

# ORGANICKY VÁZANÉ TRITIUM A MOŽNOSTI JEHO ANALÝZY

Ivo Světlík<sup>1,2</sup>, Michal Fejgl<sup>2</sup>, Pavel Šimek<sup>1,3,4</sup>, Tereza Kořínková<sup>1,3</sup>, Lenka Tomášková<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i., Oddělení dozimetrie záření – CRL, Na Truhlářce 39/64, 180 86 Praha 8, e-mail: svetlik@ujf.cas.cz

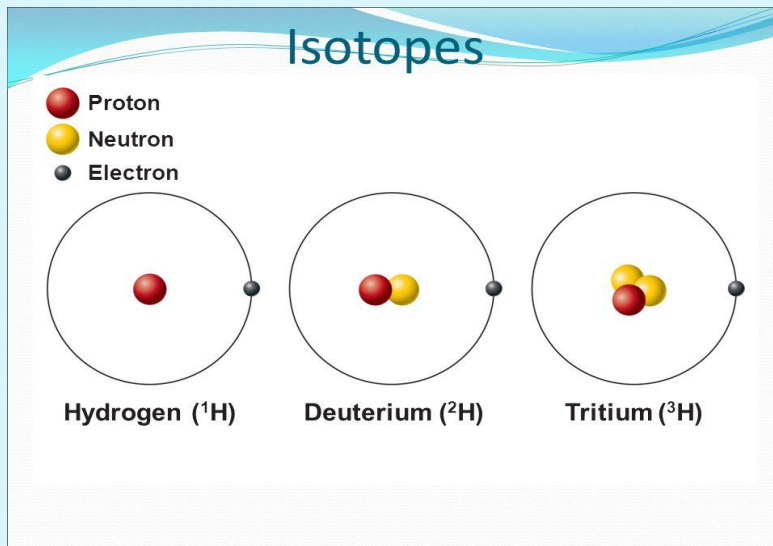
<sup>2</sup> Státní ústav radiační ochrany, v. v. i., Bartoškova 1450/28, 140 00 Praha 4

<sup>3</sup> Katedra jaderné chemie, ČVUT FJFI, Břehová 7, 115 19 Praha 1

<sup>4</sup> Archeologický ústav AV ČR, Praha, v. v. i., Letenská 4, 118 01 Praha 1

# Tritium

- Těžký isotop vodíku, jádro obsahuje dva neutrony
- Poločas přeměny je 12,35 let
- Radionuklid s globálním výskytem, částečně přirozeného původu
- Jde o nízkoenergetický čistý zářič beta s maximální energií 18,6 keV
- Pro jeho měření ve formě HTO je zpravidla používána kapalinová scintilační spektrometrie (měření vody ve směsi se scintilačním koktejlem, např. UltimaGold LLT)



# Zdroje tritia v životním prostředí

1. Přirozená kosmogenní produkce, odpovídající rovnovážná aktivita ve srážkových a povrchových vodách, cca 0,5 – 0,8 Bq/L, sezónní závislost, maximální hodnoty při vzestupu tropopauzy
2. Testy jaderných zbraní v 50. a 60. letech minulého století, maximální hodnoty ve srážkových vodách kolem roku 1963, až 700 Bq/L. Převážná část vyprodukovaného tritia byla již transportována do oceánských vod.
3. Provoz jaderných elektráren a závodů na přepracování vyhořelého paliva (především HTO, dále pak HT, případně OBT)

**Z hlediska dávkové zátěže populace za běžného provozu od radionuklidů uvolňovaných do životního prostředí z ETE a EDU je tritium nejvýznamnějším radionuklidem (výpusti HTO do vodotečí).**

# Chemické formy tritia

**HTO** – nejběžnější chemická forma - voda, ve které je jeden atom lehkého vodíku nahrazen tritiem

**HT** – tritiovaný vodík (vyskytuje se např. v primárním chladicím okruhu PWR, jeho převážná část je na výstupu katalyticky převedena na HTO)

**OBT** – organicky vázané tritium (Organically Bond Tritium), vzniká například v rostlinách z HTO, kde je tritium metabolicky převedeno do organických látek. **Hodnota konverzního faktoru  $h_{ing}$  pro OBT je 2,33 krát vyšší než pro HTO, proto je vstup tritia do formy OBT předmětem výzkumů.**

**TFTW** – volná tkáňová tritiovaná voda (Tissue Free Tritiated Water), z chemického hlediska jde v podstatě o HTO v tkáňové vodě organismů

**E-OBT** – vyměnitelná (Exchangeable) forma organicky vázaného tritia, jde o tritium v hydroxylových (-OT), thiolových (-ST), iminových (=NH) skupinách. Zastoupení tritia ve vodíkové isotopické směsi forem E-OBT se zpravidla přibližuje zastoupení tritia ve vodíkové isotopické směsi TFTW z důvodu velmi rychlé výměny (obvykle jednotky až desítky minut).

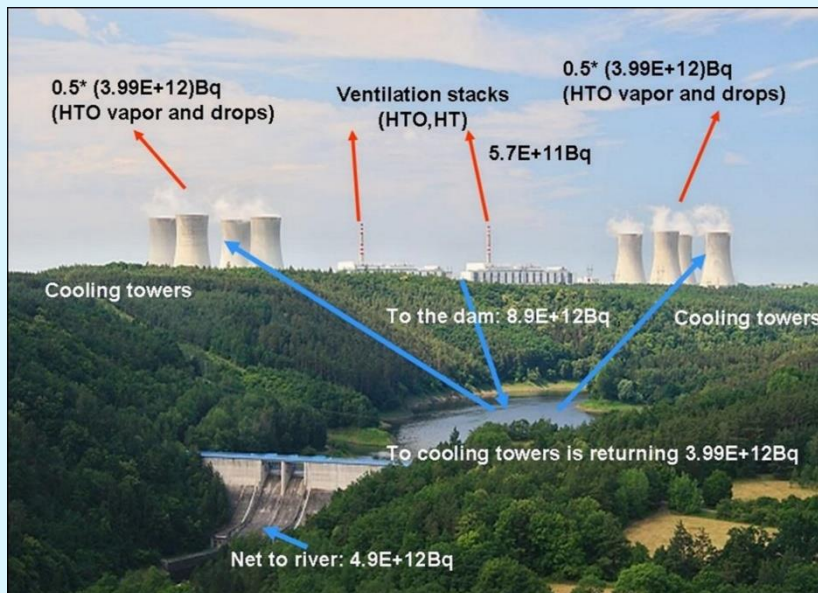
**NE-OBT** – nevyměnitelná forma OBT, tritium je zde pevně vázáno přímo na uhlík, zastoupení tritia ve vodíkové isotopické směsi NE-OBT proto dlouhodobému průměru zastoupení ve vodíkové isotopické směsi TFTW

**Zvláštní případ** – formy E-OBT s pomalou rychlostí výměny (např. některé aminokyseliny v bílkovinách, rychlost výměny spíše řádu dní až desítek dní), z analytického hlediska velmi obtížně odlišitelné od NE-OBT, naštěstí jeho zastoupení v tkáních rostlin obvykle činí pouhé dolní jednotky procent.

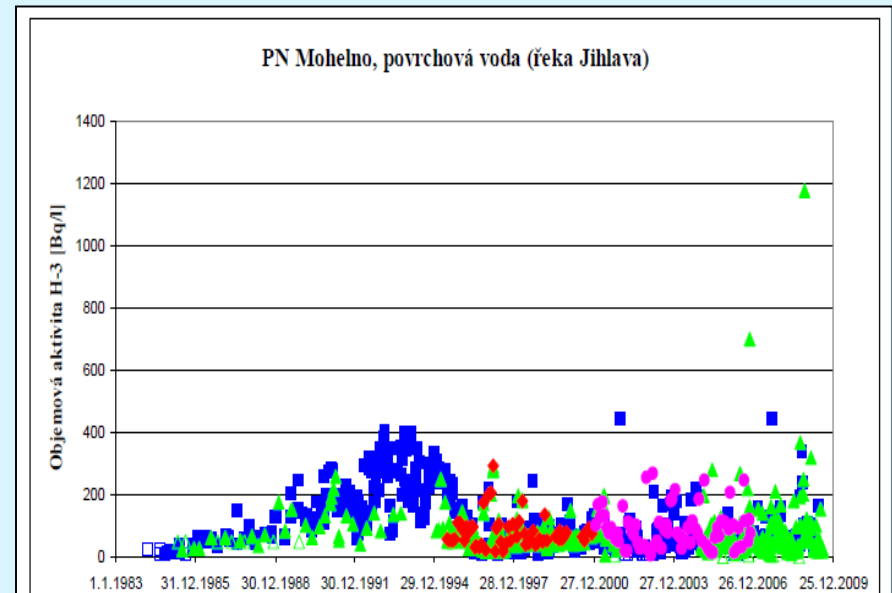
# Výpusti tritia z EDU

EDU v kapalných výpustech uvolňuje tritium (HTO) do Skryjského potoka, který ústí do přehradní nádrže Mohelno. Jelikož průtok vody řekou Jihlavou je relativně malý (s průměrným ročním průtokem přibližně  $6,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), dochází i k poměrně malému ředění a objemové aktivity HTO v přehradě a v navazující řece proto často převyšují  $100 \text{ Bq/L}$ .

Obsah tritia v řece Jihlavě je částečně snižován odváděním vody z nádrže Mohelno do EDU s následným odparem v chladicích věžích. (Přitom v samotném okolí EDU bylo navýšení aktivit tritia nad aktuální pozad'ovou úroveň obtížně prokazatelné.) Voda pro EDU je odebírána z místa cca  $50 \text{ m}$  proti proudu od ústí Skryjského potoka do nádrže.



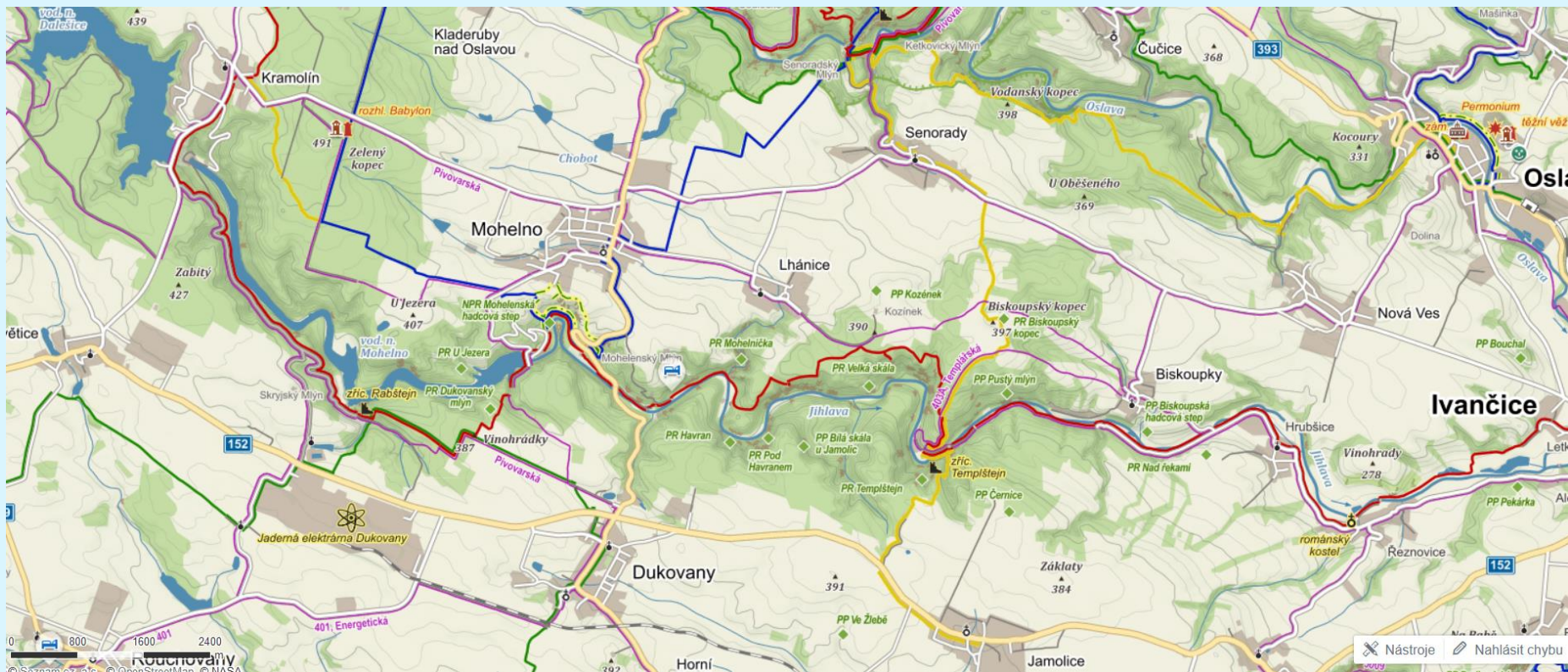
(Malátová 2009)



(Svetlík et al. 2014)

# Tritium a okolí přehradní nádrže Mohelno

Přehradní nádrž Mohelno a navazující řeka Jihlava (hluboké údolí končí až u města Ivančice) se nacházejí v poměrně hlubokém údolí se strmými svahy a proto i s omezenou možností výměny vzduchu s okolím. Vegetace, která v tomto údolí roste, může proto přijímat HTO v důsledku přímého kontaktu kořenového systému s povrchovou vodou, příjmem HTO ze vzdušné vlhkosti, nebo spolu se srážkovými vodami (strhávajícími HTO z vodních par).



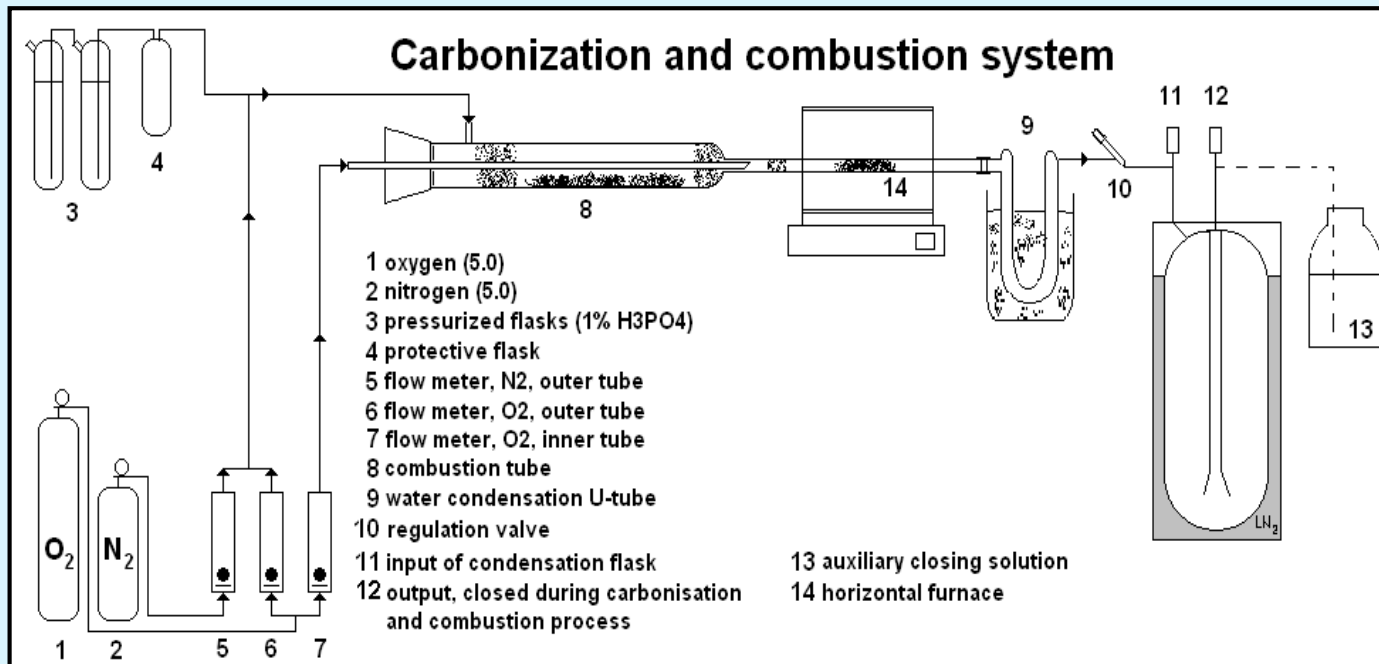
# Analýzy chemických forem tritia

- **HTO** – po destilaci přímé měření LSC
- **TFTW** – ze vzorkovaného materiálu lze izolovat lyofilizací, případně azeotropickou destilací, dále obdobně jako HTO (v případě zhášených vzorků oprava detekční účinnosti dle hodnot zhášecího parametru).
- **E-OBT** – zpravidla není stanovována, aktivitu této formy lze v případě potřeby přepočítat z aktivity TFTW.
- **NE-OBT** – je zapotřebí nejdříve odstranit formy E-OBT opakovaným loužením předsušeného vzorku ve fosilní vodě.
  - a) Poté je možné vzorek spálit a stanovit tritium v připravené vodě. **Jde o metodu relativně nenáročnou na laboratorní vybavení.**
  - b) Další možností je hermetické uzavření vzorku do nádoby, ve které dochází v průběhu několika měsíců k postupné kumulaci  $^3\text{He}$  vznikajícího radioaktivní přeměnou tritia. Poté je hélium měřeno hmotnostní spektrometrií. **Tato metoda je zatížena malými nejistotami, je však instrumentálně i časově značně náročná.**

# CRL, aparatura pro spalování vzorků

Aparatura je obvykle využívána k analýzám  $^{14}\text{C}$  pro přípravu  $\text{CO}_2$  a jeho další zpracování cestou syntézy benzenu.

- 1) Karbonizace** - vzorky zde obvykle bývají nejprve zahřívány v dusíkové atmosféře, produkty karbonizace (převážně dehty) jsou unášeny do směšovací části trubice, kde jsou spáleny v proudu kyslíku. Poté jsou plyny vedeny na spalovací katalyzátor ( $\text{CuO}$ , temperovaný na  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ), kde je spalování dokončeno. Plyny, včetně produktů spalování bývají jímány do ampule chlazené kapalným dusíkem.
- 2) Spálení karbonizovaného vzorku** – v trubici se vzorkem je změněna atmosféra z dusíkové na kyslíkovou a karbonizovaný vzorek je spálen. Produkty spalování po průchodu přes  $\text{CuO}$  jsou opět kvantitativně jímány do ampule chlazené kapalným dusíkem.





# CRL, analýzy chemických forem tritia

- 1) **Izolace TFTW** – ze vzorkovaného materiálu uvolňování vody pod dynamickým vakuem, záchyt do ampule chlazené kapalným dusíkem.
- 2) **Zpracování NE-OBT**
  - a) **předúprava vzorků** - sušení vzorků po izolaci TFTW do konstantní hmotnosti (105 °C), opakované loužení ve fosilní vodě, opět sušení do konstantní hmotnosti (105 °C).
  - b) **spalování vzorků** – s drobnou modifikací byla využita aparatura používaná pro spalování vzorků k analýzám  $^{14}\text{C}$ . V tomto případě byla jímána pouze voda vznikající spalováním těkavých látek při karbonizaci. Pro tento účel byla využita U-trubice chlazená suchým ledem (cca -70 °C). Aktivita tritia byla poté měřena ve vodě připravené spalováním.
- 3) **LSC měření**
  - a) 8 mL vody + 12 mL UltimaGold LLT: TFTW, vzorky povrchové vody, měřeno na přístroji TriCarb 3170)
  - b) 4 mL vody + 16 mL UltimaGold LLT: voda připravená spalováním (NE-OBT), měřeno na přístroji Quantulus 1220. Vztažení výsledné aktivity tritia na jednotku hmotnosti suchého vzorku.

# Výsledky analýz, ukázka

Tritium a jeho formy v systému přehradní nádrže Mohelno, odběr 2011 (Svetlik et al., 2014)

č.vzorku	Popis vzorku	HTO spal.*, Bq kg <sup>-1</sup>	NE-OBT **, Bq kg <sup>-1</sup>
řeka	<b>1</b> tráva, <i>Poaceae</i>	50.2 ± 1.8	24.1 ± 5.1
Jihlava,	<b>2</b> pcháč, <i>Cirsium arvense L.</i>	38.4 ± 1.4	16.7 ± 3.6
pod	<b>3</b> netýkavka, <i>Impatiens glandulifera Royle</i>	64.2 ± 2.2	28.7 ± 6.1
nádrží	<b>4</b> řeka Jihlava, voda	196.7 ± 5.1	-
přehradní	<b>5</b> netýkavka, <i>Impatiens glandulifera Royle</i>	84.3 ± 2.8	39.5 ± 8.4
nádrž	<b>6</b> kopřiva, <i>Urtica dioica L.</i>	50.0 ± 1.8	23.5 ± 5.0
Mohelno	<b>7</b> nádrž Mohelno, voda	343.6 ± 8.7	-

\* V případě rostlinných vzorků odpovídá uvedená aktivita HTO vodě připravené spalováním.

\*\* Aktivita byla vztažena na kilogram sušiny.

Uvedené kombinované nejistoty odpovídají pravděpodobnosti přibližně 68%.

## Shrnutí

- Na základě opakovaných analýz a opakovatelných výsledků byla potvrzena použitelnost modifikované spalovací aparatury pro stanovení NE-OBT
- Byl nalezen přírodní systém, kde se biota vyznačuje výrazně zvýšenou úrovní aktivit NE-OBT oproti obvyklému pozadí.
- Navýšení aktivit tritia ve vodě připravené spalováním NE-OBT převyšuje v některých vzorcích o více než jeden řád aktuální pozad'ové úrovně (pod 2 Bq/L)

# Děkujeme za pozornost

