchylka měření isotopových poměrů metodou ICP-SFMS za optimálních podmínek je lepší než 0.05 % relativních (používá se k datování a dále k forenzní isotopové analýze).



## MC-ICP-MS

Vysoké přesnosti měření izotopových poměrů je možné dosáhnout pomocí multikolektorového (MC) ICP-SFMS přístroje. V tomto přístroji je hmotnostní separace založená na stejném principu jako v ICP-SFMS. Vyšší preciznosti je dosaženo simultánním měřením až 9 izotopů pomocí individuálních detektorů. Standardní směrodatná odchylka měření izotopových poměrů je až 0.001 % relativních.

## Rutinně stanovené radionuklidy v laboratořích ALS

V **Tabulce 2** je uveden přehled radionuklidů, k jejichž stanovení ve vodách se rutinně používá technika **ICP-SFMS** v našich laboratořích ALS Life Sciences ve Švédsku.  $T_{1/2}$  je poločas radioaktivní přeměny stanoveného radionuklidu v letech [r],  $a_m$  je hmotnostní aktivita radionuklidu v [Bq/ng]. Dále jsou uvedeny hodnoty LOQ (limit of quantification; mez stanovitelnosti) v [ng/L] a též v [Bq/L]. Pokud se před stanovením provádí separace a koncentrace, je to v tabulce vyznačeno (\*).



**Tabulka 2: Parametry techniky ICP-SFMS používané v ALS pro stanovení radionuklidů ve vodách**



RADIO-NUKLID	T <sub>1/2</sub> [r]	a <sub>m</sub> [Bq/ng]	PITNÁ VODA		MOŘSKÁ VODA	
			LOQ [ng/L]	LOQ [Bq/L]	LOQ [ng/L]	LOQ [Bq/L]
<sup>238</sup> U	4.468E+09	<b>1.24E-05</b>	0.5	<b>6.2E-06</b>	5	<b>6.2E-05</b>
<sup>235</sup> U	7.038E+08	<b>8.00E-05</b>	0.05	<b>4.0E-06</b>	0.5	<b>4.0E-05</b>
<sup>234</sup> U	2.455E+05	<b>0.230</b>	0.005	<b>0.001</b>	0.05	<b>0.012</b>
<sup>232</sup> Th	1.405E+10	<b>4.06E-06</b>	0.5	<b>2.0E-06</b>	5	<b>2.0E-05</b>
<sup>230</sup> Th	7.538E+04	<b>0.763</b>	0.005	<b>0.004</b>	0.10	<b>0.08</b>
<sup>226</sup> Ra	1600	<b>36.6</b>	0.0001*	<b>0.004*</b>	0.0001*	<b>0.004*</b>
<sup>233</sup> U	1.592E+05	<b>0.357</b>	0.005	<b>0.002</b>	0.05	<b>0.018</b>
<sup>236</sup> U	2.342E+07	<b>0.00239</b>	0.005	<b>0.00001</b>	0.05	<b>0.00012</b>
<sup>239</sup> Pu	24110	<b>2.29</b>	0.001*	<b>0.002*</b>	0.001	<b>0.002*</b>
<sup>240</sup> Pu	6563	<b>8.40</b>	0.001*	<b>0.008*</b>	0.001	<b>0.008*</b>
<sup>87</sup> Rb	4.800E+10	<b>3.17E-06</b>	300	<b>0.001</b>	3000	<b>0.010</b>

Poznámka: Hodnoty označené "\*" jsou po provedení separace / koncentrace.



V současné době se v rámci ALS používá metoda ICP-SFMS zejména ke stanovením isotopů U a Th ve vodách, kde tato metoda nemá konkurenci z hlediska přesnosti, preciznosti, komplexnosti, rychlosti stanovení a konečně i ceny stanovení. Objemová aktivita  $^{230}\text{Th}$  je v běžných podzemních vodách pod mezí stanovitelnosti 4 mBq/L, objemová aktivita  $^{232}\text{Th}$  je vesměs nižší než 100  $\mu\text{Bq/L}$  a pohybuje se v rozmezí 1 - 100  $\mu\text{Bq/L}$ . Objemová aktivita  $^{238}\text{U}$  je typicky v rozmezí 1 – 250 mBq/L, aktivita jeho dceřinného produktu  $^{234}\text{U}$  je v rozmezí 2.5 – 500 mBq/L, a jak je v podzemních i povrchových vodách obvyklé, je objemová aktivita  $^{234}\text{U}$  cca 1.3 – 6.2 krát vyšší než objemová aktivita mateřského  $^{238}\text{U}$ . Aktivita  $^{235}\text{U}$  je v očekávaném poměru k aktivitě  $^{238}\text{U}$ , a to i při velmi nízkých aktivitách  $^{238}\text{U}$ . Naši zahraniční klienti požadují též stanovení  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{240}\text{Pu}$  a též  $^{87}\text{Rb}$ .

Pro stanovení krátkodobějších radionuklidů se stále používají a budou používat radioanalytické metody, protože není nutné v mnoha případech provádět tak náročné koncentrační a separační postupy pro použití techniky ICP-SFMS. Navíc je pro tato stanovení i významně levnější přístrojová technika. Kombinované používání obou technik nám však umožnilo zvýšit kapacitu naší radioanalytické laboratoře, zkrátit dodací doby a splnit prakticky veškeré požadavky klientů na analýzy radionuklidů v běžných přírodních vodách, ale i při monitorování okolí současných a i budoucích jaderných elektráren.

## OPTIMALIZACE ROZBORU PITNÝCH VOD NA OBSAH RADIONUKLIDŮ



Při hodnocení pitných vod z hlediska obsahu radionuklidů se v České republice ale i ve světě stanovují nejprve základní radiologické parametry - celková objemová aktivita alfa a beta, objemová aktivita  $^{222}\text{Rn}$  a případně objemová aktivita tritia. Dojde-li k překročení limitních hodnot (směrných hodnot), vyžaduje legislativa stanovení dalších radionuklidů, aby bylo vysvětleno zvýšení základních radiologických parametrů a aby mohla být provedena nápravná opatření. V **Tabulce 3** je uveden přehled mezních hodnot objemových aktivit radionuklidů, při jejichž překročení se nesmí voda dodávat odběratelům v České republice (jde o **Tabulku č. 5 z Přílohy č. 10 Vyhlášky SÚJB č. 499/2005 Sb.** o radiační ochraně). V posledních sloupcích Tabulky 3 je uveden detekční limit dosahovaný v ALS včetně stručné identifikace používané metody.

# Tabulka 3: Mezní hodnoty objemových aktivit, při jejichž překročení se nesmí voda dodávat v ČR



Radionuklid	Mezní hodnoty objemové aktivity [Bq/L]			Metoda používaná v ALS ke stanovení daného radionuklidu	Nejmenší detekovatelná objemová aktivita dosažitelná v ALS [Bq/L]
	Balená kojenecká voda	Pitná voda pro veřejné zásobování, balená pramenitá voda, balen pitná voda	Balená přírodní minerální voda		
<b>Pb-210</b>	0.2	0.7	1.4	Health Phys 46 (1984), No. 5, s. 1131 [10]	0.02 - 0.03
<b>Po-210</b>	0.1	0.4	0.8	ČSN 75 7626 [9]	0.02 - 0.03
<b>Rn-222</b>	100	300	600	ČSN 75 7622 Kap. 6 [7]	1 - 3
<b>Ra-224</b>	0.7	6	12	ČSN ISO 10703 [11]	0.03 - 0.05
<b>Ra-226</b>	0.4	1.5	3	ČSN 75 7622 [6] ČSN ISO 10703 [11]	0.02 - 0.03 0.02 - 0.03
<b>Ra-228</b>	0.1	0.5	1	ČSN ISO 10703 [11]	0.03 - 0.05
<b>Th-228</b>	0.5	6	12	ČSN ISO 10703 [11]	0.03 - 0.05
<b>Th-230</b>	0.4	3	6	ICP/SFMS [14]	0.004
<b>Th-232</b>	0.4	3	6	ICP/SFMS [14]	0.001
<b>U-234</b>	5	12	24	ICP/SFMS [14]	0.004
<b>U-238</b>	5	12	24	ICP/SFMS [14]	0.001

## OPTIMALIZACE ROZBORU PITNÝCH VOD NA OBSAH RADIONUKLIDŮ



V **Tabulce 4** je uveden obdobný přehled mezních hodnot objemových aktivit radionuklidů, při jejichž překročení se nesmí voda dodávat veřejnosti podle doporučení Světové zdravotnické organizace WHO (jde o Tabulku č. 9.2 z **Guidelines for drinking-water quality - 4th ed.**, Chapter 9 “**Radiological aspects**”). Obdobná tabulka včetně  $^{40}\text{K}$  je obsažena v Australském doporučení pro pitnou vodu. V posledních sloupcích Tabulky 4 je uveden detekční limit dosahovaný v ALS včetně stručné identifikace používané metody.

Z Tabulky 4 vyplývá, že běžně dosahujeme více než dostatečných limitů ve srovnání s legislativními limity. Pouze v případě  $^{210}\text{Pb}$  a  $^{210}\text{Po}$  je náš detekční limit na úrovni 20 – 30 % legislativního limitu a v případě  $^{228}\text{Ra}$  na úrovni 30 – 50 %, což je ještě akceptovatelné (do 40 %).

## Tabulka 4: Mezní hodnoty objemových aktivit, při jejichž překročení se nesmí voda dodávat veřejnosti dle WHO



Radionuklid	Konverzní faktor [Sv/Bq]	Doporučený limit [Bq/L]	Metoda používaná v ALS ke stanovení daného radionuklidu	Nejmenší detekovatelná objemová aktivita dosažitelná v ALS [Bq/L]
U-238	4.5E-8	<b>10</b>	ICP/SFMS [14]	0.004
U-234	4.9E-8	<b>1</b>	ICP/SFMS [14]	0.004
Th-230	2.1E-7	<b>1</b>	ICP/SFMS [14]	0.004
Ra-226	2.8E-7	<b>1</b>	ČSN 75 7622 [6] ČSN ISO 10703 [11]	0.02 - 0.03 0.02 - 0.03
Pb-210	6.9E-7	<b>0.10</b>	Health Phys <u>46</u> (1984), No. 5, s. 1131 [10]	0.02 - 0.03
Po-210	1.2E-6	<b>0.10</b>	ČSN 75 7626 [9]	0.02 - 0.03
Th-232	2.3E-7	<b>1</b>	ICP/SFMS [14]	0.001
Ra-228	6.9E-7	<b>0.10</b>	ČSN ISO 10703 [11]	0.03 - 0.05
Th-228	7.2E-8	<b>1</b>	ČSN ISO 10703 [11]	0.03 - 0.05
Cs-134	1.9E-8	<b>10</b>	ČSN ISO 10703 [11]	0.05
Cs-137	1.3E-8	<b>10</b>	ČSN ISO 10703 [11]	0.05
Sr-90	2.8E-8	<b>10</b>	ASTM D5811-08 [13]	0.05
I-131	2.2E-8	<b>10</b>	ČSN ISO 10703 [11]	0.10
T (H-3)	1.8E-11	<b>10000</b>	ČSN ISO 9698 [12]	2 – 10
C-14	5.8E-10	<b>100</b>	„zatím subdodávujeme“	„0.5“
Pu-239	2.5E-7	<b>1</b>	ICP/SFMS [14]	0.002
Am-241	2.0E-7	<b>1</b>	ICP/SFMS [14]	0.008
K-40	2.0E-9	-	ČSN ISO 10703 [11]	1 - 2