

**ČESKÁ VĚDECKOTECHNICKÁ VODOHOSPODÁŘSKÁ
SPOLEČNOST**

ODBORNÁ SKUPINA ODPADNÍ VODY A ČIŠTĚNÍ VOD

**RADIONUKLIDY A IONIZUJÍCÍ
ZÁŘENÍ
VE VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ**

XVIII. konference

10. – 11. 5. 2004

ČESKÉ BUDĚJOVICE

ČESKÁ VĚDECKOTECHNICKÁ VODOHOSPODÁŘSKÁ SPOLEČNOST

Odborná skupina odpadní vody a čištění vod

**RADIONUKLIDY A IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ
VE VODNÍM HOSPODÁŘSTVÍ**

XVIII. konference

10. – 11. 5. 2004

ČESKÉ BUDĚJOVICE

ISBN 80-02-01666-1

----- 2
ČVTVHS - OS čištění vod
Radionuklidy a ionizující záření ve vodním hospodářství

XVIII. Konference, 10.-11. 5. 2004
České Budějovice

Odborný garant:

Ing. Eduard Hanslík CSc.,
Výzkumný ústav vodohospodářský TGM,
Podbabská 30, 160 62 Praha 6

Organizační garant:

Ing. Bohumil Müller,
sekretariát ČVTVHS,
Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1

OBSAH

	str.
<i>Vývoj referenční úrovně radioaktivních látek v hydrosféře a vliv JE Temelín</i> Hanslík, M. Brtvová, E. Budská, D. Ivanovová, E. Kalinová, B. Sedlářová, J. Svobodová, P. Šimonek, I. Vaněček - VÚV TGM V. Jedináková-Křížová - VŠCHT H. Tomášková - Př.F, UK	6
<i>Program sledování a hodnocení vlivů jaderné elektrárny Temelín na životní prostředí</i> Fechtnerová Marie	24
<i>Biomonitoring radioaktivity řeky Vltavy v souvislosti s provozem JETE</i> Marie Švadlenková, Barbora Sedlářová, Tomáš Mrkvička	36
<i>Nezávislá kontrola JE Temelín v návaznosti na usnesení vlády č. 156/2002</i> J. Kuběna, E. Hanslík, J. Bláha	42
<i>Biomonitoring atmosférické depozice radionuklidů a stanovení spektrometrických a dozimetrických charakteristik fotonových polí v okolí JE Temelín v letech 2000 – 2003</i> L. Thinová, T. Čechák, J. Klusoň, T. Trojek	52
<i>Objemové aktivity Rn-222 vo vzorkách pitnej vody Slovenskej republiky</i> J. Kuruc, S. Andrejkovičová, P. Rajec	62
<i>Zvýšený obsah uranu v pitných vodách na jižní Moravě</i> I. Fleischer	77
<i>Monitorovanie vplyvu prevádzky Atómových elektrární Bohunice na životné prostredie</i> J. Košťial, J. Cisárová	79
<i>Monitorovanie rádioaktivity Dunaja</i> M. Vršková, F. Minčáková	87
<i>Radioaktivní látky v říčních dnových sedimentech a plaveninách v ČR za období 1999 - 2003</i> E. Hanslík, E. Kalinová, M. Brtvová, B. Sedlářová, J. Svobodová, M. Rieder, J. Medek, K. Forejt, L. Vondrák, K. Jahn, J. Jusko	92

<i>Evropská směrnice pro obsah radioaktivních látek ve vodě určené pro lidskou spotřebu a novelizace vyhlášky SÚJB č.307/2002 Sb. o radiační ochraně</i>	
J. Hůlka, J. Vlček	101
<i>Pracoviště, kde může dojít k významnému zvýšení ozáření z přírodních zdrojů ionizujícího záření – nová právní úprava</i>	
I. Ženatá	105
<i>Technické Normy pro stanovení radioaktivních látek ve vzorcích vody</i>	
L. Fremrová, E. Hanslík	108
<i>Radiační monitorovací síť</i>	
V. Starostová	113
<i>Metódy zakoncentrovania stroncia-89 a stroncia-90 vo vode s nasledovným stanovením pomocou extrakčnej chromatografie</i>	
L. Mátel, O. Rosskopfová, V. Švec	116
<i>RA látky vypouštěné z JE Dukovany do okolní hydrosféry</i>	
M. Kaufmannová, M. Svozil	121

**OBJEMOVÉ AKTIVITY RN-222
VO VZORKÁCH PITNEJ VODY SLOVENSKEJ REPUBLIKY.
J. KURUC, S. ANDREJKOVIČOVÁ, P. RAJEC**

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava

I. ÚVOD

Cieľom práce bolo optimalizovať metódu Lucasovej emanometrie na stanovenie radónu vo vodách v rámci podmienok pracoviska – Katedry jadrovej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave, zistiť vhodné parametre detekčného zariadenia, vypočítať minimálnu detegovateľnú aktivitu *MDA*, dolný detekčný limit *LLD*, overiť stabilitu a presnosť meracieho systému na národnom etalóne pre radónové vzorky na Ústave preventívnej a klinickej medicíny v Bratislave, pomocou vyvinutej metodiky odmerať objemové aktivity ^{222}Rn vo vodách a stanoviť štandardné neistoty merania. Na stanovenie objemovej aktivity ^{222}Rn sa používali vzorky z rôznych zdrojov: voda z verejných vodovodov, termálnych vrtov, studní, prameňov minerálnych vôd a voda z balených minerálnych vôd dodávaných do obchodnej siete určená na každodenné konzumovanie.

II. RADÓN V PRÍRODE A JEHO VLASTNOSTI

Problematika radiačnej záťaže obyvateľstva je v posledných rokoch vo svete v Slovenskej republike predmetom zvýšenej pozornosti. Dôvodom je značná radiačná záťaž, podmienená umelými i prírodnými zdrojmi a nové poznatky hodnotenia ionizujúceho žiarenia. Najzávažnejším prírodným zdrojom žiarenia je radón-222 a jeho dcérske produkty. Jedná sa o karcinogén, ktorý sa podieľa na vzniku rakoviny pľúc. Zdrojovým objektom radónu sú väčšinou hlbšie pôdne horizonty a horniny s obsahom rádioaktívnych látok, odkiaľ sa sekundárne rôznym spôsobom a rôznymi prísunovými cestami dostáva v pôdnom vzduchu, vode alebo stavebných materiáloch do obytných priestorov [1].

Ani Slovenská republika sa k tomuto problému nestavia ľahostajne, ale už legislatíva sa snaží tento problém riešiť. *Vyhláška ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 12/2001* [2] o požiadavkách na zabezpečenie radiačnej ochrany určuje hodnotenie prírodných rádionuklidov v dodávanej vode, odvodené zásahové úrovne a tiež najvyššie prístupné hodnoty obsahu rádionuklidov v dodávanej vode [2].

Premenové rady a izotopy radónu

Všetky nuklidy so $Z > 83$ sú rádioaktívne, preto sa v zemskej kôre vyskytujú iba tie, ktoré majú dostatočne dlhý čas premeny, aby sa zachovali až dodnes. Premenovacie rady ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U majú spolu viac ako 40 dcérskych rádionuklidov. Významnou zložkou rádioaktivity prostredia popri uráne a tóriu je rádium a jeho premenové produkty [5]. ^{222}Rn je členom uránovej premenovej rady, vzniká premenou α z ^{226}Ra . Podobne v aktínovej α premene sa z ^{223}Ra tvorí aktinón - ^{219}Rn ($T_{1/2} = 4$ s) a v tóriovej α premene z ^{224}Ra vzniká torón - ^{220}Rn ($T_{1/2} = 55,3$ s).

Vzhľadom na svoju dobu polpremeny (3,82 d) je najvýznamnejším izotopom ^{222}Rn . Keďže doby polpremen všetkých vznikajúcich dcérskych nuklidov premeny ^{222}Rn sú menšie ako doba polpremeny materského nuklidu, existuje medzi susednými členmi rádioaktívna rovnováha. Pri stanovení ^{222}Rn sa rovnováha ustáli za čas približne 10 dôb polpremeny najdlhodobejšieho z premenových produktov, tj. ^{214}Pb ($T_{1/2} = 27$ min), čiže za dobu približne 4 hod. Ak sa pomocou scintilátora merajú iba α -žiariče s energiami $E_\alpha \sim 5$ MeV, potom celková meraná aktivita pochádzajúca z materského rádionuklidu ^{222}Rn ako aj jeho dcérskych nuklidov je daná vzťahom:

$$A_{\text{mer.}} = A_1 + A_2 + A_3, \quad (1)$$

(ak A_1 – aktivita ^{222}Rn , A_2 – aktivita ^{218}Po , A_3 – aktivita ^{214}Po), aktivita ^{214}Bi sa zanedbáva, pretože α prechod na ^{210}Tl je iba 0,04%. Ostávajúce dcérske rádionuklidy majú rovnakú aktivitu, pričom $A_1 = A_2 = A_3$. Potom platí:

$$A_{\text{mer.}} = 3A_1 \quad (2)$$

Vyhláška MZ SR č. 12/2001 [2] o požiadavkách na zabezpečenie radiačnej ochrany určuje hodnotenie prírodných rádionuklidov v dodávanej vode, odvodené zásahové úrovne a najvyššie prístupné hodnoty obsahu rádionuklidov v dodávanej vode. Na určenie odhadu dávkovej záťaže obyvateľov sa vychádza z údajov objemovej aktivity radónu v pitnej vode. Odporúčenia a limity príjmu ingesciou pre jednotlivé prírodné rádionuklidy z konzumácie vôd sú rôzne. Najčastejšie sa na hodnotenie rizika používajú odporúčenia ICRP, WHO, IAEA, UNSCEAR a smernice EU. Podľa smernice EU z roku 1998 sa odporúča pri hodnotení rizika z príjmu prírodných rádionuklidov z pitnej vody, neprekročiť kumulovanú efektívnu dávku $0,1 \text{ mSv.rok}^{-1}$ [7].

Merania objemovej aktivity radónu v pitnej vode použitím emanometrickej metódy sa uskutočnili i v okresoch Banská Bystrica a Brezno za obdobie rokov 1992 - 1997 [6]. Zistilo sa, že v okrese Banská Bystrica je 105 obyvateľov a v okrese Brezno 4380 obyvateľov z celkového počtu uvažovaných obyvateľov (Banská Bystrica - 103929, Brezno - 63788 obyvateľov) zásobovaných vodou s objemovou aktivitou ^{222}Rn prekračujúcou $50 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$.

III. STANOVENIE RADÓNU-222 VO VODÁCH

Radón vo vode je možné merať niekoľkými druhmi metód. S rozvojom gama-spektrometrickej metódy pre stanovenie jednotlivých rádionuklidov bolo umožnené stanovovať objemové aktivity rádioaktívnych látok emitujúcich žiarenie gama. K stanoveniu radónu-222 s využitím detekcie žiarenia gama sa používa studnicový scintilačný detektor so scintilátorom NaI(Tl) alebo polovodičový Ge(Li) detektor, čím je dosiahnutá vysoká selektivita stanovenia [8]. Ide o nepriamy spôsob stanovenia ^{222}Rn pomocou detekcie žiarenia gama ^{214}Pb o energii 352 keV (36%), 295 keV (19%), 242 keV (4%) a ^{214}Bi o energii 609 keV (47%), 1,12 MeV (17%), 1,764 MeV (17%) [9]. Metódy založené na detekcii žiarenia gama nie sú však tak citlivé ako metódy, pri ktorých sa uskutočňuje detekcia žiarenia alfa [8]. *Hoxie* [10] použil detektor NaI(Tl) s hrubým oloveným tienením pre gama žiarenie dcérskych produktov radónu emitovaných v 1 dm^3 vzorky vody v sklenenej nádobe. Inú metódu navrhol *Grune*. [11] Týkala sa odstránenia produktov premeny radónu z vody ditizónom, kde jednotlivé impulzy vzniknutej zrazeniny boli zaregistrované proporcionálnym počítačom. Grune tiež využil deemanáciu radónu z vody do scintilátora pomocou vzdušného prebublávača; scintilačná nádobka bola umiestnená v kontakte s fotonásobičom pre meranie radónu a jeho produktov premeny [12].

Veľmi citlivou metódou je odplynenie radónu z vody, jeho adsorpcia na aktívnom uhlí a následný transport radónu z aktívneho uhlia do Lucasovej nádoby [13]. *Zikovsky a Roireau* (1990) navrhli [14] jednoduchú metódu detekcie radónu vo vode použitím proporcionálneho počítača (PP). Táto metóda je založená na vytesnení radónu z vody pomocou argónu (nosný plyn), ktorý je prebublávaný cez vzorku vody, priamo do meracej nádoby. Pracovné napätie je nastavené na alfa plató a nízke pozadie ($0,2 \text{ min}^{-1}$). Získaná *MDA* je $0,02 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ pri účinnosti detekcie 25% [4].

Lucasova emanometrická metóda je založená na vysokej emanačnej schopnosti radónu, podľa ktorej sa radón z vody vytesní vhodným nosným plynom (argón, dusík, vzduch), ktorý sa prebubláva cez meraný roztok. Lucasova komôrka je tuhá scintilačná nádobka (pomenovaná po

autorovi, *Lucas*, 1957) navrhnutá pre špecifické meranie α častíc, ktoré sú emitované environmentálnymi vzorkami obsahujúcimi ^{222}Rn [4]. Scintilačné komôrky môžu byť zhotovené zo skla rôzneho typu (Kovar, Pyrex, Simax, kremeň), plastickej hmoty alebo kovového materiálu. Použitý materiál ovplyvňuje predovšetkým pozadie zhotovených komôrok, najnižšiu početnosť impulzov pozadia udáva *Lucas* [66] pre komôrky zo skla Kovar ($0,0015 \text{ s}^{-1}$), pre bežné meranie však postačujú komôrky s pozadím 10-násobne vyšším. Vnútorne steny komôrky s výnimkou okienka sú pokryté vrstvou ZnS(Ag) a doporučuje naniesť až 20 mg ZnS(Ag) na cm^2 vnútorného povrchu [8].

Častice α emitované radónom a jeho dcérskymi produktami interagujú so scintilátorom ZnS(Ag) a "scintilačné" fotóny sú následne detegované fotonásobičom. Fotonásobič je v optickom kontakte s okienkom (zhotovené z kremeňa), ktoré sa nachádza v hornej časti Lucasovej komôrky. "Scintilačné" fotóny sú konvertované na elektrické impulzy a vyhodnotené vhodným analyzátorom impulzov. Celková účinnosť detekcie ^{222}Rn v rovnováhe s krátkodobými premenovými produktami je obvykle 0,75 – 0,85 [4].

Semkow a kol. (1994) [15] určili detekčnú účinnosť Lucasovej komôrky pre ^{222}Rn a jeho 3 α -emitujúce dcérske produkty ^{218}Po , ^{214}Po a ^{210}Po . Účinnosť detekcie kolíše medzi 76 - 83%. Závisí to od energie α častíc, ktorá je charakteristická pre každý rádionuklid.

Lucasovu metódu je taktiež možné využiť pre stanovenie ^{226}Ra vo vode pomocou jeho emanujúceho dcérskeho produktu ^{222}Rn po dosiahnutí rádioaktívnej rovnováhy. Podrobná metodika bola navrhnutá *Petersom a kol.* (1993) [16]. Princíp metódy spočíva v koncentrovaní a separácii ^{226}Ra vo vode spoluzrážaním s BaSO_4 . Skoncentrovaná vzorka je opäť rozpustená a umiestnená do hermeticky uzatvorenej nádoby. Po ustálení rádioaktívnej rovnováhy $\text{Ra} \rightarrow \text{Rn} \rightarrow \dots$ (21 dní), plyný radón je premiestnený pomocou hélia (nosný plyn) do Lucasovej komôrky a zmeraný detektorom α častíc [4].

IV. MATERIÁL A PRÍSTROJE

Použitá chemikálie

- štandard č.1 ^{222}Rn (Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Bratislava),
 $a_v = 22,174 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ (k aktuálnemu dátumu 27.11.2002)
- štandard č.2 ^{222}Rn (Ústav preventívnej a klinickej medicíny, Bratislava),
 $a_v = 20,422 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ (k aktuálnemu dátumu 3.2.2003)
- štandard ^{241}Am (ÚVVR, Praha),
 $A = 3495,35 \text{ Bq}$ (k aktuálnemu dátumu september 2002)
- štandard ^{226}Ra (ÚVVR, Praha), $A = 9252,7 \text{ Bq}$ (k aktuálnemu dátumu 10.4.2000)

- dusík - inertný plyn (Tr.2, stlačený MESSER, Tatragas)
- CaCl₂ (Lachema)

SKLO A MATERIÁLY

- potyetylénová injekčná striekačka s ihlou ($V = 5 \text{ cm}^3$)
- emanačná nádobka na vzorky vody s radónom, ($V = 25 \text{ cm}^3$), so sklenenými kapilárnymi ventilmi a so skleneným fritovým dnom
- Lucasove komôrky (model DS - 401 M, Tesla), ($V_1 = 125 \text{ cm}^3$, $V_2 = 1 \text{ dm}^3$)
- hadice Novoplast

POUŽITÉ PRÍSTROJE

- mikroprocesorová spektrometrická jednotka, typ: NV 3105 (Tesla, VÚPJT), Program PPK
- scintilačný detektor 1 (Labex 053 88), typ: NM 1201, reg. č.: C12 - 863
- scintilačný detektor 2 (Labex 053 82), typ: NM 1201, reg. č.: AN - 055
- analyzátor impulzov (Labex 050 22, Tesla), typ: NV 3105 A, reg. č.: D1 - 874

POMOCNÉ PRÍSTROJE A ZARIADENIA

- olejová výveva na vytvorenie vákua v Lucasovej komôrke ($\sim 10^{-2}$ torr $\sim 1,33$ Pa)
- vodná výveva na vytvorenie vákua v emanačnej nádobke (~ 10 torr ~ 1333 Pa)

Použité vzorky vody a ich charakteristika

Pri posudzovaní rádioaktivity vôd je potrebné zväziť hydrografické pomery (rýchlosť prúdu, prietok, stratigrafiu) i meteorologické podmienky (barometrický tlak, teplotu, slnečný svit, zrážky), ktoré majú na rádioaktivitu vplyv. Pri vlastnom odbere vzorky je nutné zabrániť stratám radónu, ktoré by vznikli napr. pri nasávaní (zníženým tlakom sa uvoľňuje rozpustený CO₂ a vzduch, ktorý radón strháva), oxidačným pôsobením vzduchu (napr. na Fe²⁺ v roztoku za vzniku zrazeniny alebo zákalov) atď. Vzorky pre emanometrickú analýzu sa zvyčajne odoberajú do evakuovaných premývačiek, do ktorých sa vopred pridá niekoľko mililitrov zriedenej HCl. Uskutočňuje sa to preto, aby počas premeny nedošlo k úniku ²²²Rn, prípadne sorbovaniu na vnútornom povrchu. Odber niektorých vzoriek prírodných vôd (studne, termálne pramene) bol zvolený na základe mapy prognózy radónového rizika [17]. Zoznam analyzovaných vzoriek vôd je uvedený v tabuľke č.2.

Tabuľka 2. Vzorky vody a ich charakteristika

Číslo vzorky	Druh vzorky	Miesto odberu	Dátum odberu	Dátum merania
1*	studňa	Slovenský Grob	3.3.2003	4.3.2003
2*	studňa	Viničné	3.3.2003	5.3.2003
3**	studňa	Pezinok	3. 3.2003	5.3.2003
4**	miner. prameň	Belušké Slatiny	3.3.2003	6.3.2003
5**	balená pitná voda	-	5.3.2003	7.3.2003
6*	balená pitná voda	-	5.3.2003	7.3.2003
7**	balená pitná voda	-	5.3.2003	10.3.2003
8*	balená pitná voda	-	5.3.2003	10.3.2003
9*	sódová voda	-	?	12.3.2003
10**	prír. miner. voda	-	?	12.3.2003
11*	stolová voda	-	?	13.3.2003
12**	balená pitná voda	-	?	13.3.2003
13*	balená pitná voda	-	?	14.3.2003
14**	balená pitná voda	-	?	14.3.2003
15a*	pit. voda (vodovod)	Prif UK, BA	18.3.2003	18.3.2003
15b**	pit. voda (vodovod)	Prif UK, BA	18.3.2003	18.3.2003
16*	prír. miner. voda	-	?	19.3.2003
17**	prír. miner. voda	-	?	19.3.2003
18*	prír. miner. voda	-	?	20.3.2003
19**	prír. miner. voda	-	?	20.3.2003
20*	prír. miner. voda	-	?	21.3.2003
21*	pit. voda (vodovod)	Malacky	23.3.2003	24.3.2003
22*	termálny prameň	Sklené Teplice	25.3.2003	26.3.2003

*) Merané na detektore č. 1

***) Merané na detektore č. 2

V. POUŽITÁ METÓDA

Lucasova emanometrická metóda

Táto metóda bola vypracovaná na základe platnej štátnej normy STN 75 7622, ktorá slúži na stanovenie objemovej aktivity ^{226}Ra vo vodných vzorkách. Metodiku je možné aplikovať aj na stanovenie ^{222}Rn vo vodách. Metóda je založená na emanačnej schopnosti radónu. Radón

sa z vodnej vzorky prevedie do Lucasovej komôrky pomocou vzduchu, ktorý sa prebubláva cez meraný roztok.

Merala sa na detekčnom zariadení NV 3105. Skladá sa zo scintilačného detektora, scintilačnej sondy a svetlotesného meniča. Detekčné zariadenie je určené na meranie objemovej aktivity žiarenia alfa plynného radónu sústredenom v scintilačnom detektore.

Scintilačný detektor (tzv. Lucasova komôrka, $V = 0,125 \text{ dm}^3$; 1 dm^3) je dutá valcová komora uzavretá na jednej strane skleneným okienkom pre výstup scintilácií, na druhej strane plynotesným ventilom pre odčerpanie a následné plnenie meranou vzorkou. Menič tvorí základová doska, nad ktorou je konzolovou nástavbou zavesená nosná doska. Nosná doska obsahuje vodiace lišty, ktoré vytvárajú vedenie pre posun scintilačných detektorov do pracovnej polohy. Prevedenie scintilačného detektora umožňuje jeho jednoduché zasunutie do meniča priamo pod fotokatódu scintilačnej sondy.

Pred vlastným meraním vzorky bolo potrebné vhodne okalibrovať meracie zariadenie. Nastavili sa hodnoty parametrov, pri ktorých sa uskutočnilo meranie: zosilnenie Z , pracovné napätie U (V), detekčná účinnosť prístroja $\varepsilon_{1,2}$ a rozsah meracích kanálov.

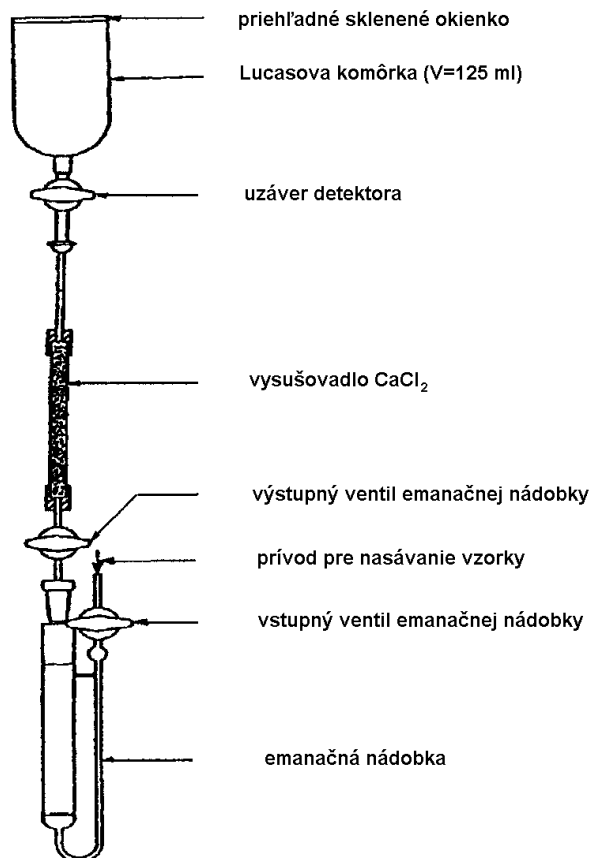
Meranie pozadia

Pred samotným meraním vzorky sa zmeria pozadie detektora. Lucasova komôrka (LK) sa trikrát naplní vzduchom a trikrát evakuuje olejovou vývevou po dobu 2 min. V prípade, ak sa príslušnou Lucasovou komôrkou merala vysokoaktívna vzorka a došlo k nasorbovaniu dcérskych produktov radónu na vnútorný povrch komôrky, je potrebné prefúkať LK dusíkom (2 min), na odstránenie nasorbovaného radónu a jeho dcérskych produktov z povrchu scintilátora. LK sa trikrát naplní vzduchom, 2-3 krát sa evakuuje. Tento proces sa opakuje niekoľkokrát pre dôkladné odstránenie interferujúcich zložiek. Pozadie sa meria konštantne pre každú vzorku 60 min. Výsledné n_f [min^{-1}] pozadia pre použité Lucasove komôrky sa nachádzajú v tabuľke č. 13. Snahou bolo získať početnosť impulzov pozadia komôrky s maximálnou hodnotou $n_f = 1,25 \text{ min}^{-1}$. Pozadie s vyššou hodnotou by mohlo významne ovplyvniť výsledky predovšetkým nízkoaktívnych vzoriek. Preto sa pozadie znižovalo vopred opísaným spôsobom.

Deemanácia radónu z vodnej vzorky

Medzi emanačnú nádobku naplnenou vzorkou vody (ďalej len EN) a Lucasovu komôrku sa umiestni trubička s vysušovadlom CaCl_2 . Slúži na zabránenie prenikania vodnej vlhkosti do LK, ktorá má nepriaznivý vplyv na výsledky detekcie (obrázok č. 1). Prebublávaním vzorky nachádzajúcej sa v emanačnej nádobke sa pomocou vzduchu prevedie radón do

evakuovaného scintilačného detektora. Podtlak v Lucasovej komôrke má tendenciu sa vyrovnáť na atmosférický, po otvorení ventilu evakuovanej LK sa cez merací systém nasáva vzduch. Ten zapríčiňuje prebublávanie vodnej vzorky a následné vytesnenie plynného radónu do scintilačného detektora. Doba deemanácie je 20 minút pre všetky vzorky. V priebehu tejto doby sa vyrovná v komôrke tlak na atmosférický.



Obrázok 1. Schéma deemanácie radónu do Lucasovej komôrky.

Overenie stability systému

Stabilita systému LK ↔ CaCl₂ ↔ EN sa overila nasledovne: ako prvý sa otváral výstupný (vnútorný) kohút EN. Po jeho otvorení by nemalo dôjsť k žiadnym zmenám. Po otvorení vstupného kohúta začínajú prechádzať cez roztok malé vzduchové bublinky, ako dôsledok nasávania vzduchu do EN, v ktorej bolo zostatkové vákuum. Nakoniec sa otvorí ventil na LK, kedy sa prebublávanie roztoku zintenzívni a ostáva konštantné 15-20 min. LK, u ktorých sa vyrovná tlak na atmosférický za kratšiu dobu, sa ďalej nepoužívajú. Po deemanácii sa prívod vzduchu a kohúty emanačnej nádoby a scintilačného detektora uzatvoria. Zaznamená sa čas ukončenia deemanácie. Scintilačný detektor sa odpojí a nechá stáť 3,5 h na ustálenie rádioaktívnej rovnováhy medzi radónom a dcérskymi produktami.

VI. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Stanovenie parametrov detekčného zariadenia

Pred vlastným meraním vzorky sa okalibrovalo meracie zariadenie a nastavili sa hodnoty parametrov, pri ktorých sa uskutočnilo meranie: zosilnenie Z , pracovné napätie U , detekčná účinnosť prístroja $\varepsilon_{1,2}$ a rozsah meracích kanálov.

Nastavenie meracích kanálov

Mikroprocesorová spektrometrická jednotka je určená na vyhodnotenie signálov z jednej alebo dvoch scintilačných detekčných jednotiek pri meraní ionizujúceho žiarenia. V každej meracej trase je možné vyhodnotenie v dvoch energetických oblastiach súčasne, tzn. selektívne a súčasné meranie dvoch rádionuklidov. Energetické oblasti detektorov boli zvolené tak, aby v nich boli zaregistrované všetky α -častice emitované ^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po . Na tento účel sa použili pre porovnanie dve štandardné vzorky: ^{241}Am , ^{226}Ra .

Nastavenie pracovného napätia U_1 a U_2

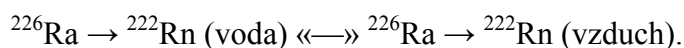
Pracovné napätie sa volilo pomocou štandardnej vzorky ^{241}Am ($E_\alpha = 5,48 \text{ MeV}$). Optimálne pracovné napätie sa stanoví tak, aby sa pri danom zosilnení Z detekčného zariadenia a stanovenom rozsahu kanálov detektorov, zaregistroval čo najväčší počet impulzov štandardu. Nastavilo sa zosilnenie $Z = 4$, t.j. najväčšie zosilnenie, čo súvisí s citlivosťou registrovania impulzov (v našom prípade zvyšovanie číselných hodnôt zosilnenia - zníženie citlivosti). Pre porovnanie sa merali charakteristiky pri $Z = 4$ a $Z = 60$ pre každý detektor.

Stanovenie detekčnej účinnosti

Detekčná účinnosť prístroja je definovaná ako pomer medzi početnosťou zaregistrovaných častíc a celkovou početnosťou častíc, ktoré sa dostali do citlivej časti detektora. V prípade krátkožijúcich premenových reťazcov dochádza k detekcii častíc α emitovaných materskými aj dcérskymi jadrami bez toho, aby bolo možné ich od seba odlíšiť. V takýchto prípadoch je potrebné vzťah medzi aktivitou jednotlivých rádionuklidov a účinnosťou detekcie pozorne zvážiť. V našom prípade celková detekčná účinnosť bola trojnásobne zvýšená (viď rovnicu 2).

Detekčná účinnosť meracieho zariadenia sa stanovila pomocou štandardnej vzorky ^{226}Ra so známou ($a_v = 38 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$). Vzorka ^{226}Ra štandardu bola pripravená 3.5.2001, to znamená, že rádioaktívna rovnováha $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ bola k dátumu nášho merania (marec 2003) ustálená (rovnováha sa ustáli po 30 dňoch, t.j. po 7–10 dobách polpremeny ^{222}Rn). V polyetylénovej nádobke so štandardom sa však okrem vodnej fázy nachádzal aj vzdušný priestor, čiže časť

radónu z vody určite predifundovala do vzdušnej časti. Tým bola porušená rádioaktívna rovnováha $^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn}$ vo vode a ustálila sa nová:



Bolo nutné opäť pripraviť vzorku s pôvodnou aktivitou ($a_v = 38 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$) a bolo potrebné vytvoriť “nulový stav“ – stav, kedy sa v roztoku nenachádzal prakticky žiaden radón, ale iba rozpustené rádiu. Vzorka rádiového štandardu sa pred samotným meraním previedla do emanačnej nádoby a nechala prebublávať 20 minút dusíkom. Prebublávaním inertného plynu cez roztok sa radón rozpustený vo vode odstráni na 99 - 100%. Po ukončení deemanácie (20 minút) sa ventily emanačnej nádoby uzavrujú, zaznamená sa dátum a čas. Takto sa u pripraveného štandardného roztoku dosiahla známa pôvodná aktivita ($a_v = 38 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Stanovenie detekčnej účinnosti Lucasových komôrok

Na stanovenie detekčnej účinnosti komôrok sa použili štandardné vzorky ^{222}Rn dodané z Ústavu preventívnej a klinickej medicíny v Bratislave. Merali sa účinnosti ε_v veľkoobjemových (ďalej len vLK) Lucasových komôrok ($V = 1 \text{ dm}^3$) pomocou štandardu ^{222}Rn so známou objemovou aktivitou $a_v = (22,17 \pm 1,03) \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ a ε_m maloobjemových (ďalej len mLK) Lucasových komôrok ($V = 0,125 \text{ dm}^3$) s použitím štandardu ^{222}Rn s $a_v = (8,67 \pm 0,44) \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$. Účinnosti komôrok sa vypočítali pomocou vzťahu (8).

Tabuľka 3. Detekčné účinnosti komôrok (štandard ^{222}Rn)

Detektor	č.1	č.2
Komôrka	Maloobjemová	Maloobjemová
$\varepsilon_{v,m} [\%]$	$58,2 \pm 5,4$	$48,6 \pm 2,6$

Overenie detekčnej účinnosti komôrok

Získané detekčné účinnosti Lucasových komôrok boli overené porovnávacím meraním na metrologickom štandarde pre radónové vzorky pri Ústave preventívnej a klinickej medicíny v Bratislave. Veľkoobjemové Lucasove komôrky boli na ÚPKM naplnené plynným radónom pre nás s neznámou hodnotou a_v . Príslušné objemové aktivity komôrok (vypočítané na základe rovnice (4)) boli nasledovné:

Tabuľka 4. Porovnanie a_v detektorov č.1,2 s a_v s ÚPKM (štandard ^{222}Rn)

	ÚPKM	Detektor č.1 (vLK-1)	Detektor č.2 (vLK-4)
a_v [Bq.dm ⁻³]	20,4 ± 0,8	20,6 ± 1,2	18,3 ± 1,1

Hodnotu objemovej aktivity štandardnej vzorky ^{222}Rn z ÚPKM $a_v = (20,4 \pm 0,8)$ Bq.dm⁻³ sme získali až po dodaní našich výsledkov. Z tabuľky č. 4 je zrejmé, že a_v obidvoch detektorov sú zhodné v rámci štandardných neistôt s objemovou aktivitou z ÚPKM. Týmto spôsobom bol náš systém na meranie objemovej aktivity neoficiálne overený.

Spracovanie nameraných výsledkov

Objemové aktivity vzoriek sa počítali dvoma spôsobmi nasledovne:

1. spôsob

$$a_{v_1} = \frac{D \cdot n_{ex} \cdot 1000}{3 \cdot \varepsilon \cdot V_{vz} \cdot 60} \text{ [Bq.dm}^{-3}\text{]} \quad (3)$$

2. spôsob

$$a_{v_2} = \frac{B \cdot D \cdot n \cdot 1000}{3 \cdot \varepsilon \cdot V_{vz} \cdot 60} \text{ [Bq.dm}^{-3}\text{]} \quad (4)$$

$$B = e^{\lambda t_1} \quad (5)$$

$$D = \frac{\lambda \cdot t_p}{1 - e^{-\lambda \cdot t_p}} \quad (6)$$

$a_{v1,2}$ - objemová aktivita radónu vo vzorke vody [Bq.dm⁻³]

n_{ex} - početnosť impulzov vzorky [min⁻¹] extrapolovaná z premenovej krivky v čase t_0

n - početnosť impulzov vzorky, opravená na pozadie [min⁻¹]

$$n = \frac{N_p}{t_p} - \frac{N_f}{t_f} \text{ [min}^{-1}\text{]} \quad (7)$$

N_p - počet impulzov vzorky

t_p - čas merania vzorky [min]

t_1 - čas od odberu vzorky [min]

N_f - počet impulzov pozadia

t_f - čas merania pozadia [min]

D - korekčný faktor premeny radónu počas časového intervalu, ktorý uplynul od začiatku separácie radónu zo vzorky do začiatku merania za čas t_p [min]

B - korekčný faktor na premenu radónu počas merania za čas t_2 [min]

λ - premenová konštanta radónu $\lambda = 0,000126 \text{ min}^{-1}$
 V_{vz} - objem vzorky vody [cm^3]
 ε - účinnosť detekcie [%]

$$\varepsilon = \frac{B.D.1000.n}{3.V_{vz}.a_v.60} \quad (8)$$

Pri všetkých meraniach sa vypočítali hodnoty minimálnej detegovateľnej aktivity MDA a dolného detekčného limitu LLD podľa Currieho vzťahu:

$$MDA = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{n_f.t_p}.1000.B.D}{t_p.\varepsilon.V_{vz}.3.60} \text{ [Bq.dm}^{-3}] \quad (9)$$

n_f - početnosť impulzov pozadia [min^{-1}]

$$LLD = \frac{2,71 + 4,65\sqrt{N_f}}{t_f} \text{ [min}^{-1}] \quad (10)$$

Výpočet neistôt

$$u_B = \exp(\lambda t_1).t_1 u_\lambda \quad 11$$

$$u_D = D^2(1 - D \exp(-\lambda t_2)).t_2 \frac{u_\lambda}{\lambda} \quad 12$$

$$\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon} = \left\{ \left(\frac{u_D}{D} \right)^2 + \left(\frac{u_B}{B} \right)^2 + \left(\frac{u_n}{n} \right)^2 + \left(\frac{u_{a_{vz}}}{a_{vz}} \right)^2 + \left(\frac{u_{V_{vz}}}{V_{vz}} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad 13$$

$$\frac{u_c(a_v)}{a_v} = \left\{ \left(\frac{u_D}{D} \right)^2 + \left(\frac{u_B}{B} \right)^2 + \left(\frac{u_n}{n} \right)^2 + \left(\frac{u_\varepsilon}{\varepsilon} \right)^2 + \left(\frac{u_V}{V} \right)^2 \right\}^{1/2} \quad 14$$

$$u_n = \left(\frac{n_p}{t_p} + \frac{n_f}{t_f} \right)^{1/2} \quad 15$$

Stanovenie detekčnej účinnosti meracieho systému

Ďalej sa merala detekčná účinnosť ε_c celého meracieho systému pomocou štandardnej vzorky ^{226}Ra o známej objemovej aktivite ($a_v = 38 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$). Hodnota ε_c v sebe zahŕňa detekčnú účinnosť komôrky $\varepsilon_{v,m}$ a účinnosť transportu ε_t radónu z roztoku v emanačnej nádobke do Lucasovej komôrky (v našom prípade $\varepsilon_t = 99 \%$).

Tabuľka 5. Celkové účinnosti komôrok (štandard ^{226}Ra)

$\varepsilon_{c,m} [\%]$	$\varepsilon_{c,v} [\%]$
$46,2 \pm 1,4$	$33,8 \pm 5,8$

Vyhodnotenie výsledkov

Pri všetkých meraniach sa vypočítali a_v , štandardné neistoty u_{a_v} , MDA pre čas merania vzorky t_p a LLD konštantne pre $t = 60 \text{ min}$. Hodnoty pre príslušné vzorky sú uvedené v tabuľke č. 6. Celkove bola stanovená aktivita radónu-222 v 22 vzorkách pitnej vody [18, 19]. Pomocou vypracovanej a akreditovanej metodiky možno stanoviť radón-222 vo vodách s minimálnou detegovateľnou objemovou aktivitou $0,04 \div 0,09 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$, so spodným detekčným limitom $0,42 \div 0,71 \text{ min}^{-1}$. Na základe mapy radónového rizika boli vytypované oblasti v Slovenskej republike so zvýšeným radónovým rizikom, čo sa potvrdilo aj stanovením aktivity pomocou akreditovanej metodiky. Najvyššiu objemovú aktivitu dosahovala vzorka vody zo studne v Pezinku ($107,9 \pm 0,5$) $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ a termálna voda zo Sklených Teplíc $71,1 \pm 0,1$) $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$. V ostatných vzorkách pitnej vody objemové aktivity radónu boli v rozsahu od ($0,9 \pm 0,1$) $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ do ($33,9 \pm 1,0$) $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Úradné overenie stanovenia objemovej aktivity radónu

Uskutočnilo sa úradné overenie metodiky stanovenia objemovej aktivity radónu. Overovali sa dve maloobjemové LK a jedna veľkoobjemová LK, mLK č. 1 získala overenie, ďalšia mLK a vLK zrejme pre netesnosti ventilov overenie nezískali.

Tabuľka. 6 Výsledky nameraných vzoriek [18, 19]

Číslo vzorky	* $a_{v1} \pm u_{a_{v1}}$ [Bq.dm ⁻³]	** $a_{v2} \pm u_{a_{v2}}$ [Bq.dm ⁻³]	<i>MDA</i> [Bq.dm ⁻³]	t_p [min]	<i>LLD</i> [min ⁻¹]
1	20,1 ± 0,7	17,2 ± 0,5	0,09	840	0,47
2	26,7 ± 0,8	26,5 ± 0,8	0,06	900	0,47
3	122,8 ± 3,7	107,9 ± 0,5	0,06	900	0,47
4	27,8 ± 1,0	23,9 ± 0,1	0,08	840	0,42
5	36,4 ± 1,1	33,9 ± 1,0	0,04	3420	0,52
6	8,1 ± 0,8	7,9 ± 0,2	0,05	3420	0,71
7	7,1 ± 0,6	4,0 ± 0,1	0,08	900	0,66
8	-	0,3 ± 0,1	0,08	900	0,66
9	-	0,1 ± 0,1	0,09	720	0,61
10	4,9 ± 0,5	4,9 ± 0,1	0,06	660	0,46
11	-	0,2 ± 0,1	0,09	900	0,67
12	1,1 ± 0,5	0,9 ± 0,1	0,08	900	0,60
13	1,8 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,05	2160	0,53
14	4,2 ± 0,5	3,6 ± 0,1	0,05	2160	0,52
15a	13,2 ± 0,6	13,4 ± 0,4	0,06	840	0,46
15b	16,0 ± 0,6	14,9 ± 0,4	0,09	840	0,68
16	6,6 ± 0,5	5,7 ± 0,1	0,07	840	0,43
17	12,8 ± 0,7	11,6 ± 0,1	0,07	840	0,55
18	4,4 ± 0,5	4,2 ± 0,2	0,07	840	0,52
19	9,6 ± 0,5	8,9 ± 0,3	0,07	840	0,53
20	-	2,5 ± 0,1	0,08	840	0,61
21	9,9 ± 0,6	9,0 ± 0,3	0,06	840	0,49
22	74,4 ± 2,4	71,1 ± 0,1	0,06	840	0,49

*) a_{v1} vypočítaná extrapoláciou z premenovej krivky

**) a_{v2} vypočítaná podľa vzťahu (6.2)

Zoznam použitej literatúry

- [1] Bezák, J.: Hodnotenie radónového rizika z geologického podložja miest s počtom obyvateľov nad 10 000 a okresných miest s vysokým a stredným radónovým rizikom. Zborník 1. Konferencie "Rádioaktivita v životnom prostredí", 21. - 22.10. 1997, Spišská Nová Ves, str.19
- [2] Vyhláška č. 12/2001 Zb.z. Ministerstva zdravotníctva SR z 13. decembra 2001. O požiadavkách na zabezpečenie radiačnej ochrany.
- [3] O'Neill, P.: Environmental Chemistry. Chapman & Hall, London 1993, str: 222, 223, 227.
- [4] E Annunziata, F., M.: Handbook of radioactivity analysis, Academic Press, San Diego 1998.
- [5] Šáro, Š. - Tölgyessy, J.: Rádioaktivita prostredia. Alfa, Bratislava 1985, str: 48, 86, 90.

- [6] Ďurec, F. - Ďurecová, A.: Odhad dávkovej zátáže obyvateľov okresov Banská Bystrica a Brezno z radónu v pitnej vode. Zborník 1. konferencie "Rádioaktivita v životnom prostredí," 21. - 22. 10. 1997, Spišská Nová Ves.
- [7] Lučivjanský, L. - Ďurecová A.: Prírodná rádioaktivita minerálnych vôd Slovenska. Zborník II. konferencie "Rádioaktivita v životnom prostredí," 17.-18.05.2000, Spišská Nová Ves, str: 82, 83, 84, 85.
- [8] Veselý, K. a kol.: Stanovení nízkých aktivit radionuklidů (vybrané postupy a aplikace). Ústřední informační středisko pro jaderný program, Praha-Zbraslav 1986.
- [9] Sedlet, J.: Radon and radium. In: Treatise on Analytical Chemistry, Part II, Interscience, New York 1966.
- [10] Hoxie, D. C.: ^{222}Rn Determinations in Ground Waters, Masters Paper, Rutgers University, Rutgers, NJ 1996.
- [11] Grune, V. N. - Higgins, F. B. - Smith, B. M.: Natural Radioactivity in Ground Water Supplies in Maine and New Hampshire, In: "U.S. Public Health Service Report," Contract No. 73551, 1960.
- [12] Cothorn, Richard C. - Rebers, A. Paul.: Radon, Radium and Uranium in Drinking Water, Lewis Publishers, INC, Michigan 1990.
- [13] Lucas, H., F.: A Fast and Accurate Survey Technique for Both Radon-222 and Radium-226. The Natural Radiation Environment, 1964
- [14] Zikovsky, L., Roireau, U.: Determination of radon in water by argon purging and alfa counting with a proportional counting. Appl. Radiat. Isot. 41: 679-681.
- [15] Semkow, T. M. - Parekh, P. P. - Dansereau, R. - Webber, J. S.: Efficiency of the Lucas scintillation cell, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A 353, 515-518.
- [16] Peters, R. J. - Bates, B. B., Knab, D.: Radon-226 in water-radon emanation, In: Health and Environmental Chemistry: Analytical Techniques, Data Management, and Quality Assurance, Vol. II, Los Alamos National Laboratory Manual, LA-10300-M.
- [17] Atlas krajiny Slovenskej republiky (Landscape Atlas of the Slovak Republic). Ministerstvo životného prostredia, Slovenská agentúra životného prostredia, Bratislava • Banská Bystrica, 2002. 344 s. a DVD.
- [18] Andrejkovičová, S. - Kuruc, J.: The optimisation for determination of radon-222 in water by Lucas cell technique. Študentská vedecká konferencia, 2003. Bratislava, 9-10 Apr 2003. Zborník abstraktov prác diplomantov a doktorandov, 2003. s.272.
- [19] Andrejkovičová, S. - Kuruc, J. - Kováčsová, A. - Macková, J. - Rajec, P.: Optimisation of radon-222 determination in water by Lucas cell technique. Separation of Ionic Solutes, Podbanské, High Tatras, Slovakia,

SUMMARY

Volume activity of Rn-222 in drinking water samples of the Slovak Republic

J. KURUC, S. ANDREJKOVIČOVÁ, P. RAJEC

Comenius University, Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina CH-1, 842 15 Bratislava

Several methods of radon determination in drinking water are used in laboratory: the liquid scintillation counting, Lucas cell technique, and gamma spectroscopy. We optimized determination of radon in water, which was based on using of the Lucas cell method. The aim of this work was to determine detection efficiency ε , volume activity a_v , low detection limit LLD , minimal detection activity MDA for radon. There were collecting several samples of water: water from tap water, mineral water, thermal water, water from wells and bottled drinking water. Lucas cell technique is simple, fast and sensitive method for determination of radon in water.

As we expected, the lowest values of volume activities of radon were reached in bottled drinking water ($0.1 \div 4.9 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$). Higher values were reached in water from tap water and natural mineral water ($2.5 \div 14.9 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$). The highest volume activities of radon were obtained in thermal water and water from wells ($17.2 \div 107.9 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$). Method for determination of radon in water was verified at Institute of Preventive and Clinical Medicine, Bratislava, Slovakia.

Department of Ministry of Health of the Slovak Republic No. 12/2001 determines evaluation values of natural radionuclides in the supply water - an uppermost – accepted value of radon-222 contents in supplied water is $300 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$. Results of radon concentration in waters are in accordance with an uppermost – accepted value of radon in water. The volume activity of radon in our samples has never been higher as a limit value has allowed ($300 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$).