

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.
Výskumný ústav vodného hospodárstva v Bratislave



XXVIII. KONZULTAČNÍ DNY PRO PRACOVNÍKY VODOHOSPODÁŘSKÝCH RADIOLOGICKÝCH LABORATOŘÍ

3.–6. října 2022
Penzion Nad Halou, Lázně Kynžvart, Nádražní 384

Partneři:



XXVIII. KONZULTAČNÍ DNY PRO PRACOVNÍKY VODOHOSPODÁŘSKÝCH RADIOLOGICKÝCH LABORATOŘÍ

Odborný garant:

Ing. Barbora Sedlářová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.
Podbabská 30, 160 00 Praha 6

Organizační výbor:

Ing. Eva Juranová, Ph.D.

RNDr. Diana Marešová, Ph.D.

Michal Novák

Ing. Josef Nistler

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.
Podbabská 30, 160 00 Praha 6

ISBN 978-80-88484-01-1

Vydal Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Praha 2022

XXVIII. Konzultační dny pro pracovníky vodohospodářských radiologických laboratoří byly pořádány Českou vědeckotechnickou vodohospodářskou společností ve spolupráci s Výzkumným ústavem vodohospodářským T. G. Masaryka, v. v. i., a Výzkumným ústavem vodného hospodářství v Bratislavě ve dnech 3.–6. října 2022 v Penzionu Nad Halou, Lázně Kynžvart, Nádražní 384. Partnerem konference byla firma Canberra Packard, s. r. o.

Cílem Konzultačních dní bylo poskytnout aktuální informace z oblasti radiologie a radiochemie, reagovat na požadavky praxe, umožnit vzájemnou komunikaci mezi pracovníky radiologických hydroanalytických laboratoří ve vodárenství, životním prostředí, zdravotnictví aj. Pozornost byla dále zaměřena na úkoly Radiační monitorovací sítě ČR. V rámci semináře proběhla odborná exkurze s výkladem v oblasti bývalého uranového dolu Dyleň a odběr vzorku povrchové vody z Hamerského potoka pro MPZ vybraných radiologických ukazatelů.

Obsah

E. Juranová, D. Marešová, B. Sedlářová Data pro modelování šíření radionuklidů v hydrosféře	5
D. Marešová, B. Sedlářová ČSN 75 7628 Kvalita vod – Stanovení radia 228 srážecí metodou	9
H. Sýbková Srovnávací měření obsahu radionuklidů v různých vzorcích vod mezi scintilačními spektrometry pro měření <i>in situ</i> a laboratorními HPGe spektrometry	10
B. Sedlářová, I. Pohlová, E. Juranová Uran v podzemních vodách	20
G. Wallová, E. Mariaca Zavedenie novej metódy stanovenia objemovej aktivity $^{234,235,238}\text{U}$ s použitím alfaspektrometrie	24
E. Mariaca, S. Zvachová, I. Petráňová, G. Wallová Zhodnotenie medzilaboratórnych porovnávacích skúšok MPS-RR-10/2021	31
I. Petráňová, G. Wallová Stanovenie uránu vo vodách	39
D. Marešová, B. Sedlářová, I. Pohlová Spolupráce VÚV TGM, v. v. i., a státních podniků Povodí v rámci Radiační monitorovací sítě ČR	45

DATA PRO MODELOVÁNÍ ŠÍŘENÍ UMĚLÝCH RADIONUKLIDŮ V HYDROSFÉŘE

Eva Juranová, Diana Marešová, Barbora Sedlářová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2582/30, 160 00

Praha

e-mail: eva.juranova@vuv.cz

Klíčová slova: umělý radionuklid – povrchová voda – data – jaderná elektrárna – modelování

Příspěvek seznamuje s výzkumným projektem „MURAD – Koncepce nového systému modelování šíření umělých radionuklidů v hydrosféře včetně asimilace dat pro potřeby státu při běžném provozu JEZ i jeho havárii s dopadem na okolí“ (TK02010064), zejména představuje data o objemových aktivitách umělých radionuklidů získaná v průběhu projektu, která jsou zpřístupněna veřejnosti jako databáze a mapa.

1. Úvod

Jaderná havárie, ať už na našem území, nebo mimo něj, je událost značně nepravděpodobná. Následky takové události však mohou být velmi závažné, proto je třeba se připravit i na takové scénáře. Touto problematikou se zabývá výzkumný projekt „MURAD“.

Projekt „MURAD“, s plným názvem „Koncepce nového systému modelování šíření umělých radionuklidů v hydrosféře včetně asimilace dat pro potřeby státu při běžném provozu JEZ i jeho havárii s dopadem na okolí“ je podpořen Technologickou agenturou České republiky prostřednictvím programu Théta (TK02010064). Je řešen Výzkumným ústavem vodohospodářským T. G. Masaryka, v. v. i., spolu se Státním ústavem radiační ochrany, v. v. i.. Práce na projektu byly zahájeny v červenci 2019 a podle plánu by měly být dokončeny v červnu roku 2023.

Cílem projektu je přispět ke zvýšení havarijní připravenosti na radiační událost, a to především zlepšením znalostí o možnostech modelování šíření kontaminace v tocích a přenos těchto informací do praxe státní správy (Státní úřad pro jadernou bezpečnost). Posuzuje vhodnost existujících modelů pro účely modelování šíření radionuklidů v našich podmínkách a dostupnost dat pro tyto modely, včetně jejich doplnění.

Pro modelování obecně jsou potřeba vstupní data, pro modelování šíření radioaktivního znečištění ve vodních tocích jde zejména o objemové aktivity umělých radionuklidů v povrchových vodách. Taková data v České republice v současnosti vznikají: umělé radionuklidy jsou měřeny několika institucemi v rámci různých monitorovacích programů:

- Národní program monitorování, databáze MonRaS – SÚJB/SÚRO (<https://www.sujb.cz/aplikace/monras>)
- Sledování okolí jaderných elektráren – EDU a ETE
- Monitoring kvality povrchových vod podniků Povodí
- Časově omezené projekty a studie

Pro účely projektu „MURAD“ byla provedena revize dat, při níž byla posouzena vhodnost pro účely modelování. Protože zmíněné monitorovací programy nejsou většinou určeny pro sběr dat za účelem modelování, bylo zjištěno, že je třeba tato data doplnit.

2. Metodika monitoringu

Pro doplnění dat o objemových aktivitách umělých radionuklidů v povrchové vodě probíhal v rámci projektu „MURAD“ monitoring. Veškeré práce byly prováděny pracovníky Zkušební laboratoře technologií a složek životního prostředí VÚV TGM, v. v. i., která je držitelem osvědčení o akreditaci (č. laboratoře 1492) a osvědčení o správné činnosti laboratoře (č. laboratoře 4035).

Odběry vzorků byly zahájeny v lednu 2020 a ukončeny v červnu 2022. Vzorky byly odebírány podle norem řady ČSN EN ISO 5667 [1–5]. Lokality pro odběry vzorků byly vybrány s ohledem na umístění jaderných elektráren, v převážné většině na tocích ovlivněných výpustěmi z těchto zařízení. V odebraných vzorcích byla sledována objemová aktivita tritia, ^{137}Cs , ^{90}Sr a ^{14}C a dále celková objemová aktivita beta.

Stanovení objemové aktivity tritia bylo uskutečněno podle ČSN EN ISO 9698 [6].

Stanovení ^{137}Cs a ^{90}Sr probíhalo ve vyžíhaných odparcích velkoobjemových vzorků. ^{137}Cs bylo stanoveno gamaspektrometricky podle ČSN EN ISO 10703 [7]. Stanovení ^{90}Sr bylo provedeno šťavelanovou srážecí metodou. ^{137}Cs a ^{90}Sr bylo stanoveno v povrchové vodě ve veškerých látkách.

Metodika stanovení ^{14}C vychází z postupu stanovení chemických forem ^{14}C ve vodě, kdy se ze vzorku vytěsňuje uhlík ve formě CO_2 a cirkulačně se jímá do roztoku NaOH . Stanovení ^{14}C lze pak provádět kapalinovou scintilační spektrometrií buď přímo s roztokem scintilátoru nebo postupem přípravy sraženiny BaCO_3 s měřením suspenze se scintilačním koktejlem.

Stanovení ukazatele $c\beta$ bylo provedeno podle ČSN 75 7612 [8], kdy je změřeno záření beta emitované radionuklidy obsaženými ve vysušeném a vyžíhaném vzorku. Pro stanovení ukazatele $c\beta$ - ^{40}K je provedena korekce naměřené hodnoty $c\beta$ o aktivitu radionuklidu ^{40}K , která je vypočítána z koncentrace draslíku (K) ve vzorku vody, stanovené metodou ICP-OES (ČSN EN ISO 11885 [9]).

3. Výsledky

V průběhu řešení bylo odebráno 851 vzorků povrchové vody, které byly analyzovány. Shromážděno bylo celkem 1 159 hodnot objemových aktivit. Tento soubor dat se stal základem pro vytvoření dvou výstupů projektu – databázi a mapu.

Databáze i mapa jsou rozčleněny na tři části:

1. Hodnoty objemových aktivit umělých radionuklidů naměřené v rámci projektu „MURAD“;
2. Metadata o objemových aktivitách umělých radionuklidů v povrchových vodách měřených v České republice mimo projekt „MURAD“;
3. Metadata o hydrologických údajích (průtocích) v lokalitách, které se vztahují k zájmovým lokalitám.

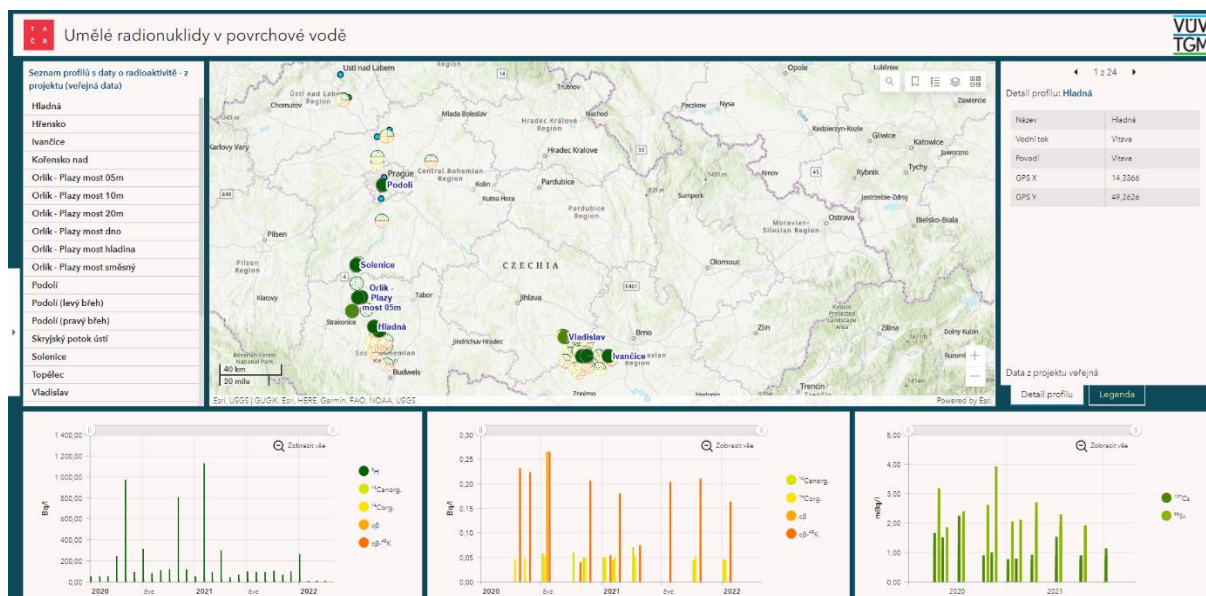
Databáze je zveřejněna na webových stránkách VÚV TGM, v. v. i. (www.vuv.cz) na záložce projektu „MURAD“ nebo na adrese: <https://rpubs.com/Strnda/murad>. Databáze je takto přístupná všem, kdo mají zájem data prohlížet nebo stáhnout a dále s nimi pracovat. Náhled databáze je na Obr. 1.

Datová sada zveřejněná jako databáze dala dále vzniknout mapě, která má, stejně jako databáze, výše uvedené tři části. Místa monitoringu jsou v ní zobrazeny v prostorovém uspořádání a hodnoty objemových aktivit radionuklidů v ní lze přehledně zobrazit v grafech jako časové řady pro vybrané monitorované místo. Mapa je zveřejněna na webových

stránkách VÚV TGM, v. v. i. (www.vuv.cz) na záložce projektu „MURAD“ nebo na adrese: www.dibavod.cz/murad-mapa, náhled mapy je na Obr. 2.

Vodní tok	Název profilu	Označení profilu	Zeměpisná šířka (°)	Zeměpisná délka (°)	Povodí	Ukazatel	Jednotka	Datum oběru	Naměřená hodnota	Nejistota	Zdroj
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-10-04	6,3	1,5	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-10-11	6,5	1,5	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-10-18	7,9	1,5	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-10-25	10,4	1,6	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-10-31	9,6	1,6	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-11-08	4,7	1,4	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-11-15	4,4	1,4	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-11-22	2,7	1,4	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-11-29	4,0	1,4	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-12-06	4,6	1,4	VÚV
Vltava	Solenice	7025 (ČHMÚ)	49.6083	14.1813	Vltava	tritium	Bq/l	2019-12-12	23,3	1,8	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-12-13	5,6	1,4	VÚV
Vltava	Solenice	7025 (ČHMÚ)	49.6083	14.1813	Vltava	tritium	Bq/l	2019-12-16	24,1	1,9	VÚV
Vltava	Solenice	7025 (ČHMÚ)	49.6083	14.1813	Vltava	tritium	Bq/l	2019-12-19	24,6	1,9	VÚV
Labe	Hřensko	1025 (ČHMÚ)	50.8741	14.2359	Labe	tritium	Bq/l	2019-12-20	4,9	1,4	VÚV

Obr. 1. Náhled databáze zveřejněné na webových stránkách VÚV TGM, v. v. i.



Obr. 2. Náhled mapy zveřejněné na webových stránkách VÚV TGM, v. v. i.

4. Shrnutí

V rámci výzkumného projektu „MURAD“ byly naměřeny objemové aktivity umělých radionuklidů v povrchových vodách, které jsou nyní široké veřejnosti k dispozici jako databáze a mapa na webových stránkách Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka, v. v. i. (www.vuv.cz).

Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu „Koncepce nového systému modelování šíření umělých radionuklidů v hydrosféře včetně asimilace dat pro potřeby státu při běžném provozu

JEZ i jeho havárii s dopadem na okolí“ (TK02010064), který je financován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Théta.

Reference

- [1] ČSN EN ISO 5667-1 (757051) Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků. 2007. Technická norma.
- [2] ČSN EN ISO 5667-3 (757051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 3: Konzervace vzorků vod a manipulace s nimi. 2019. Technická norma.
- [3] ČSN ISO 5667-4 (757051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 4: Návod pro odběr vzorků z jezer a vodních nádrží. 2018. Technická norma.
- [4] ČSN EN ISO 5667-6 (757051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků. 2017. Technická norma.
- [5] ČSN EN ISO 5667-14 (757051) Kvalita vod – Odběr vzorků – Část 14: Návod pro prokazování a řízení kvality odběru vzorků vod a manipulace s nimi. 2017. Technická norma.
- [6] ČSN EN ISO 9698 (757635) Kvalita vod – Tritium – Kapalinová scintilační měřicí metoda. 2020. Technická norma.
- [7] ČSN EN ISO 10703 (757630) Kvalita vod – Stanovení objemové aktivity radionuklidů – Metoda spektrometrie záření gama s vysokým rozlišením. 2008. Technická norma.
- [8] ČSN 75 7612 (757612) Kvalita vod – Stanovení celkové objemové aktivity beta. 2020. Technická norma.
- [9] ČSN EN ISO 11885 (757387) Jakost vod – Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). 2009. Technická norma.

DATA FOR MODELLING OF ANTHROPOGENIC RADIOACTIVITY SPREADING IN HYDROSPHERE

Key words: *anthropogenic radionuclide – surface water – data – nuclear power plant – modelling*

The paper apprises of the “MURAD” research project – Conception of new system of modelling of artificial radionuclide spreading in hydrosphere during the common operation of NPP and its accident with external impact including data assimilation according to the state requirements (TK02010064), namely it introduces data collected during the project, which are published as a database and a map.

ČSN 75 7628 KVALITA VOD – STANOVENÍ RADIA 228 SRÁŽECÍ METODOU

Diana Marešová, Barbora Sedlářová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2582/30, 160 00
Praha

e-mail: diana.maresova@vuv.cz, barbora.sedlarova@vuv.cz

***Klíčová slova:** česká technická norma – radium 228 – podzemní voda – pitná voda*

Příspěvek informuje o připravované normě pro stanovení objemové aktivity radia 228.

V průběhu roku 2022 byla subkomisí č. 4 pro normalizaci radiologických metod v rámci TNK 104 Jakost vod připravena norma pro stanovení objemové aktivity radia 228 ve vodách srážecí metodou. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity radia 228 ve vzorcích s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod. Byl prezentován pracovní návrh normy a zaznamenány připomínky zástupců zúčastněných organizací. Po veřejném projednání bude norma vydána začátkem roku 2023.

ČSN 75 7628 Water quality – Determination of radium 228 by coprecipitation method

**THE CONTRIBUTION INFORMS ABOUT THE UPCOMING STANDARD FOR
DETERMINATION OF RADIUM 228**

***Key words:** Czech technical standard – radium 228 – ground water – drinking water*

SROVNÁVACÍ MĚŘENÍ OBSAHU RADIONUKLIDŮ V RŮZNÝCH VZORCÍCH VOD MEZI SCINTILAČNÍMI SPEKTROMETRY PRO MĚŘENÍ *IN SITU* A LABORATORNÍMI HPGe SPEKTROMETRY

Hana Sýbková, Michaela Kozlovská, Petr Otáhal
Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany, v. v. i.
e-mail: sybkova@sujchbo.cz

Klíčová slova: spektrometr RT-50 – *in situ* gamaspektrometrie – obsah radionuklidů

Odborem jaderné ochrany SÚJCHBO, v. v. i., byl pořízen mobilní spektrometr RT-50, obsahující NaI(Tl) detektor 4“ x 4“ s implementovaným studnovým detektorem. Tento spektrometr je využitelný v rámci terénních výjezdů, spojených s dohledáním a identifikací radioaktivních látek a jaderných materiálů.

Bylo provedeno srovnávací měření obsahu jak přírodních, tak i umělých radionuklidů v různých typech vzorků vod mezi tímto mobilním spektrometrem, příručním spektrometrem InSpector 1000 s IPROL-1 (LaBr₃) sondou 1,5“ x 1,5“ a laboratorními HPGe spektrometry. Obsah některých přírodních radionuklidů ve vzorcích byl stanoven rovněž radiochemicky.

1. Úvod

Při terénních výjezdech, které jsou spojené s dohledáním a identifikací radioaktivních látek a jaderných materiálů, je potřeba *in situ* identifikovat a kvantifikovat jak přírodní, tak i umělé radionuklidy v různých typech vzorků, zejména v sedimentech, vodách, vzdušninách, a biologických materiálech.

V rámci srovnávacího měření obsahu radionuklidů v různých vzorcích vod byly porovnávány výsledky mobilního scintilačního spektrometru RT-50, příručního spektrometru InSpector 1000 a laboratorních HPGe spektrometrů.

2. Použité přístroje

Mobilní scintilační spektrometr RT 50

Výhodou mobilního scintilačního spektrometru RT 50 (*Obr. 1*)(výrobce GEORADIS s.r.o.) s NaI(Tl) detektorem o velikosti 4“ x 4“ je jeho vysoká citlivost k rentgenovému a gama záření, jež umožňuje rychlou detekci radionuklidů. Vzhledem k nízké mrtvé době detektoru je možno měřit i vysoké aktivity radionuklidů. Díky tomu, že spektra jsou automaticky vyhodnocována již během měření, je možnost dobu měření vzorku zkrátit. Vzorky lze měřit buď v geometrii na povrchu detektoru (vzorky o objemu až 500 ml), nebo uvnitř studnového detektoru (vzorky o objemu až 60 ml). Spektrometr RT-50 vyhodnocuje radionuklidy na základě tvaru spektra, nikoli na základě analýzy jednotlivých píků, protože u scintilačních detektorů dochází kvůli špatnému energetickému rozlišení k možné interferenci píků, a tím k horší identifikaci jednotlivých radionuklidů. Spektrometr RT-50 pracuje v rozlišení 1024 kanálů na 1500 keV a je obklopen olověným stíněním o tloušťce 7–9 cm.

Příruční scintilační spektrometr InSpector 1000

Příruční scintilační spektrometr InSpector 1000 (*Obr. 2*) (výrobce MIRION TECHNOLOGIES – CANBERRA, INC.) s IPROL-1 (LaBr₃) sondou o velikosti detektoru

1,5“x 1,5“ umožňuje měřit vzorky v geometrii Marinelliho nádoby. Stejně jako RT-50 je vysoce citlivý k rentgenovému a gama záření, umožňuje rychlou detekci radionuklidů a má nízkou mrtvou dobu měření, která umožňuje měřit vysoké aktivity radionuklidů. Nevýhodou použití IPROL 1 sondy je přítomnost přírodního radioaktivního izotopu ^{138}La v krystalu sondy, který emituje gama záření o energii 1435,8 keV, interferující s energetickou linkou 1460,8 keV radionuklidu ^{40}K . Vyhodnocení spekter tohoto scintilačního detektoru probíhá automaticky na základě analýzy píků až po skončení měření, nelze tedy zkrátit dobu měření vzorku. Spektra lze rovněž po skončení měření nahrát do PC a vyhodnocovat je následně pomocí softwaru GENIE 2000. Příruční spektrometr InSpector 1000 byl nastaven na rozlišení 4096 kanálů na 3000 keV. Tento spektrometr nemá žádné stínění.

Laboratorní HPGe spektrometry

Použité laboratorní HPGe spektrometry (Obr. 3) (výrobce MIRION TECHNOLOGIES – CANBERRA, INC.) mají relativní účinnost 40 % vůči NaI(Tl) detektoru o velikosti 3“ x 3“. Vzhledem k jejich výbornému energetickému rozlišení u nich dochází k bezproblémové identifikaci radionuklidů. Vzorky byly pomocí těchto spektrometrů měřeny rovněž v geometrii Marinelliho nádob. Nevýhodou HPGe spektrometrů je, že při měření vysoce aktivních vzorků dochází kvůli vysoké mrtvé době detektoru k podhodnocení naměřených hodnot aktivit. Laboratorní HPGe spektrometry jsou nastaveny na rozlišení 8092 kanálů na 3000 keV. Tyto spektrometry jsou obklopeny olověným stíněním o tloušťce 10 cm.



Obr. 1. Spektrometr RT 50



Obr. 2. Spektrometr InSpector 1000



Obr. 3. Laboratorní HPGe spektrometr

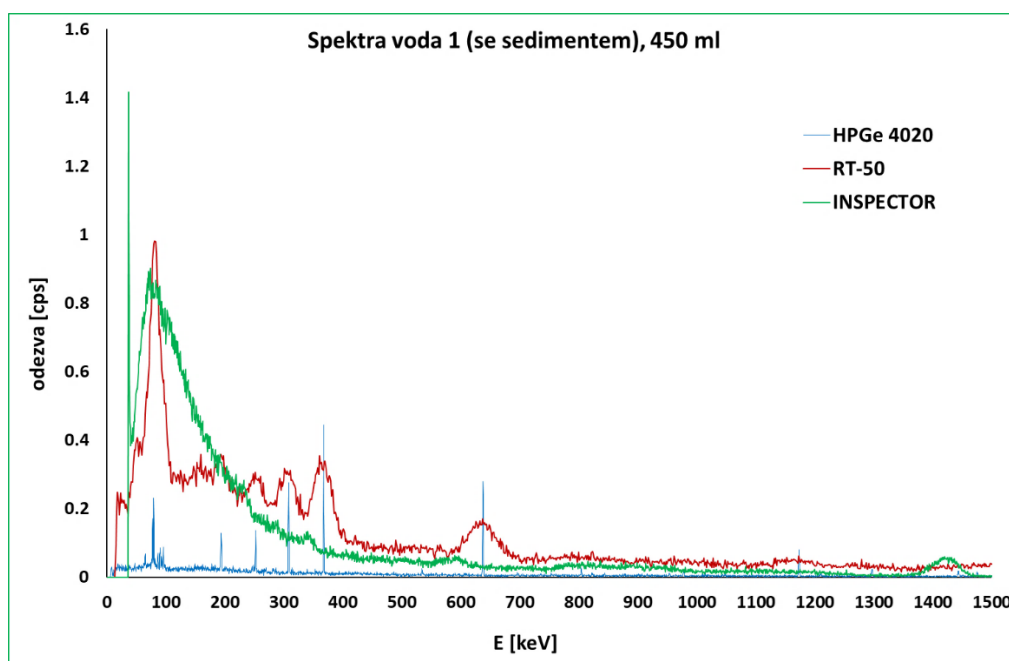
3. Vzorky a metody měření

Ke srovnávacímu měření vod s obsahem umělých radionuklidů byly využity naředěné vzorky z různých porovnávacích měření. Pro měření mobilním spektrometrem RT-50 byly vzorky vod připraveny do masťovek o objemu 60 ml a 500 ml s plněním 450 ml, pro měření InSpectorem 1000 a laboratorními HPGe spektrometry byly použity Marinelliho nádoby 0530G s plněním 450 ml. Doba měření byla stanovena na 1 200 s, což odpovídá normě ČSN EN ISO 19581 [1].

K přípravě vzorků vod, obsahujících přírodní radionuklidy, byly použity různě naředěné roztoky dostupných přírodních radionuklidů. Pro měření mobilním spektrometrem RT-50 byly vzorky vod rovněž připraveny do masťovek o objemu 500 ml s plněním 450 ml,

pro měření spektrometrem InInspector 1000 a laboratorními HPGe spektrometry byly použity Marinelliho nádoby 0530G s plněním 450 ml. Doba měření těchto vzorků byla 1 200 s a 3 600 s, přičemž výsledky ze spekter naměřených laboratorními HPGe spektrometry po dobu 3 600 s byly brány jako referenční.

Porovnání spekter stejného vzorku vody naměřeného v laboratorních podmínkách všemi třemi spektrometry je znázorněno na *obr. 4*. Je patrné, že přítomnost stínění u HPGe spektrometrů a scintilačního spektrometru RT-50 způsobuje díky potlačení pozadí dobře patrné píky radionuklidů rozpadových produktů radonu, tj. ^{214}Bi a ^{214}Pb a pík radionuklidu ^{40}K . U příručního spektrometru InInspector 1000 tyto píky vlivem vysokého pozadí a absencí stínění kromě píky radionuklidu ^{40}K téměř patrné nejsou.



Obr. 4. Porovnání spekter vzorku vody

4. Výsledky

Srovnávací měření vzorků umělých radionuklidů

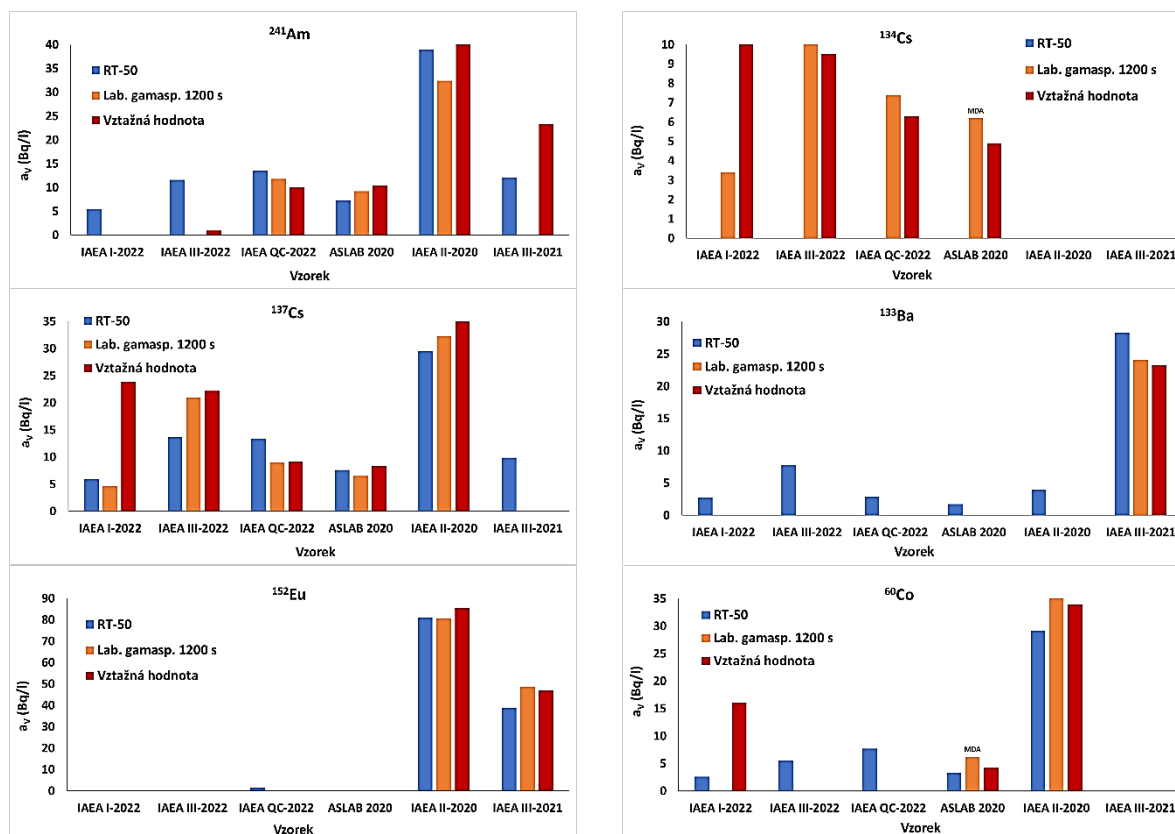
Výsledky srovnávacího měření vzorků umělých radionuklidů s geometrií masťovka o objemu 450 ml na spektrometru RT-50 a Marinelliho nádoba s plněním 450 ml na laboratorních gamaspektrometrech shrnují *obr. 5–10*. Objemové aktivity radionuklidů se pohybovaly v řádech jednotek až nižších desítek Bq/l vzorku.

Z grafů je patrné, že spektrometr RT-50 identifikuje především radionuklidy, jež má v kalibraci (^{133}Ba , ^{60}Co). Naopak radionuklidy, které v kalibraci nemá, téměř nikdy nedokáže identifikovat. Pro tyto případy zahrnuje vyhodnocení spekter naměřených spektrometrem RT 50 ještě parametr „qfit“, který dává informaci o tom, že vzorek obsahuje ještě další radionuklidy, jež neumí vyhodnotit (v našem případě ^{134}Cs , kdy byla ve spektrech daných vzorků hodnota parametru qfit velmi vysoká).

Naproti tomu ve dvou případech u radionuklidu ^{241}Am a jednom případě u radionuklidu ^{60}Co byly dané radionuklidy identifikovány pouze spektrometrem RT-50, a ne laboratorními HPGe spektrometry, což je způsobeno vyšší citlivostí scintilačního spektrometru ke gama záření.

V jednom vzorku naměřeném laboratorními HPGe spektrometry byl radionuklid ^{60}Co identifikován, ale jeho aktivita byla nižší než nejmenší detekovatelná aktivita.

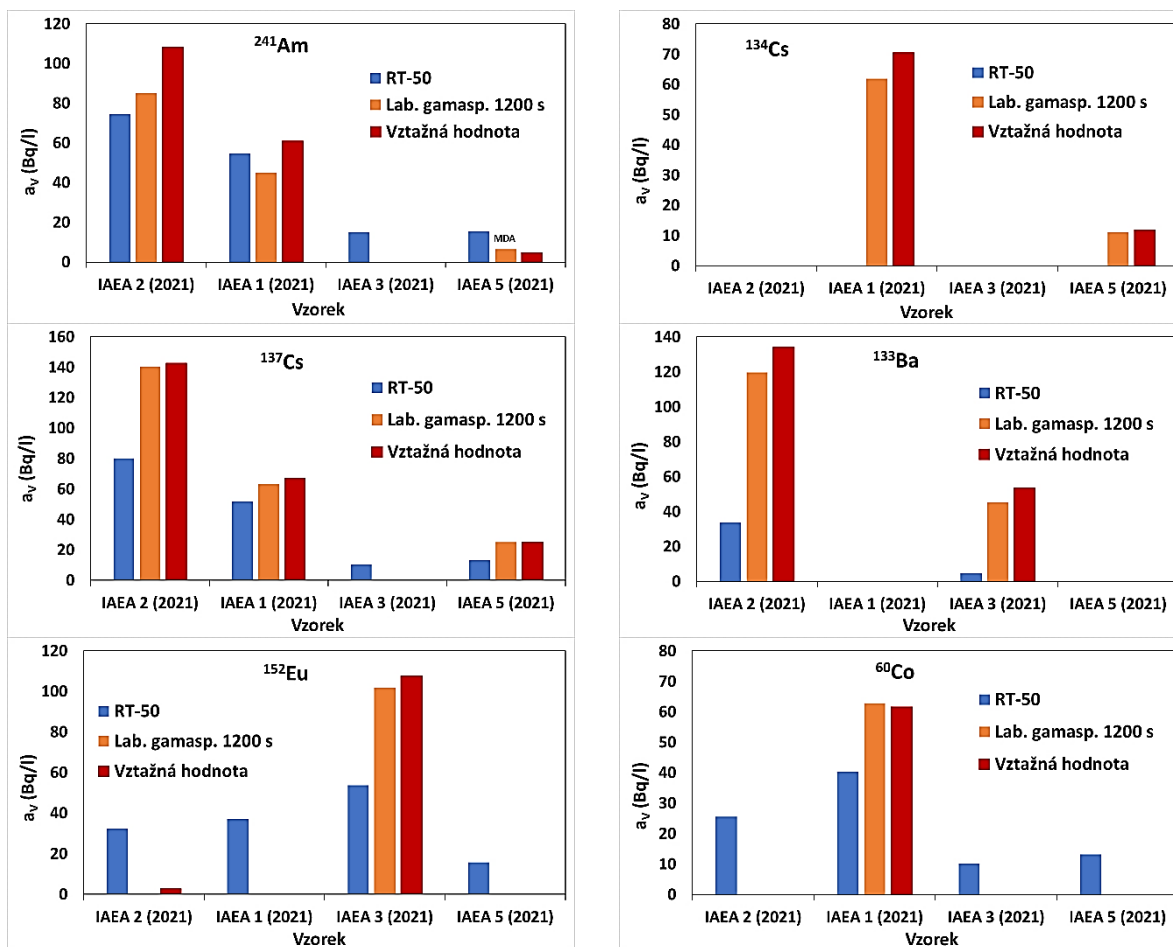
V některých vzorcích byly přítomny rovněž radionuklidy ^{57}Co a ^{210}Pb , které však nebyly identifikovány při době měření spektra 1 200 s ani spektrometrem RT-50, ani laboratorními HPGe spektrometry.



Obr. 5–10. Porovnání naměřených objemových aktivit umělých radionuklidů – geometrie měření: 450 ml RT-50/450 ml laboratorní HPGe gamaspektrometry

Srovnávací měření vzorků umělých radionuklidů pro studnový detektor RT-50, kde byly měřeny vzorky o objemu 60 ml a laboratorní gamaspektrometry, u nichž byla opět použita geometrie měření Marinelliho nádoba s plněním 450 ml, bylo provedeno na vzorcích s vyšší objemovou aktivitou radionuklidů. Výsledky jsou shrnuty na obr. 11–16. Radionuklidy, jež jsou obsaženy v kalibraci spektrometru RT-50, byly identifikovány. V případě radionuklidu ^{134}Cs , který nebyl spektrometrem RT-50 identifikován, byla opět alarmující hodnota parametru qfit u daných vzorků.

Naproti tomu v jednom vzorku obsahujícím radionuklid ^{152}Eu byl tento radionuklid identifikován pouze spektrometrem RT 50, a ne laboratorními HPGe spektrometry.



Obr. 11–16. Porovnání naměřených objemových aktivit umělých radionuklidů – geometrie měření: 60 ml RT 50/450 ml laboratorními HPGe gamaspektrometry

V tab. 1 je shrnuta identifikace umělých radionuklidů měřením vzorků v Marinelliho nádobě příručním spektrometrem InSpector 1000 po dobu 1 200 s. Radionuklidy, jež byly v daném vzorku obsaženy, jsou podbarveny žlutě.

Tab. 1. Identifikace umělých radionuklidů – spektrometr InSpector 1000

Označení vzorku	Identifikace radionuklidů – InSpector 1000							další radionuklidy
	^{40}K	^{60}Co	^{133}Ba	^{134}Cs	^{137}Cs	^{152}Eu	^{241}Am	
IAEA 2021-2	+		-	-	-	-	+	
IAEA 2021-1	+	-		-	-		-	
IAEA 2021-3	+		-			-		^{226}Ra
IAEA 2021-5	+			-	-		-	

Z tab. 1 je patrné, že příruční spektrometr InSpector 1000 při identifikaci umělých radionuklidů v měřených vzorcích vyhodnocovaných automaticky naprosto selhal (při měření spekter trvajícím 1200 s byl identifikován pouze 1 umělý radionuklid v 1 vzorku, při měření spekter po dobu 3600 s pak byly ve vzorcích identifikovány pouze 4 umělé radionuklidy).

Radionuklid ^{40}K identifikovaný tímto příručním spektrometrem ve všech vzorcích pocházel z pozadí nebo se jednalo o interferenci s radionuklidem ^{138}La (viz výše).

Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů měřených v laboratoři

V tab. 2 a 3 jsou shrnuty výsledky srovnávacího měření vzorků přírodních radionuklidů v geometrii masťovka o objemu 450 ml na spektrometru RT-50 a Marinelliho nádoba s plněním 450 ml na laboratorním gamaspektrometru. Hodnoty aktivit naměřených laboratorními HPGe spektrometry po dobu 3600 s byly brány jako referenční.

Z tab. 2 a 3 je patrné, že spektrometr RT-50 ve vzorcích vod velmi dobře identifikoval přírodní radionuklidy ^{238}U , jehož objemovou aktivitu ale většinou podhodnotil, a ^{232}Th , jehož objemovou aktivitu naopak často nadhodnotil. Radionuklid ^{226}Ra ve vzorcích identifikoval v méně případech než laboratorní HPGe gamaspektrometry a většinou byla tato objemová aktivita podhodnocená. Radionuklid ^{210}Pb ve vzorcích vod byl shodně identifikován spektrometrem RT-50 a laboratorními HPGe gamaspektrometry (při měření po dobu 1200 s) ve třech případech, jeho objemová aktivita však byla spektrometrem RT-50 podhodnocená. Naopak radionuklid ^{40}K byl spektrometrem RT-50 identifikován ve dvou případech, zatímco laboratorními HPGe spektrometry při měření po dobu 1200 s nebyl identifikován ani jednou.

Tab. 2. Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů – ^{40}K , ^{238}U a ^{226}Ra

Vzorek	^{40}K			^{238}U			^{226}Ra			qfit
	RT-50, 1200s	gam., 1200s	gam., 3600s	RT-50, 1200s	gam., 1200s	gam., 3600s	RT-50, 1200s	gam., 1200s	gam., 3600s	
	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	
Dílňní voda			< 17.0	14				< 9.6	< 5.5	
Unat 100 µg/ml				155	1 290	1 120		5	< 6.2	297
Acetát uranylu				1234	23 040	23 520		16	< 9.3	35658
Dest. v.+ ^{226}Ra			< 15.7	8		< 41*		< 5.4	< 3.6	
Přír. v.+ ^{226}Ra				13				< 7.0	< 3.8	
Přír. v.+Unat				78	380	360		< 9.5	< 3.3	47
Dest. v.+ ^{210}Pb							3.7	< 9.7	< 3.4	
Přír. v.+ ^{210}Pb				4			3.6	< 9.8	< 3.3	22
Př. v.+ ^{226}Ra +Unat+ ^{210}Pb				20.5	< 67	70*		7.7	< 4.0	
Dest. v.+ ^{226}Ra + ^{210}Pb				9.3				< 6.5	< 3.9	
Dest. v.+ ^{226}Ra + ^{210}Pb -2					< 87	< 95	896	4 070	4100	22465
^{40}K	2.9		207	2.4		15		< 9.9		
^{210}Pb			78	3.9		< 61		< 9.7	< 8.1	
^{226}Ra			64	5.5		< 126		6.9	92	
ThO_2			79			< 44	2.6	< 10.2	70	
Unat	1.8		74	8.6	15.1	120		< 9.3	< 2.8	

*Horní odhad dle metodiky M-5 (u radionuklidu ^{238}U je to přepočít ze součtového píku radionuklidu ^{235}U po odečtu příspěvku radionuklidů ^{214}Bi a ^{214}Pb před dosažením rovnováhy, u radionuklidu ^{226}Ra je to součtový pík)[2].

Pozn.: gam. – měření laboratorními HPGe spectrometry.

Tab. 3. Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů – ^{232}Th a ^{210}Pb

Vzorek	^{232}Th			^{210}Pb			qfit
	RT-50, 1200s	gam., 1200s	gam., 3600s	RT-50, 1200s	gam., 1200s	gam., 3600s	
	a_V [Bq/l]	a_V [Bq/l]	a_V [Bq/l]	a_V [Bq/l]	a_V [Bq/l]	a_V [Bq/l]	
Důlní voda			< 2.5				
Unat 100 µg/ml	86		< 2.7				297
Acetát uranylu	1026						35658
Dest. v.+ ^{226}Ra	3		< 5.6				
Přír. v.+ ^{226}Ra			< 5.6				
Přír. v.+Unat	30		< 2.7				47
Dest. v.+ ^{210}Pb	4		< 7.2	6	275	226	
Přír. v.+ ^{210}Pb	3		< 5.6	6	224	224	22
Př. v.+ ^{226}Ra +Unat+ ^{210}Pb	7		< 2.0				
Dest. v.+ ^{226}Ra + ^{210}Pb		< 3.6	< 2.2			54	
Dest. v.+ ^{226}Ra + ^{210}Pb -2	937			539.0	20 750	20 520	22465
^{40}K	4.7		1.7				
^{210}Pb		< 8.9	7.4			129	
^{226}Ra	2.7		< 5.8			102	
ThO_2	21.3	11.6	169			< 167	
Unat	2.3		2.2			< 135	

Pozn.: gam. – měření laboratorními HPGe spektrometry.

Ve všech vzorcích přírodních radionuklidů ve vodách měřených spektrometrem InSpector 1000 po dobu 1 200 s byl opět identifikován radionuklid ^{40}K , který však ve většině případů pravděpodobně pocházel z pozadí nebo se jednalo o interferenci s radionuklidem ^{138}La (viz výše). Z dalších radionuklidů byl pouze v jednom vzorku správně automaticky identifikován radionuklid ^{226}Ra . Ve třech vzorcích pak byly namísto přírodních radionuklidů automaticky identifikovány umělé radionuklidy (^{241}Am , ^{123}I a ^{137}Cs).

Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů měřených *in situ*

Testovací měření vzorků *in situ* bylo provedeno při výjezdu do areálu firmy DIAMO a.s. a na pracoviště firmy DIAMO a.s. Na místech s vysokými hodnotami příkonu prostorového dávkového ekvivalentu byly odebrány vzorky vod, jež byly nejprve měřeny *in situ* po dobu 1 200 s mobilními spektrometry RT 50 a InSpector 1000 a následně po dobu 1 200 s a 85 000 s laboratorními HPGe gamaspektrometry. V případě některých vzorků byly výsledky doplněny i o výsledky laboratorního radiochemického stanovení celkového hmotnostního obsahu uranu, ze kterého byla přepočtena objemová aktivita radionuklidu ^{238}U a objemová aktivita radionuklidu ^{226}Ra .

V tab. 4 a 5 jsou shrnuty výsledky srovnávacího měření vzorků přírodních radionuklidů měřených *in situ* v geometrii masťovka o objemu 450 ml na spektrometru RT 50 a Marinelliho nádoba s plněním 450 ml na laboratorních HPGe gamaspektrometrech. Hodnoty objemových aktivit naměřených laboratorními HPGe spektrometry po dobu 85 000 s byly brány jako referenční.

Tab. 4. Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů – ^{40}K a ^{238}U

Vzorek	^{40}K			^{238}U			
	RT-50,1200s	gam.,1200s	gam.,85000s	RT-50,1200s	gam.,1200s	gam.,85000s	RCH
	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]
Areál - voda 1 - výpusť (nefiltrovaná)		< 30	---	16.1	235	---	
Areál - voda 1 - výpusť (filtrovaná)		< 80	< 5.3	17.0		84	57
Areál - voda 2 - laguna 1 - blíž k výpusti			< 7.0	16.6	58*	40	54
Areál - voda 3 - laguna 2 - menší			< 7.4	14.2	87*	48	59
Areál - voda 4 - jezero			11	13.1	36*	35	31
Pracoviště - 1 - vyčistěná voda	6.5		13	7.1		< 9.4	3
Pracoviště - 2 - voda z areálu				2.7	< 33	32*	36
Pracoviště - 3 - důlní voda			14	16.8		30*	17

*Horní odhad dle metodiky M-5 (u radionuklidu ^{238}U je to přepočtený součtový pik radionuklidu ^{235}U po odečtu příspěvku radionuklidů ^{214}Bi a ^{214}Pb před dosažením rovnováhy, u radionuklidu ^{226}Ra je to součtový pik) [2].

Pozn.: Vzorek nefiltrované vody 1 nebyl měřen gamaspektrometricky po dobu 85 000 s.

gam. – měření laboratorními HPGe spektrometry.

RCH – radiochemické stanovení.

Radionuklid ^{40}K byl identifikován mobilním spektrometrem RT 50 v jednom vzorku, zatímco laboratorními HPGe spektrometry při měření po dobu 1 200 s byl tento radionuklid identifikován pouze ve dvou vzorcích, ovšem jeho objemová aktivita byla nižší než nejnižší detekovatelná aktivita.

Radionuklid ^{238}U byl identifikován mobilním spektrometrem RT 50 ve všech vzorcích, ale jeho objemová aktivita byla většinou podhodnocená, zatímco laboratorními HPGe spektrometry při měření po dobu 1 200 s byl tento radionuklid identifikován pouze v pěti vzorcích, z nichž jednou byla jeho objemová aktivita nižší než nejmenší detekovatelná aktivita.

Tab. 5. Srovnávací měření vzorků přírodních radionuklidů – ^{226}Ra a ^{232}Th

Vzorek	^{226}Ra				^{232}Th		
	RT-50,1200s	gam.,1200s	gam.,85000s	RCH	RT-50,1200s	gam.,1200s	gam.,85000s
	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]	a_v [Bq/l]
Areál - voda 1 - výpusť (nefiltrovaná)	114	202	---		189	< 12.3	---
Areál - voda 1 - výpusť (filtrovaná)	3.6	27	20	0.7	4.8		< 1.4
Areál - voda 2 - laguna 1 - blíž k výpusti		43*	11.8	0.6			< 1.6
Areál - voda 3 - laguna 2 - menší		64*	< 1.1	0.4	1.7		< 1.6
Areál - voda 4 - jezero		32*	< 1.1	0.1	0.6		1.6
Pracoviště - 1 - vyčistěná voda		< 9.7	< 0.9	< 0.03	0.9		< 1.3
Pracoviště - 2 - voda z areálu	3.4	< 23.9	< 0.8	0.1	18.6		< 1.9
Pracoviště - 3 - důlní voda	19.6	32	< 1	0.7	8.8		1.7

*Horní odhad dle metodiky M-5 (u radionuklidu ^{238}U je to přepočtený součtový pik radionuklidu ^{235}U po odečtu příspěvku radionuklidů ^{214}Bi a ^{214}Pb před dosažením rovnováhy, u radionuklidu ^{226}Ra je to součtový pik) [2].

Pozn.: Vzorek nefiltrované vody 1 nebyl měřen gamaspektrometricky po dobu 85 000 s.

gam. – měření laboratorními HPGe spektrometry.

RCH – radiochemické stanovení.

Radionuklid ^{226}Ra byl identifikován mobilním spektrometrem RT-50 pouze ve čtyřech vzorcích vod a jeho objemová aktivita byla většinou podhodnocená, zatímco laboratorními

HPGe spektrometry při měření po dobu 1 200 s byl tento radionuklid identifikován ve všech vzorcích, z toho ve dvou vzorcích byla jeho aktivita nižší než nejmenší detekovatelná aktivita.

Radionuklid ^{232}Th byl identifikován mobilním spektrometrem RT-50 v sedmi vzorcích vod (z osmi), ale jeho objemová aktivita byla většinou nadhodnocená, zatímco laboratorními HPGe spektrometry při měření po dobu 1 200 s byl tento radionuklid identifikován pouze v jednom vzorku s aktivitou nižší než nejnižší objemová aktivita.

Ve všech vzorcích přírodních radionuklidů ve vodách z areálu firmy DIAMO a.s. a pracoviště těžby firmy měřených spektrometrem InSpector 1000 po dobu 1 200 s byl opět identifikován radionuklid ^{40}K , který však pravděpodobně pocházel z pozadí nebo se jednalo o interferenci s radionuklidem ^{138}La (viz výše). Z dalších radionuklidů byl pouze v jednom vzorku automaticky identifikován radionuklid ^{226}Ra a v jiném vzorku byl automaticky identifikován radionuklid ^{232}Th .

5. Závěr

Při srovnávacím měření mezi mobilními scintilačními spektrometry RT-50 (NaI(Tl)) a InSpector 1000 (s IPROL-1 (LaBr_3) sondou) a polovodičovými laboratorními gamaspektrometry, které u mobilních spektrometrů probíhalo jak v laboratorních podmínkách, tak i při *in situ* měření, byla ověřena možnost identifikace a kvantifikace přírodních i umělých radionuklidů v různých vzorcích vod.

Ukázalo se, že mobilní spektrometr RT-50 lze používat pro screeningovou identifikaci a kvantifikaci RN při *in situ* měření, i když kvůli velmi širokým píkům ne úplně bez problémů. Naproti tomu přenosný spektrometr InSpector 1000 s IPROL 1 (LaBr_3) sondou není kvůli absenci stínění, nemožnosti během měření spektra zkrátit nastavenou dobu měření a dlouhé době zpracování spektra pro screeningovou identifikaci a kvantifikaci RN dobře použitelný.

6. Poděkování

Tento článek byl připraven v rámci projektu MV ČR: „*Institucionální podpora na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné instituce v roce 2022 – systém zpracování a vyhodnocování vzorků z terénních měření*“.

7. Reference

[1] ČSN EN ISO 19581 Měření radioaktivity – radionuklidy emitující záření gama – Rychlá screeningová metoda spektrometrie záření gama s využitím scintilačního detektoru. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví (ÚNMZ), 2020.

[2] BURIAN, I., VESELÁ, Z., KOZLOVSKÁ, M. (2022): Metodika M-5 – Stanovení aktivity gamaspektrometrickou metodou.

COMPARATIVE MEASUREMENTS OF RADIONUCLIDE CONTENT IN DIFFERENT WATER SAMPLES BETWEEN IN SITU SCINTILLATION AND LABORATORY HPGe SPECTROMETERS

Key words: *RT-50 spectrometer – in-situ gamma spectrometry – radionuclides' content*

A mobile RT-50 spectrometer was purchased by the Department of Nuclear Protection SÚJCHBO, v. v. i. This spectrometer containing a 4" x 4" NaI(Tl) detector with an implemented well detector can be used as part of field trips connected with the detection and identification of radioactive substances and nuclear materials.

A comparative measurement of natural and artificial radionuclides' content in different water samples was performed between this mobile spectrometer, the INSPECTOR 1000 hand-held spectrometer with IPROL-1 (LaBr₃) probe 1.5" x 1.5" and laboratory HPGe spectrometers. The content of some natural radionuclides in the samples was also determined radiochemically.

URAN V PODZEMNÍCH VODÁCH

Barbora Sedlářová, Irena Pohlová, Eva Juranová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2582/30, 160 00

Praha

e-mail: barbora.sedlarova@vuv.cz

Klíčová slova: uran – podzemní voda – pitná voda – toxicita – radiační ochrana

Príspevek informuje o obsahu hmotnostní koncentrace uranu na vybraných vrtech podzemních vod spravovaných v rámci monitorovací sítě Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ). Naměřené hodnoty jsou hodnoceny podle chemické toxicity a z hlediska radiační ochrany.

1. Úvod

Uran je v pitných vodách limitován v české legislativě z hlediska toxických účinků a z pohledu radiační ochrany. Ve vyhlášce č. 252/2004 Sb. [1], kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, je v příloze č. 1 uveden limit hmotnostní koncentrace uranu 15 $\mu\text{g/l}$. Z hlediska radiační ochrany se provozovatelé úpraven pitných vod určených pro veřejné vodovody a pitných vod balených řídí zákonem č. 263/2016 Sb. [2], a související vyhláškou č. 422/2016 Sb. [3]. V příloze č. 26 vyhlášky č. 422/2016 Sb., jsou uvedeny vyšetřovací úrovně pro ukazatele celkové objemové aktivity alfa 0,2 Bq/l a beta 0,5 Bq/l, dále referenční úroveň pro indikativní dávku 0,1 mSv/rok a objemovou aktivitu Rn-222 100 Bq/l. Pro objemovou aktivitu Rn-222 je uvedena také nejvýše přípustná hodnota 300 Bq/l. V příloze č. 26 je dále uveden způsob a rozsah systematického měření a hodnocení obsahu přírodních radionuklidů ve vodě. V případě překročení vyšetřovacích úrovní pro celkovou objemovou aktivitu alfa a beta jsou v doplňujícím rozboru analyzovány konkrétní přírodní radionuklidy pro identifikaci zdroje zvýšeného ionizujícího záření alfa a beta. Jak je uvedeno ve vyhlášce [3] a také v Doporučení SÚJB [4] při překročení vyšetřovací úrovně pro celkovou objemovou aktivitu alfa je analyzována hmotnostní koncentrace uranu, případně objemové aktivity izotopů uranu U-238 a U-234. Pro referenční úroveň indikativní dávky 0,1 mSv/rok je možné stanovit referenční hodnotu hmotnostní koncentrace uranu a objemové aktivity izotopů uranu U-238 a U-234. Pro dospělého jedince za předpokladu roční spotřeby pitné vody 2 litry za den odpovídá referenční hodnota hmotnostní koncentrace, jež způsobí celkovou indikativní dávku rovnou směrné hodnotě 0,1 mSv/rok 120 $\mu\text{g/l}$, referenční hodnota objemových aktivit izotopů uranu odpovídá 3,0 Bq/l pro U-238 a 2,8 Bq/l pro U-234.

Z porovnání limitních hmotnostních koncentrací uranu 15 $\mu\text{g/l}$ pro toxické účinky a 120 $\mu\text{g/l}$ pro radiační ochranu se jednoznačně ukazuje, že toxické účinky jsou mnohem závažnější než ozáření z příjmu uranu pitnou vodou.

2. Metodika

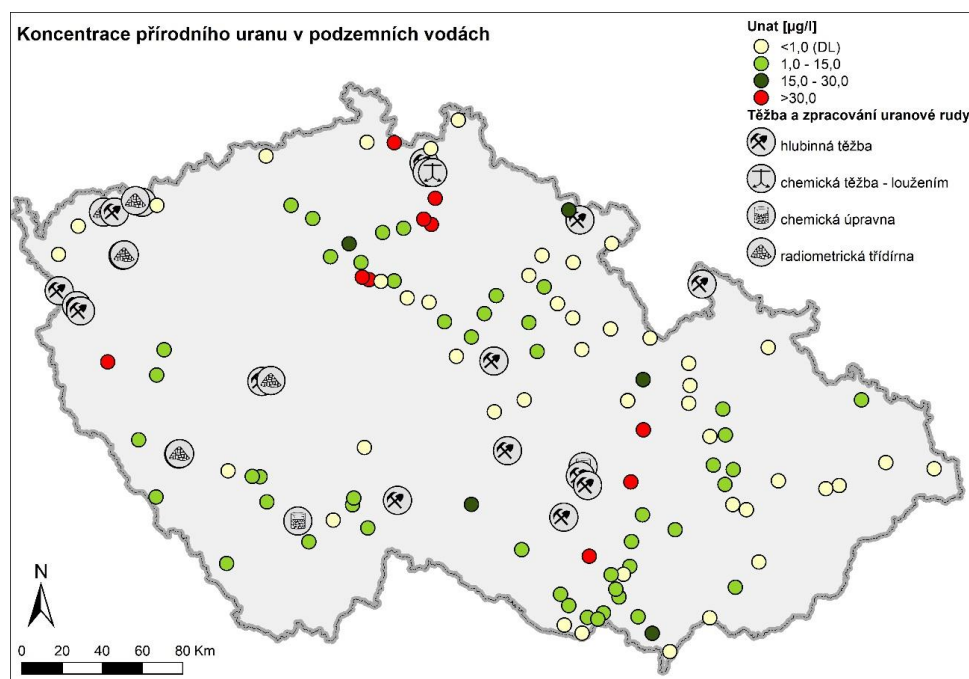
Pro zjišťování hmotnostní koncentrace uranu v podzemních vodách bylo na území České republiky vybráno 114 míst, vrtů z monitorovací sítě Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ). Jednalo se o vrty spíše mělké, rozmezí hloubky čerpání bylo většinou 5–40 m pod povrchem, 14 vrtů bylo čerpáno z hloubky 40–100 m a 4 vrty byly odebírány z přetoku.

Údaje o hloubkách zapuštění čerpadla pro odběr podzemních vod byly poskytnuty ČHMÚ. Vzorke podzemních vod byly odebrány ve spolupráci se vzorkaři, kteří pro ČHMÚ odběry podzemních vod zajišťují. Odebírán byl 1 litr podzemní vody do plastové vzorkovnice jako prostý vzorek, vrty byly před odběrem vzorku pročištěny odčerpáním. U 34 vrtů byla stanovena hmotnostní koncentrace uranu pouze z podzimního odběru vzorků v roce 2018. U 80 vrtů byla stanovena hmotnostní koncentrace uranu z jarního a podzimního odběru vzorků v roce 2020.

Hmotnostní koncentrace uranu byla stanovena podle akreditovaného SOP RA12 Stanovení uranu fosforencenční metodou [5]. Princip metody je založen na měření intenzity emitovaného fosforencenčního záření uranylových iontů při excitaci UV zářením. Byl použit přístroj Fluorat 02-2M s potvrzením o ověření stanoveného měřidla, a to v návaznosti na zákon č. 505/1990 Sb., zákon o metrologii [6]. Nejistota stanovení hmotnostní koncentrace uranu je 10 %.

3. Výsledky

Hodnoty naměřených hmotnostních koncentrací uranu byly stanoveny v intervalu pod mezí detekce 1,0 µg/l až 110,8 µg/l. Soubor hodnot byl rozdělen do čtyř skupin: < 1,0 µg/l, (1,0–5,0) µg/l, (15,0–30,0) µg/l, > 30,0 µg/l. Nejvíce byla zastoupena skupina vrtů s hodnotami hmotnostní koncentrace uranu pod mezí detekce 1,0 µg/l 44% sledovaných vrtů, následovala 2. skupina s rozmezím (1,0–15,0) µg/l 40% vrtů, 4. skupina s hodnotami nad 30,0 µg/l 11 % a 3. skupina s rozmezím hodnot (15,0–30,0) µg/l 5%. Zastoupení vrtů jednotlivých skupin hmotnostních koncentrací uranu na území ČR je uvedeno na obr. 1. V mapě jsou uvedeny také oblasti bývalé těžby a zpracování uranových rud. U 17 vrtů byla naměřená hodnota vyšší než 15 µg/l, limitní hodnota z hlediska chemické toxicity (tab. 1). Pro 80 vrtů, u nichž bylo provedeno stanovení hmotnostní koncentrace uranu při jarním a podzimním odběru, byly hmotnostní koncentrace uranu shodné u 48 % vrtů, u 36 % došlo k navýšení hodnoty a u 16 % byly hodnoty nižší. U žádného ze sledovaných vrtů nebyla překročena referenční hodnota hmotnostní koncentrace 120 µg/l, která způsobí celkovou indikativní dávku rovnou směrné hodnotě 0,1 mSv/rok.



Obr. 3. Koncentrace přírodního uranu v podzemních vodách a místa bývalé těžby a zpracování uranové rudy

Tab. 1. Seznam vrtů podzemních vod s hodnotami hmotnostní koncentrace uranu nad limitní hodnotou 15 µg/l

označení vrtu	místo	hmotnostní koncentrace uranu µg/l
VB0349	Břeclav (Charvátská Nová Ves)	16,9
PB0207	Panenská Rozsíčka	18,4
VP7025	Zlatá Olešnice	18,9
VP1903	Hořín	19,6
VP9506	Lanškroun	20,0
VP0725	Mratín	30,7
VB9534	Křenov	37,4
VP0717	Záryby	47,7
VP9505	Lanškroun	54,0
VP7538	Ptýrov	56,1
PO0017	Hostašovice	67,8
VB0444	Ivančice (Letkovice)	74,6
VB9805	Bořítov	79,8
VP7515	Buda (Mnichovo Hradiště)	87,4
VP1402	Tuněchody (Kladruby)	94,2
VP8475	Mařenice	100,9
VP7500	Kobyly	110,8

4. Shrnutí

V příspěvku byly zhodnoceny výsledky hmotnostní koncentrace uranu naměřené na vybraných vrtech podzemních vod spravovaných v rámci monitorovací sítě ČHMÚ v návaznosti na limity pro chemickou toxicitu a z hlediska radiační ochrany. Technologie na odstraňování uranu z pitných vod jsou velmi nákladné, a proto rozšíření měření daného ukazatele na další vrty ve správě ČHMÚ by umožnilo získání podkladů pro rozhodování o výběru nového zdroje pitné vody pro dané oblasti. Změny hodnot v rámci jarních a podzimních odběrů také poukazují na možnost vlivu klimatických změn.

Reference

- [1] Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.
- [2] Zákon č. 263/2016 Sb., atomový zákon.
- [3] Vyhláška č. 422/2016 Sb. Vyhláška o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje.
- [4] Doporučení SÚJB: Měření a hodnocení radionuklidů v pitné vodě pro veřejnou potřebu a v balené vodě, radiační ochrana DR-RO-5.1, SÚJB, Praha, listopad 2017.
- [5] SOP RA12 Stanovení uranu fosforenscenční metodou.
- [6] Zákon č. 505/1990 Sb., zákon o metrologii.

URANIUM IN GROUNDWATER

Key words: *uranium – groundwater – drinking water – toxicity – radiation protection*

The paper reports on the mass concentration of uranium in selected groundwater wells managed within the monitoring network of the Czech Hydrometeorological Institute. The measured values are evaluated according to chemical toxicity and from the point of view of radiation protection.

Zavedenie novej metódy stanovenia objemovej aktivity $^{234,235,238}\text{U}$ s použitím alfaspektrometrie

Gabriela Wallová, Enrique Mariaca, Ivana Petránová

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava
e-mail: gabriela.wallova@vuvh.sk

KLúčové slová: izotopy uránu – alfaspektrometria

Príspevok sumarizuje zavedenie metódy stanovovania izotopov uránu vo vodných vzorkách s ohľadom na legislatívne predpisy platné na Slovensku.

1. Úvod

Problematika hodnotenia rádiologických ukazovateľov v pitnej vode je obsiahnutá v právnych predpisoch Ministerstva zdravotníctva SR. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 100/2018 Z. z., o obmedzovaní ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody upravuje podrobnosti rádiologických ukazovateľov kvality pitnej vody, ich kontrolu, početnosť odberov vzoriek pitnej vody, postup stanovenia, kritéria pre najmenšiu detegovateľnú objemovú aktivitu, kritériá pre rozšírenú neistotu a nápravné opatrenia pri prekročení indikačných hodnôt [1]. Zároveň upravuje kritéria kontroly kvality pitnej vody a program monitorovania. Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou [2]. Podľa tohoto predpisu je stanovenie rádiologických ukazovateľov kvality pitnej vody súčasťou úplnej analýzy.

Smernica Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) 2020/2184 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu zo 16. decembra 2020 (ďalej len smernica (EÚ) 2020/2184) nadobúda účinnosť zverejnením v Úradnom vestníku Európskej únie dňa 12. januára 2021 [3]. Členské štáty únie sú s výnimkou ustanovení s odloženou účinnosťou povinné transponovať jej požiadavky do národných právnych predpisov do dvoch rokov. V podmienkach Slovenskej republiky je v súlade s platným rozdelením pôsobnosti v oblasti vody na národnej úrovni gestorom transpozície Ministerstvo zdravotníctva SR a spolugestorom Ministerstvo životného prostredia. Legislatívny proces, novelizujúci právne úpravy oboch rezortov a upravujúci povinnosti a kompetencie jednotlivých subjektov v procese dodávania pitnej vody sa začal v marci 2022. Navrhované zmeny sa dotýkajú aj Vyhlášky Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 247/2017 Z. z. (zrušenie platnej vyhlášky a príprava novej vyhlášky). V *tab. 1* je uvedený prehľad zmien v ukazovateľoch kvality pitnej vody.

Tab. 1. Prehľad zmien v ukazovateľoch kvality pitnej vody

Dokument	Ukazovateľ	Limitná hodnota	Poznámka
Smernica (EÚ) 2020/2184	Bisfenol A	2,5 µg/l	
	Urán	30 µg/l	
	PFAS – spolu		Pripúšťa sa monitorovať iba jeden z ukazovateľov
	Súčet PFAS		
	Pb	5 µg/l	Limitná hodnota je účinná po 12. január 2036
Cr	5 µg/l	Limitná hodnota je účinná po 12. január 2036	
Výkonávacie rozhodnutie – Watch List z 19. januára 2022	Nonylfenol	300 ng/l	Ukazovateľ má stanovenú odporúčanú hodnotu
	17-beta-estradiol	1 ng/l	Ukazovateľ má stanovenú odporúčanú hodnotu

V tab. 2 sú uvedené indikačné a medzné hodnoty rádiologických ukazovateľoch kvality pitnej vody vyplývajúce z Vyhlášky 100/2018 Z. z. Indikačná hodnota pre celkovú objemovú aktivitu alfa je 0,1 Bq/l. Ak je v skúmanej vzorke celková objemová aktivita alfa vyššia ako 0,1 Bq/l, vyžaduje sa analýza zameraná na špecifické rádionuklidy (^{226}Ra , ^{238}U , ^{234}U atď.).

Tab. 2. Indikačné a medzné hodnoty rádiologických ukazovateľoch kvality pitnej vody vyplývajúce z Vyhlášky 100/2018 Z. z. [1]

RÁDIOLOGICKÉ UKAZOVATELE KVALITY PITNEJ VODY

Tabuľka č. 1
Indikačné hodnoty základných rádiologických ukazovateľov

Por. číslo	Ukazovateľ	Symbol	Indikačná hodnota	Jednotka
1	Celková objemová aktivita alfa	a_{vca}	0.10	Bq.l ⁻¹
2	Celková objemová aktivita beta	a_{vcb}	0.50	Bq.l ⁻¹
3	Objemová aktivita Rn-222	a_{v222Rn}	100	Bq.l ⁻¹

Tabuľka č. 2
Medzné hodnoty rádiologických ukazovateľov pre vybrané prírodné a umelé rádionuklidy

Por. číslo	Ukazovateľ	Symbol	Medzná hodnota	Jednotka
1	Prírodné rádionuklidy	U-238	3,0	Bq.l ⁻¹
2		U-234	2,80	Bq.l ⁻¹
3		Ra-226	0,50	Bq.l ⁻¹
4		Ra-228	0,20	Bq.l ⁻¹
5		Pb-210	0,20	Bq.l ⁻¹
6		Po-210	0,10	Bq.l ⁻¹
7		Rn-222	300,0	Bq.l ⁻¹
8	Umelé rádionuklidy	C-14	240,0	Bq.l ⁻¹
9		Sr-90	4,90	Bq.l ⁻¹
10		Pu-239/Pu-240	0,60	Bq.l ⁻¹
11		Am-241	0,70	Bq.l ⁻¹
12		Co-60	40,0	Bq.l ⁻¹
13		Cs-134	7,20	Bq.l ⁻¹
14		Cs-137	11,0	Bq.l ⁻¹
15		I-131	6,20	Bq.l ⁻¹

Súčasná legislatíva na Slovensku vyžaduje stanovovanie jednotlivých izotopov uránu. Z tohto dôvodu na Oddelení rádiochemie nastala potreba zaviesť novú metódu na ich stanovenie.

2. Urán

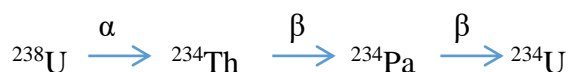
Prírodný urán je tvorený zmesou troch izotopov: ^{238}U (99,28 %), ^{235}U (0,72 %), ^{234}U (0,0057 %). Ďalšie izotopy ako napríklad ^{227}U , ^{233}U , ^{240}U vznikajú rádioaktívnou premenou v premenových radoch alebo jadrovými reakciami. Urán sa v zlúčeninách vyskytuje v oxidačných stupňoch III, IV, VI. Vo vodných roztokoch sa najčastejšie vyskytuje vo forme iónu UO_2^{2+} . Mobilitu uránu v pôde a vo vode ovplyvňuje mnoho faktorov, ako napríklad oxidačno-redukčný potenciál, pH prostredia, prítomnosť organických a anorganických látok, s ktorými môže vytvárať rozpustné komplexy. Oxidáciou vznikajú dobre rozpustné formy

(urán viazaný ako šesťmocný), redukciou naopak (nerozpustné štvormocné formy). Dobrá rozpustnosť uránu je príčinou ľahkého prieniku do zdrojov podzemných vôd. Obsah uránu v podzemných vodách je zvyčajne vyšší než v povrchových vodách (až stovky $\mu\text{g/l}$). Všetko však závisí od geologického podložia, s ktorým voda prichádza do kontaktu. Priemerné koncentrácie uránu v pitnej vode sú v rôznych štátoch rôzne (desatiny až jednotky $\mu\text{g/l}$).

Zvýšené hodnoty U_{nat} na Slovensku boli pozorované v podzemných vodách vytekajúcich z banských diel na urán (Novoveská Huta, Kálnica), vo vodách z prameňov v blízkosti uránových výskytov, napr. pri Východnej, v niektorých termálnych vodách (Oravice, Lúčka pri Spišskom Podhradí), vo vodách dolomitov chočského príkrovu, napr. V Nízkych Tatrách. Mierne zvýšené hodnoty U_{nat} (priemerne 0,005 mg/l) boli pozorované vo vodách Podunajskej panvy, Juhoslovenskej kotliny a Viedenskej panvy. V oblastiach budovaných flyšom sú koncentrácie pomerne vyrovnané (priemerná hodnota U_{nat} 0,003 mg/l). Vody v neovulkanických horninách sa vyznačujú nízkymi stabilnými hodnotami koncentrácie uránu (0,002 mg/l) [4].

Izotopický pomer $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ je v rôznych zložkách životného prostredia rôzny. V pôde je takmer = 1, v nenarušených uránových mineráloch je = 1. Vo vode je izotopický pomer $^{234}\text{U}/^{238}\text{U} > 1$, ako dôsledok interakcie vody a prostredia: voda – ruda, voda – hlušina, a s tým spojené procesy – rozpúšťanie, absorpcia, komplexácia, redoxné reakcie, vplyv pH, zloženie pôdy atď. Primárna príčina je však dôsledok rádioaktívnej premeny ^{238}U (Schéma 1).

Schéma 1. Rádioaktívna premena uránu



Izotopy uránu sa stanovujú prevažne meraním ich charakteristického žiarenia, rádiochemickými metodami, ale tiež sa môžu použiť aj analytické metódy, napr. hmotnostné spektrometrické metódy.

Na Oddelení rádiochémie VÚVH v Bratislave máme na stanovenie izotopov uránu k dispozícii alfaspektrometer ALPHA ANALYST 7200 a ICP-MS iCAP Q. Tieto prístroje majú radu výhod, ale samozrejme aj rôznych limitácií:

Alfaspektrometria

- dlhá doba analýzy
- odseparovanie rádionuklidov od interferentov
- relatívne malý objem vzorky
- dlhá doba merania
- nízka medza stanoviteľnosti
- nízka cena prístroja
- nízka prístrojová kapacita

ICP – MS

- rýchle stanovenie bez nutnosti separácie rádionuklidov
- malý objem vzorky
- krátka doba merania
- veľmi nízka medza stanoviteľnosti
- vysoká cena prístroja
- vysoká prístrojová kapacita

3. Zavedenie novej metódy

Na Oddelení rádiochemie sa používajú štandardné normované metódy. Verifikácia má poskytnúť objektívny dôkaz, že príslušná metóda spĺňa špecifikované požiadavky. Ide teda o experimentálne potvrdenie a objektívne dokázanie vhodnosti metódy na jej plánované využitie.

Všeobecný postup pri zavedení novej metódy:

- formulovanie požiadaviek, ktoré majú byť pre daný účel dosiahnuté,
- posúdenie a zváženie technických možností, rizík a nákladov,
- určenie rozsahu metódy, tzn. vybrať vhodné parametre – základným kritériom je získať dostatok údajov, aby bolo možné posúdiť, či je metóda vhodná pre zamýšľaný účel, vypracovať plán,
- určenie obmedzenia metódy,
- vybrať vzorky, na ktorých budú experimenty realizované,
- realizovať príslušné merania,
- vyhodnotiť výsledky,
- pokiaľ je to nutné, vykonať nápravné opatrenia k tomu, aby boli špecifikované požiadavky splnené,
- vypracovať verifikačnú správu, kde je zdokumentovaný celý verifikačný proces.

Dôležité charakteristiky metódy, tzv. pracovné charakteristiky sú východiskom a kvantitatívne sa vyhodnocujú štatistickými metódami.

Na popísanie metódy sú najpoužívanejšie tieto pracovné charakteristiky:

- minimálna detegovateľná aktivita,
- presnosť,
- správnosť,
- rozsah metódy,
- neistota merania.

Verifikačný proces predstavuje:

- vytvorenie požiadaviek na kvalitu výsledkov,
- produkovanie pracovných charakteristík spoľahlivej kvality,
- zdokumentovanie validačného procesu,
- rozhodnutie o použiteľnosti metódy pre dané účely.

Hlavným cieľom je experimentálne overenie, že použitá skúšobná metóda je vyhovujúca vzhľadom k vyššie uvedeným alebo ďalším stanoveným parametrom. Požadovaná hĺbka procesu zavedenia novej metódy závisí od skúšobnej metódy a od jej použitia. Je nutné zohľadniť, že pracovník vykonávajúci verifikáciu metódy pracuje s otvorenými rádioaktívnymi žiaričmi. Preto je nutné obmedziť merania na čo najmenší počet a čas, kedy je pracovník vystavený radiácii, a zároveň získať dostatočný počet meraní na štatistické hodnotenie.

Laboratórium musí vždy opísať spôsob vykonanej verifikácie skúšobnej metódy a tento opis má byť súčasťou systému kvality alebo riadenej dokumentácie. Protokol o verifikácii metódy musí obsahovať záver, v ktorom je uvedené, či je validovaná metóda vhodná na predpokladaný účel použitia.

V práci sme sa zaoberali stanovením izotopov uránu a štatistickým spracovaním výsledkov. Postup analýzy bol vypracovaný podľa medzinárodnej normy ISO 13166:2020 [5]; analytickej metódy od firmy Eichrom: Analytický postup, metóda ACW02 – Urán vo vode [6]; analytického postupu, metóda SPA01 – Mikrozrážanie s fluoridmi (príprava

zdroja) [7]. Separácia uránu je založená na extrakčno-chromatografickom postupe. V prvom kroku sa pomocou extrakčno-chromatografického materiálu UTEVA Resin separovali izotopy uránu od Am, Pu a Cm. Výťažok separácie uránu bol sledovaný pomocou stopovača ^{232}U . Na stanovenie aktivity alfa emitujúcich rádionuklidov bolo nutné pripraviť vzorku, ktorá má čo najmenšiu hrúbku (minimálna samoabsorpcia alfa častíc). Pre tieto účely sa v ďalšom kroku na prípravu zdroja na meranie izotopov uránu alfaspektrometricky použila metóda mikrozrážania s fluoridmi. Mikrozrazenina bola zachytená na membránovom Resolve filtri s priemerom 25 mm, s veľkosťou pórov 0,1 μm . Aktivita bola stanovená pomocou PIPS detektora (pasivovaný implantovaný planárny kremíkový detektor).

Použili sme vzorky rôznych koncentrácií uránu pripravené z etalónu Unat a reálne vzorky pitnej, povrchovej a podzemnej vody, ktoré boli porovnané s hodnotami nameranými na prístroji ICP-MS iCAP Q. Keďže sa jedná o jadrový materiál a otvorený rádioaktívny žiarič, pri ktorom hrozí kontaminácia prístroja a ožarovanie pracovníkov, zvolili sme minimálny možný počet meraní. Reálne vzorky pitnej, povrchovej a podzemnej vody boli najskôr merané na prístroji ALPHA ANALYST 7200 a potom na ICP-MS iCAP Q, výsledky Unat boli porovnané.

V ďalšom kroku bola hodnotená robustnosť metódy. Hodnotenú boli 3 pracovníčky, ktoré spracovali rovnakú vzorku, ale menili sa faktory ovplyvňujúce robustnosť (číslo komôrky, chemikálie s rôznym stupňom čistoty). V rámci verifikácie bola študovaná minimálna detegovateľná aktivita pre jednotlivé izotopy uránu. Na záver dvaja pracovníci stanovili vzorku v rámci skúšok spôsobilosti (OR-RA-2022, stanovenie Unat). V tab. 3 sú uvedené požiadavky na zavádzanú metódu.

Tab. 3. Pracovné charakteristiky – požiadavky na zavádzanú metódu stanovenia izotopov uránu alfaspektrometricky

POŽIADAVKY NA METÓDU			
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky
¹ LIMIT STANOVENIA	MDA	[Bq/l]	0,02
² SPRÁVNOSŤ (ACC)	³ PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ	Štandardná odchýlka série meraní	15
	(PRE)	(s_w rel) [%]	
	⁴ PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie – Bias (Br) [%]	15
ROZSAH METÓDY	RAN	[Bq/l]	(0,02–13,50)
⁵ NEISTOTA MERANIA	Urel	[%]	20
⁶ ROBUSTNOSŤ	RSD ⁶	[%]	20
⁷ Účasť v MPS	MPS	[%]	100

1) MDA je minimálna detegovateľná aktivita, ktorá vyplýva z legislatívnych požiadaviek (Vyhláška ministerstva zdravotníctva SR 100/2018 Z. z., o obmedzovaní ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody).

2), 3), 4), ich výpočet sa odvodzuje z legislatívnych požiadaviek, dokumentov EÚ alebo sú zadané podľa požiadaviek v štatistických normách .

5) rozšírená neistota U s koeficientom rozšírenia $k = 1,96$.

6) RSD – Relatívna smerodajná odchýlka (Relative Standard Deviation).

7) MPS – Medzilaboratórna porovnávací skúška.

4. Výsledky

Všetky namerané hodnoty boli štatisticky spracované a porovnané so vstupnými požiadavkami (tab. 5).

Tab. 5. Experimentálne overenie plnenia požiadaviek zavádzanej metódy stanovenia izotopov uránu alfaspektrometricky

POŽIADAVKY NA METÓDU			VÝSLEDKY		
PRACOVNÉ CHARAKTERISTIKY		Vyjadrené ako	Požiadavky	Skutočnosť	Záver
LIMIT STANOVENIA		MDA	0,02 Bq/l	0,02	vyhovuje
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	Štandardná odchýlka série meraní s_w rel	15 %	(1,5–8,6)	vyhovuje
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie (Br)	15 %	(0,8–12,9)	vyhovuje
ROZSAH METÓDY		RAN	(0,02–13,50) Bq/l	(0,02–33,0)	vyhovuje
NEISTOTA MERANIA		Urel	20 %	(1–19)	vyhovuje
ROBUSTNOSŤ		RSD	20 %	(1,8–13,6)	vyhovuje
Účasť v MPS		MPS	100 %	100 %	vyhovuje

5. Záver

Súčasná legislatíva na Slovensku vyžaduje stanovovanie jednotlivých izotopov uránu. Z tohto dôvodu na Oddelení rádiochémie nastala potreba zaviesť novú metódu na ich stanovenie.

Alfa spektrometria i napriek nízkej cene prístroja a nízkej medzi stanoviteľnosti má rad nevýhod, ako je náročná predpríprava vzoriek, dlhá doba merania. ICP-MS umožňuje rýchlu a lacnú analýzu kovov. Prednosťou ICP-MS je veľmi nízka detekčná účinnosť a použiteľnosť v prípade havarijných situácií. Nevýhodou metodiky ICP-MS je vysoká cena prístroja.

Metóda stanovenie izotopov uránu bola úspešne zavedená do praxe, čo deklaruje aj úspešné absolvovanie MPS-RR-2022.

Referencie

- [1] Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 100/2018 Z. z., o obmedzovaní ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody.
- [2] Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou.
- [3] Smernica Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) 2020/2184 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu zo 16. decembra 2020.

- [4] LUČIVIAŇSKY, I. Prírodná rádioaktivita vôd Slovenska. Rádioaktivita v životnom prostredí. Spišská Nová Ves, 21–22, 10, 2007.
- [5] ISO 13166:2020 – Kvalita vody – izotopy uránu – skúšobná metóda s použitím alfaspektrometrie (Water quality – Uranium isotopes – Test method using alpha spectrometry).
- [6] metóda ACW02 – Urán vo vode, revízia 1.4, 2014 (Analytical Procedure, Method No. ACW02 – Uranium in water, Revision 1.4, 2014). Dostupné na internete: https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/acw02-14_u-water.pdf
- [7] metóda SPA01 – Mikrozrážanie s fluoridmi (príprava zdroja), revízia 1.4, 2014 (Analytical Procedure, Method No. ACW02 – Uranium in water, Revision 1.2, 2014). Dostupné na internete: <https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/spa01-12rareearthfluorideprecip.pdf>

INTRODUCTION OF A NEW METHOD FOR DETERMINATION OF THE ACTIVITY CONCENTRATION OF ^{234,235,238}U USING ALPHA SPECTROMETRY

Key words: uranium isotopes – alpha spectrometry

The paper summarizes the introduction of the method for determining uranium isotopes in water samples with regard to the legislative regulations valid in Slovakia.

Zhodnotenie medzilaboratórnych porovnávacích skúšok MPS-RR-10/2021

E. Mariaca, S. Zvachová, I. Petránová, G. Wallová

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava
e-mail: radiochemia@vuvh.sk

Kľúčové slová: medzilaboratórne porovnávacie skúšky – rádiochemia – voda

Cieľom príspevku je zhodnotenie výsledkov medzilaboratórnych porovnávacích skúšok umelo pripravených vzoriek za rok 2021. Vyhodnocovali sa ukazovatele: celková objemová aktivita alfa, celková objemová aktivita beta, objemová aktivita ^{222}Rn , objemová aktivita ^{226}Ra a objemová aktivita ^3H . Medzi zúčastnenými boli laboratória vodárenských spoločností Slovenského vodohospodárskeho podniku, laboratória Úradu verejného zdravotníctva, radiačnej kontroly okolia jadrových elektrární a výskumných ústavov.

1. Úvod

Národné referenčné laboratórium pre oblasť vôd na Slovensku (NRL), ktoré je súčasťou Výskumného ústavu vodného hospodárstva (VÚVH), je akreditované na organizovanie programov skúšok spôsobilosti podľa normy EN ISO/IEC 17043 [1]. Programy skúšok spôsobilosti (PSS) a ich jednotlivé kolá, tzv. medzilaboratórne porovnávacie skúšky (MPS), predstavujú základný stupeň vonkajšej kontroly laboratórií a možnosť preverovania kvality ich práce. Cieľom MPS je pravidelná externá kontrola spôsobilosti zúčastnených laboratórií vykonávať analýzy sledovaných ukazovateľov na požadovanej úrovni kvality a porovnateľnosť jednotlivých laboratórií, zameraná na odhaľovanie kritických bodov pri výkone analýz. Po prijatí vhodných nápravných opatrení účasť v MPS zabezpečuje zlepšovanie kvality ich práce. Úspešné laboratória majú možnosť preukázať svoju spôsobilosť na vykonávanie jednotlivých analýz aj navonok, a to osvedčením o správnosti ich výsledkov dosiahnutých v MPS. VÚVH organizuje MPS pre rôzne hydroanalytické laboratória (HL) rezortov Ministerstva životného prostredia SR, Ministerstva pôdohospodárstva a rozvoja vidieka SR a Ministerstva zdravotníctva SR. Ide hlavne o HL podnikov vodárenských spoločností a Slovenského vodohospodárskeho podniku, laboratória regionálnych úradov verejného zdravotníctva a výskumných ústavov s možnosťou účasti mimorezortných organizácií a privátnych laboratórií. Účasť v MPS bola otvorená pre všetkých záujemcov.

2. Základné informácie

MPS zamerané na rádiochemický rozbor vôd MPS-RR-10/2021 sa konali v októbri 2021. Na porovnanie boli vybraté ukazovatele zahrňujúce základné rádiochemické stanovenia pri kontrole kvality pitnej a povrchovej vody [2, 3, 4]. V modelových vzorkách boli na koncentračnej úrovni pitných a povrchových vôd sledované nasledovné ukazovatele:

- celková objemová aktivita alfa,

- celková objemová aktivita beta,
- objemová aktivita ^{222}Rn ,
- objemová aktivita ^{226}Ra ,
- objemová aktivita ^3H .

2.1 Príprava vzoriek

Na prípravu modelových vzoriek v NRL boli použité certifikované referenčné materiály (CRM), referenčné materiály (RM) a analyticky čisté chemikálie. Vzorky boli pripravené ako koncentráty a plnené do 20 ml HDPE vzorkovnic, okrem vzorky na stanovenie objemovej aktivity ^3H , ktorá bola plnená do 250 ml PE vzorkovnic. Pripravené vzorky boli skladované a distribuované v súlade s požiadavkami normy STN EN ISO 5667-3 [5]. Dokumentácia o použitých (C)RM a chemikáliách, spôsobe prípravy vzoriek a výsledky kontrolných analýz je archivovaná v NRL.

Na prípravu vzorky na stanovenie ^{222}Rn bol použitý roztok ^{226}Ra , ktorý vytvára s ^{222}Rn rovnováhu. Termín spracovania vzorky bol po 168 hodinách (7 dňoch) po jej dôkladnom prevzdušení.

2.2 Účasť v MPS

Účasť v MPS je dobrovoľná a dosiahnuté výsledky sú anonymné a dôverné. Vo výnimočných prípadoch môže regulačný orgán priamo požiadať organizátora PSS o poskytnutie výsledkov príslušnej MPS. O tejto skutočnosti musia byť zainteresovaní účastníci MPS písomne informovaní [1, kapitola 4.10.4].

Laboratóriu, ktoré sa zúčastňuje MPS, je pridelený random kód (rk), t. j. náhodne generované číslo, ktoré sa mení pri jednotlivých MPS. Tohtoročných MPS sa zúčastnilo 7 laboratórií, z ktorých bolo všetkých 7 akreditovaných pre danú oblasť.

Vzorky boli účastníkom MPS distribuované dňa 26. 10. 2021 v troch centrách: Bratislava, Banská Bystrica a Košice. Spolu so vzorkami účastníci MPS dostali pokyny na ich spracovanie, zoznam metód stanovenia a rozborový list na zápis výsledkov. Výsledok stanovenia objemovej aktivity ^3H bolo treba uviesť ku dňu 26. 10. 2021. Termín na zaslanie výsledkov na VÚVH bol do 6. 12. 2021.

3. Vyhodnotenie MPS

3.1 Štatistické spracovanie výsledkov

Výsledky zaslané laboratóriami boli štatisticky spracované v súlade s normou STN ISO 5725 [6]. Na identifikovanie extrémnych (odľahlých) hodnôt bol použitý Hampelov test [7]. Testovacia štatistika pre Hampelov test bola v nasledujúcom tvare:

$$\hat{H}_i = \frac{|x_i - \tilde{x}|}{5,06 * MAD}$$

kde $|x_i - \tilde{x}|$ predstavuje príslušný absolútny mediánový rozdiel a MAD je medián mediánových rozdielov. Hodnota \hat{H}_i väčšia ako jedna indikuje extrémnu hodnotu s pravdepodobnosťou 95 %. Odľahlé výsledky sú väčšinou zo štatistického súboru vylúčené.

Hampelov test označil ako odľahlú hodnotu jeden výsledok v prípade ukazovateľa celkovej objemovej aktivity beta (rk 1). Vzhľadom na to, že výsledok laboratória s rk 1 spadol do 20 % rozmedzia od referenčnej hodnoty, tento výsledok bol zaradený do štatistického

spracovania výsledkov MPS. Vzhľadom na malý počet zúčastnených laboratórií pre ukazovatele objemová aktivita ^{226}Ra a ^3H nebol Hampelov test použitý.

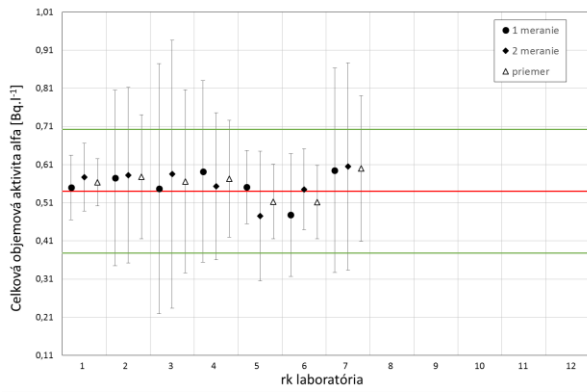
Prehľad štatistických parametrov pre základný súbor a súbor po eventuálnom vylúčení odľahlých hodnôt je uvedený v *tab. 1*. Pre každý ukazovateľ je tu uvedený počet účastníkov (n), referenčná hodnota (X), priemerná hodnota (x_p), smerodajná odchýlka reprodukovateľnosti (s_R) vyjadrená v jednotkách daného ukazovateľa, relatívna hodnota smerodajnej odchýlky reprodukovateľnosti (CV_R) v percentách, interval vyhovujúcich výsledkov (DM a HM), výťažnosť (V) priemernej hodnoty (po vylúčení odľahlých hodnôt) vo vzťahu k referenčnej hodnote a dosiahnutá úspešnosť (U) podľa kritéria posudzovania, čiže v rámci dolných a horných medzí, bez vylúčenia odľahlých hodnôt.

Laboratória zaslali dve hodnoty pre každý ukazovateľ, z ktorých bol vypočítaný aritmetický priemer a táto hodnota bola ďalej posudzovaná. Neistota priemernej hodnoty bola vypočítaná podľa vzťahu:

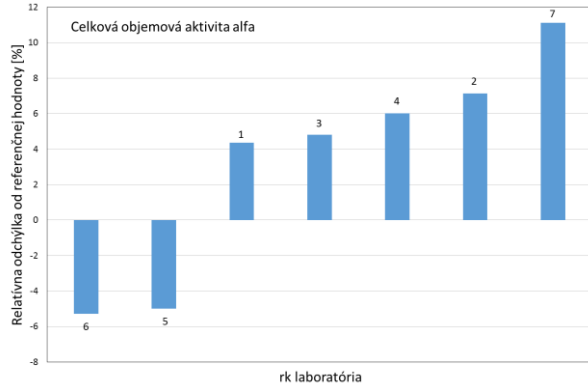
$$u = \frac{\sqrt{u_1^2 + u_2^2}}{2}$$

Tab. 1. Štatistické parametre súborov a medze vyhovujúcich výsledkov

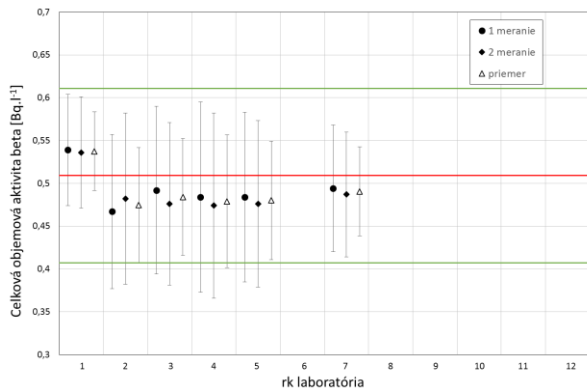
MPS-RR-10/2021		Základný súbor			Súbor po vylúčení odľahlých hodnôt podľa Hampela								
Ukazovateľ	Merná jednotka	n	x_p	CV_R [%]	n	x_p	X	s_R	CV_R [%]	DM	HM	V [%]	U [%]
Celk. obj. akt. alfa	Bq.l^{-1}	7	0,558	6,0	7	0,558	0,540	0,033	6,0	0,378	0,702	103	100
Celk. obj. akt. beta	Bq.l^{-1}	6	0,491	4,8	6	0,491	0,509	0,023	4,8	0,407	0,611	96	100
Obj. akt. ^{222}Rn	Bq.l^{-1}	5	19,4	7,2	5	19,4	19,0	1,395	7,2	15,2	22,8	102	100
Obj. akt. ^{226}Ra	Bq.l^{-1}	2	0,258	44,2	-	-	0,352	-	-	0,282	0,422	-	50
Obj. akt. ^3H	Bq.l^{-1}	1	629	-	-	-	607	-	-	486	728	-	100
n – počet laboratórií					DM – dolná medza vyhovujúcich výsledkov								
x_p – priemerná hodnota					HM – horná medza vyhovujúcich výsledkov								
X – referenčná hodnota					V – výťažnosť								
s_R – smerodajná odchýlka reprodukovateľnosti					U – úspešnosť								
CV_R – relatívna s_R													



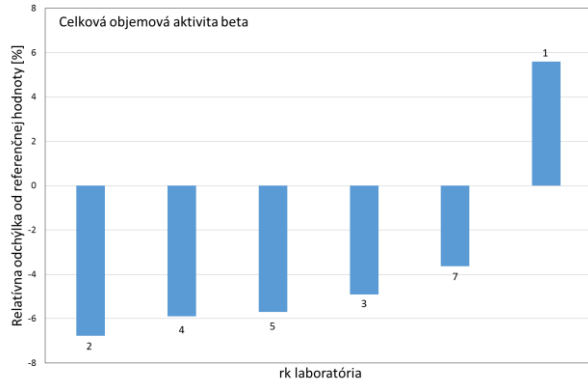
Obr. 1.



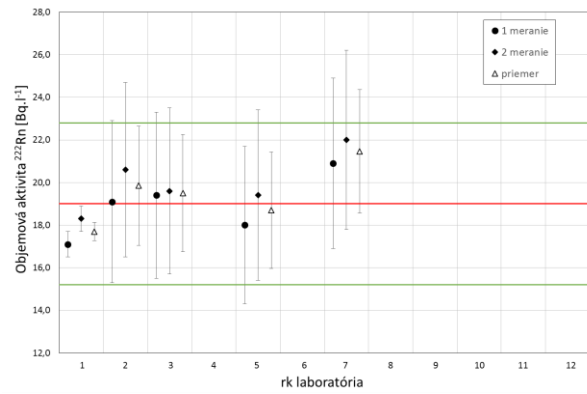
Obr. 2.



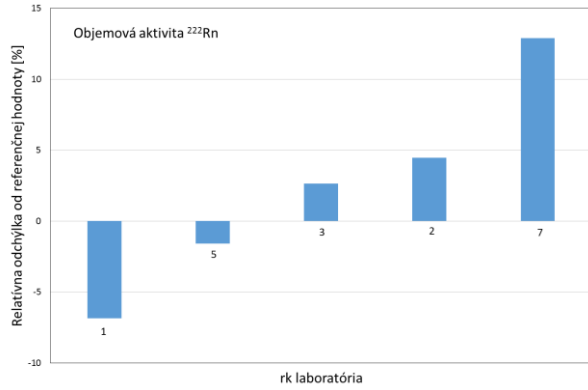
Obr. 3.



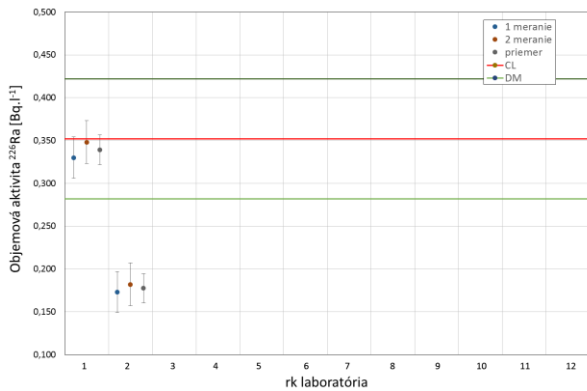
Obr. 4.



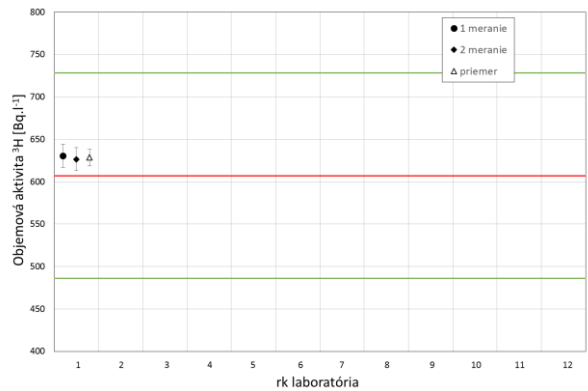
Obr. 5.



Obr. 6.



Obr. 7.



Obr. 8.

3.2 Kritériá hodnotenia

Prijatou referenčnou hodnotou pre modelové vzorky bola overená hodnota použitého certifikovaného referenčného materiálu. Pre objemovú aktivitu alfa bolo zvolené kritérium posudzovania výsledkov $\pm 30\%$ z prijatej referenčnej hodnoty. Pre ostatné ukazovatele bolo použité kritérium $\pm 20\%$ z prijatej referenčnej hodnoty.

Relatívna odchýlka D názorne ukazuje odľahlosť výsledku od referenčnej hodnoty. Počíta sa podľa nasledovného vzťahu:

$$D = \frac{(x - X)}{X} * 100$$

kde x je hodnota laboratória (aritmetický priemer dvoch hodnôt) a X je referenčná hodnota. Na obr. 2, 4 a 6 sú znázornené hodnoty D pre ukazovatele celková objemová aktivita alfa, celková objemová aktivita beta a objemová aktivita ^{222}Rn . Vzhľadom na malý počet účastníkov pre ukazovatele objemová aktivita ^{226}Ra a ^3H hodnoty D nie sú uvedené.

Ďalším sledovaným parametrom je z -skóre. Hodnota z -skóre je vypočítaná z nameranej hodnoty x , referenčnej hodnoty X a cieľovej smerodajnej odchýlky σ :

$$z = \frac{(x - X)}{\sigma}$$

Hodnota σ je daná koeficientom spôsobilosti k_s pre daný ukazovateľ a jeho prijatou referenčnou hodnotou:

$$\sigma = \frac{k_s * X}{2}$$

z -skóre interpretujeme nasledovne:

- $|z| \leq 2,0$ výsledok považujeme za uspokojivý,
- $2,0 < |z| < 3,0$ výsledok indikuje výstražný signál,
- $|z| \geq 3,0$ výsledok považujeme za neuspokojivý.

V tomto MPS je $k_s = 0,2$ pre všetky ukazovatele, okrem objemovej aktivity alfa, kde je $k_s = 0,3$. Súhrnné hodnoty z -skóre jednotlivých ukazovateľov sú v tab. 2. V grafoch 3, 6, 9 grafickej prílohy sú uvedené hodnoty z -skóre pre ukazovatele celková objemová aktivita alfa, celková objemová aktivita beta a objemová aktivita ^{222}Rn . Vzhľadom na malý počet účastníkov pre ukazovatele objemová aktivita ^{226}Ra a ^3H hodnoty z -skóre v grafickej prílohe neuvádzame. Definícia relatívnej odchýlky D a z -skóre ako aj ich interpretácie sú prebraté z normy ISO 13528 [8].

Tab. 2. z -skóre pre jednotlivé laboratória a porovnávané ukazovatele

Laboratórium rk	Celk. obj. akt. alfa	Celk. obj. akt. beta	Obj. akt. ^{222}Rn	Obj. akt. ^{226}Ra	Obj. akt. ^3H
1	0,29	0,56	-0,68	-0,37	0,35
2	0,48	-0,68	0,45	-4,96	-
3	0,32	-0,49	0,26	-	-
4	0,40	-0,59	-	-	-
5	-0,33	-0,57	-0,16	-	-
6	-0,35	-	-	-	-
7	0,74	-0,36	1,29	-	-

3.3 Metódy merania

Objemová aktivita alfa bola v dvoch laboratóriách stanovená scintilačne a v piatich laboratóriách meraním na proporcionálnom detektore. Všetky laboratóriá boli úspešné, čiže ich výsledok bol v rozmedzí $\pm 30\%$ od referenčnej hodnoty.

V prípade stanovenia celkovej objemovej aktivity beta všetky laboratóriá použili proporcionálny detektor. Všetky laboratóriá boli úspešné, čiže ich výsledok bol v rozmedzí $\pm 20\%$ od referenčnej hodnoty.

Objemová aktivita ^{222}Rn bola vo všetkých laboratóriách stanovená pomocou emanometrickej metódy. Všetky laboratóriá boli úspešné, čiže ich výsledok bol v rozmedzí $\pm 20\%$ od referenčnej hodnoty.

Stanovenia objemovej aktivity ^{226}Ra sa zúčastnili dve laboratóriá. Obe laboratóriá stanovili objemovú aktivitu ^{226}Ra emanometricky. Jedno z laboratórií nebolo úspešné. Výsledok druhého laboratória bol v rozmedzí $\pm 20\%$ od referenčnej hodnoty.

Jedno laboratórium, ktoré stanovovalo objemovú aktivitu ^3H , použilo metódu LSC. Toto laboratórium bolo úspešné, čiže jeho výsledok bol v rozmedzí $\pm 20\%$ od referenčnej hodnoty.

3.4 Neistoty merania

Laboratórium preukazuje a deklaruje kvalitu svojich výsledkov aj mierou spoľahlivosti výsledkov, t. j. neistotou merania. Podľa normy STN ISO/IEC 17025 [9] musia skúšobné laboratóriá mať a používať postupy pre výpočet, resp. kvalifikovaný odhad neistoty merania.

Požadované rozšírené neistoty merania (s koeficientom rozšírenia $k = 2$) zaslali všetky laboratóriá pre všetky ukazovatele. Neistoty merania boli uvádzané v meraných jednotkách. V *tab. 3* sú uvedené absolútne a relatívne hodnoty neistôt merania (minimálna, maximálna, priemerná). Rozsah zaslaných neistôt merania pre jednotlivé ukazovatele bol pomerne široký.

Tab. 3. Neistoty merania

Hodnoty neistôt			Absolútne			Relatívne [%]		
Ukazovateľ	Merná jednotka	X	U _{min}	U _{max}	U _p	U _{min}	U _{max}	U _p
Celková objemová aktivita alfa	Bq.l ⁻¹	0,540	0,062	0,240	0,143	11	42	25
Celková objemová aktivita beta	Bq.l ⁻¹	0,509	0,046	0,077	0,063	9	16	13
Objemová aktivita ²²² Rn	Bq.l ⁻¹	19,0	0,4	2,9	2,3	2	15	12
Objemová aktivita ²²⁶ Ra	Bq.l ⁻¹	0,352	0,017	0,025	0,021	5	14	10
Objemová aktivita ³ H	Bq.l ⁻¹	607	10	10	10	2	2	2
X – referenčná hodnota			U _p – priemerná hodnota rozšírených neistôt					

Pre ukazovateľ celkovej objemovej aktivity alfa účastníci zasielali neistoty v rozsahu 11% až 42%.

Relatívne neistoty merania celkovej objemovej aktivity beta boli veľmi konzistentné medzi jednotlivými laboratóriami. Pohybovali sa od 9 % do 16 %, s priemerom 13 %.

Relatívne neistoty merania pri objemovej aktivite ²²²Rn sa pohybovali od 2 % do 15 %. Jedno laboratórium (rk 1) zaslalo nízku hodnotu neistoty (2 %).

Pre ukazovateľ objemová aktivita ²²⁶Ra sa zúčastnili dve laboratóriá. Jedno laboratórium (rk 2) nebolo úspešné. Relatívne neistoty merania pri objemovej aktivite ²²⁶Rn sa pohybovali od 5 % do 14 %. Úspešné laboratórium (rk 1) zaslalo pomerne nízku hodnotu relatívnej neistoty merania objemovej aktivity ²²⁶Ra (5 %). Neistoty na úrovni pod 10 % pre takúto koncentráciu možno považovať za mierne podhodnotenú.

Pre ukazovateľ objemová aktivita trícia sa zúčastnilo iba jedno laboratórium. Neistoty stanovenia objemovej aktivity trícia boli v tomto prípade 2 %. Takúto hodnotu možno pre túto koncentráciu trícia v porovnávanvej vzorke považovať za reálnu.

3.5 Stručné zhodnotenie výsledkov

Výsledky uvádzané v tabuľkách a prílohách tejto správy sú zaokrúhľované podľa pravidiel uvedených v pokynoch k MPS.

Výsledky jednotlivých laboratórií pre nimi stanovované ukazovatele spolu s referenčnou hodnotou, percentuálnou odchýlkou od referenčnej hodnoty, smerodajnou odchýlkou reprodukovateľnosti po vylúčení odľahlých hodnôt, hodnotou z-skóre a intervalom vyhovujúcich výsledkov sú uvedené v prílohe k osvedčeniu. Bez tejto prílohy je osvedčenie neplatné.

Prehľad úspešnosti a výťažnosti pre modelové vzorky je uvedený v tab. 1. Úspešnosť stanovenia celkovej objemovej aktivity alfa bola 100 %. Celková objemová aktivita beta bola stanovená taktiež s úspešnosťou 100 %. Úspešnosť stanovenia objemovej aktivity ²²²Rn bola v tomto MPS 100 %. Úspešnosť stanovenia objemovej aktivity ²²⁶Ra bola 50 %. Parameter objemová aktivita ²²⁶Ra stanovovali dve laboratóriá, čiže jednému laboratóriu z dvoch zúčastnených sa nepodarilo stanoviť aktivitu v rozmedzí ± 20 % od referenčnej hodnoty. V prípade objemovej aktivity ³H bola úspešnosť 100 %. Tento parameter stanovovalo iba jedno laboratórium, ktoré bolo úspešné. Celková úspešnosť v tohtoročných MPS bola 95,2 %.

4. Záver

Účasť laboratórií v MPS je jedným z prvkov vonkajšieho kontrolného systému kvality. Laboratóriá majú možnosť porovnať si svoje výsledky s výsledkami iných laboratórií ako aj s prijatou referenčnou hodnotou a zistiť prípadnú systematickú chybu stanovenia.

Účasť laboratórií v MPS sa stáva samozrejmosťou nielen pre akreditované, ale aj pre ostatné laboratóriá. Poskytuje im objektívny dôkaz o úrovni spoľahlivosti nimi produkovaných výsledkov. Účastníci MPS si na základe dosiahnutých výsledkov overujú alebo vylepšujú už zavedený systém kvality v laboratóriu.

Rovnako znalosť neistoty výsledku merania sa považuje za samozrejmosť. Podľa normy STN ISO 11352 [10] je možné stanovovať neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality.

Úspešná účasť laboratórií v MPS im dáva možnosť preukázať svoje schopnosti aj navonok osvedčením, ktoré deklaruje, že laboratórium dosiahlo požadovanú úroveň kvality stanovenia jednotlivých ukazovateľov kvality vody.

5. Referencie

- [1] EN ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing.
- [2] Vyhláška MZ SR č. 100/2018 Z. z., o obmedzovaní ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody.
- [3] Nariadenie vlády SR č. 269/2010 Z. z., ktorým sa ustanovujú požiadavky na dosiahnutie dobrého stavu vôd, v znení neskorších predpisov.
- [4] Vyhláška MZ SR č. 247/2017 Z. z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o kvalite pitnej vody, kontrole kvality pitnej vody, programe monitorovania a manažmente rizík pri zásobovaní pitnou vodou.
- [5] STN EN ISO 5667-3:2019 Kvalita vody. Odber vzoriek. Časť 3: Pokyny na konzerváciu vzoriek vody a manipuláciu s nimi.
- [6] STN ISO 5725-1:2000,+C1:2006, STN ISO 5725-2:2000,+C1:2010 a STN ISO 5725-3:2000,+C1:2006 Presnosť (správnosť a zhodnosť) metód a výsledkov merania.
- [7] REICHENBÄCHER, M., EINAX, J. W. 2011. Challenges in Analytical Quality Assurance. New York: Springer, 2011. 356 s. ISBN 978-3-642-16594-8.
- [8] ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by inter-laboratory comparison.
- [9] STN ISO/IEC 17025:2018 Všeobecné požiadavky na kompetentnosť skúšobných a kalibračných laboratórií.
- [10] STN ISO 11352:2014 Kvalita vody. Odhad neistoty merania na základe údajov z validácie a kontroly kvality.

THE EVALUATION OF PROFICIENCY TEST MPS-RR-10/2021

Key words: *inter-laboratory comparison – radiochemistry – water*

The aim of this report is to summarize the results of inter-laboratory comparison tests in the synthetic water samples for the year 2021. The indicators such as gross alpha, gross beta, activity concentration of ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^3H were evaluated. The laboratories of the water related companies and research institutes were participating.

Stanovenie uránu vo vodách

Ivana Petránová, Gabriela Wallová, Enrique Mariaca

Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava
e-mail: radiochemia@vuvh.sk

Kľúčové slová: *izotopy uránu (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) – hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou*

Táto práca sa zaoberá stanovením izotopov uránu a štatistickým spracovaním výsledkov. Práca poskytuje pohľad na analýzu izotopov uránu v prírodných vzorkách porovnaním prístrojov alfa spektrometra Alpha Analyst 7200 a hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou ICP MS iCAP Q.

1. Úvod

Stanovenie obsahu uránu v životnom prostredí je dôležité z hľadiska jeho rádioaktivity, ale aj z hľadiska jeho chemickej toxicity ako ťažkého kovu. Prírodný urán je tvorený zmesou troch rádionuklidov: ^{238}U (99,28 %), ^{235}U (0,72 %) a ^{234}U (0,0057 %), ktoré pri svojom rádioaktívnom rozpade vyžarujú alfa a gama žiarenie.

Rozpustený urán sa v prírodných vodách vyskytuje vo veľmi nízkych koncentráciách (ng/l). Kontaminácia podzemných vôd uránom môže byť spôsobená antropogénnymi zdrojmi v súvislosti so spracovaním, využitím a likvidáciou uránu ako jadrového paliva, jeho ťažbou a používaním fosfátových hnojív [1].

Rastúci záujem o stanovenie uránu vo vode súvisí s jeho preukázanou toxicitou na živé organizmy [2]. Pri požití uránu v potrave alebo vode je v gastrointestinálnom trakte vstrebané iba približne 1–2 %, pričom stupeň absorpcie závisí od mnohých faktorov. Pri zvýšenom príjme uránu dochádza predovšetkým k poškodeniu obličiek a kostného tkaniva. Prípustný denný príjem uránu stanovený podľa Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) je 0,6 $\mu\text{g/kg}$ telesnej hmotnosti za deň [3]. Obličky dospelého človeka sú schopné denne vylúčiť len približne 50 μg uránu [4]. U experimentálnych zvierat vyvoláva vyššia expozícia uránom reprodukčné a vývojové defekty [5].

Izotopy uránu sa prevažne stanovujú meraním ich charakteristického žiarenia, čiže rádiochemickými metódami, ale aj analytickými metódami, napr. hmotnostnými spektrometrickými metódami. Z literatúry je známe, že vhodnou technikou stanovenia izotopov uránu vo vodách a sedimentoch je tandemová hmotnostná spektrometria v kombinácii s indukčne viazanou plazmou (ICP-MSMS). Technika ICP-MSMS umožňuje pre jednotlivé izotopy uránu dosiahnuť veľmi nízke detekčné limity.

Na VÚVH máme k dispozícii hmotnostný spektrometer s indukčne viazanou plazmou ICP-MS (typ: iCAP Q, výrobca: Thermo Scientific, programové vybavenie: Qtegra) s jednoduchým kvadrupólom, ktorý sa používa prevažne na stanovenie celkového obsahu uránu vo vzorkách vôd a sedimentov. Koncentračné detekčné limity ICP-MS sú v porovnaní s ICP-MSMS alebo AMS technikou posunuté k vyšším hodnotám. Aj napriek uvedeným skutočnostiam sme sa v rámci tejto práce na stanovenie izotopov uránu pokúsili získať rýchlu metódu s nízkymi detekčnými limitmi a s malou spotrebou vzorky.

Príprava metódy sa odvíjala od požiadaviek uvedených vo Vyhláske ministerstva zdravotníctva SR č. 100/2018 Z. z., o obmedzení ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody [6]. Vo Vyhláske sú uvedené indikačné a medzné hodnoty základných rádiologických ukazovateľov. Príloha č. 3 k Vyhláske č. 100/2018 Z. z., zahŕňa postup stanovenia ukazovateľov po prekročení indikačnej hodnoty (IH) pri úplnej analýze kvality pitnej vody. Po prekročení indikačnej hodnoty rádiologického ukazovateľa celková objemová aktivita alfa v pitnej vode sa postupuje tak, že ak priemerná objemová aktivita alfa $a_{v-\alpha}$ z dvoch stanovení prekračuje IH, pokračuje sa v stanovení jednotlivých rádionuklidov emitujúcich častice alfa v nasledujúcom poradí: a_{v226Ra} , a_{v234U} , a_{v238U} , a_{v210Po} a ďalších prírodných a umelých rádionuklidov uvedených v *tab. 3* tejto prílohy. Pre izotopy uránu ^{238}U , ^{234}U boli vo Vyhláske č. 100/2018 Z. z., Prílohe č. 4 stanovené kritériá pre najmenšiu detegovateľnú objemovú aktivitu 0,02 Bq/l a relatívnu rozšírenú neistotu U_{rel} 20 % pre pitné, prírodné minerálnej a pramenité vody.

V práci sme sa zaoberali stanovením izotopov uránu, štatistickým spracovaním výsledkov a porovnaním obsahu izotopov uránu v prírodných vodách použitím alfa spektrometrie a hmotnostnej spektrometrie.

2. Metodika

Analýza bola uskutočnená na kvadrupólovom hmotnostnom spektrometri s indukčne viazanou plazmou ICP-MS; typ: iCAP Q; výrobca: Thermo Scientific; programové vybavenie Qtegra. Podmienky merania sú uvedené v *tab. 1*.

Tab. 1. Parametre nastavenia ICP-MS pre stanovenie izotopov uránu

Parameter	Hodnoty
Príkon do plazmy	1549 W
Prietok plazmového plynu	0,8 l.min ⁻¹
Prietok chladiaceho plynu	13,98 l.min ⁻¹
Prietok Ar zmlhovačom	1,04 l.min ⁻¹
Rýchlosť nasávania vzorky	1 ml.min ⁻¹
Merací mód	CCT
Čas premývania	30 s
Doba záznamu signálu	10 ms

Vzorky boli odobraté do vopred umytých plastových vzorkovníc. V laboratóriu boli stabilizované prídavkom 1 ml HNO₃ (67–69 % Analpure[®], Analytika, ČR) na 100 ml vzorky a do začatia analýzy boli uchované v chladničke pri 4 °C. Pred každým meraním sa laboratórne sklo (banky, kadičky a plastové skúmavky) macerovali v 10% HNO₃ (65% Merck, EMSURE[®], Nemecko) aspoň jeden deň. Potom boli vzorky upravené pridaním koncentrovanej HNO₃ a koncentrovanej HCl. Povrchové vody boli prefiltrované cez membránový filter s priemerom pórov 0,45 µm. Pitné vody nebolo potrebné prefiltrovať. Blank bol pripravený rovnakým spôsobom ako vzorky. Každá vzorka bola analyzovaná 2x.

Na zostrojenie kalibračnej závislosti bolo pripravených 6 kalibračných roztokov so zvyšujúcou sa koncentráciou analytu, pričom každá kalibračná úroveň sa opakovala 3x. Kalibračné roztoky boli pripravené riedením zásobného štandardu dusičnanu uranylu UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Pracovalo sa v rozsahu 1,5–24 µg/l (^{238}U), 10,8–173 ng/l (^{235}U), 0,081–1,3 ng/l (^{234}U). Koncentrácie jednotlivých štandardov sú uvedené v *tab. 2*.

Správnosť stanovenia a stabilita postupu bola kontrolovaná s každou sériou vzoriek meraním bodu do regulačného diagramu (RD). Získané hodnoty boli použité na zhotovenie regulačných diagramov. Pre štatistické výpočty bol použitý programový softvér Qtegra.

Tab. 2. Koncentrácia kalibračných bodov pre izotopy ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U

Kalibračné body	^{238}U ($\mu\text{g/l}$)	^{235}U (ng/l)	^{234}U (ng/l)
STD 1	1,5	10,815	0,082
STD 2	3	21,630	0,164
STD 3	6	43,261	0,327
STD 4	12	86,521	0,654
STD 5	18	129,750	0,980
STD 6	24	173,042	1,308

3. Výsledky

Zo získaných výsledkov merania boli stanovené nasledujúce parametre: linearita, najmenšia detegovateľná objemová aktivita, detekčný limit, limit stanovenia, overenie správnosti a presnosti, vyhodnotenie vychýlenia (Bias) a výťažnosť metódy.

Linearita, ako závislosť intenzity signálu izotopov uránu na ich koncentrácií (koncentračný rozsah, vid'. tab. 2) bola stanovená použitím lineárnej regresie – metódou najmenších štvorcov. V používanom koncentračnom rozsahu pre izotopy ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U bola linearita preukázaná. Požiadavka na metódu vyplývajúca z Vyhlášky č. 100/2018 Z. z., pre najmenšiu detegovateľnú objemovú aktivitu (MDA) bola 0,02 Bq/l. Nameraná MDA pre pitnú a povrchovú vodu bola 8,8 mBq/l pre ^{238}U a $2,03 \cdot 10^{-6}$ pre ^{234}U . Legislatívna požiadavka na MDA bola pre oba izotopy dosiahnutá. Detekčný limit (LOD) bol vypočítaný ako 3 násobok smerodajnej odchýlky stanovenia. LOD v pitnej vode bol stanovený 0,047 $\mu\text{g/l}$ pre ^{238}U a 0,0045 ng/l pre ^{234}U . LOD v povrchovej vode bol stanovený 0,034 $\mu\text{g/l}$ pre ^{238}U a 0,002 ng/l pre ^{234}U . Limit stanovenia (LOQ) bol vypočítaný ako 10-násobok smerodajnej odchýlky výsledkov siedmich analýz alikvotných častí vzorky obohatených analytom. Nameraná hodnota LOQ v pitnej vode bola 0,16 $\mu\text{g/l}$ pre ^{238}U a 0,02 ng/l pre ^{234}U a v povrchovej vode 0,11 $\mu\text{g/l}$ pre ^{238}U a 0,01 ng/l pre ^{234}U . Namerané hodnoty pracovných charakteristík presnosť (vnútrodnová a medzidňová), vychýlenie, výťažnosť a neistota merania sú uvedené pre pitné vody v tab. 3 a pre povrchové vody v tab. 4. V tab. 5 je uvedené porovnanie nameraných výsledkov troch typoch matíc dvomi rôznymi metódami: alfa spektrometriou (prístroj: Alpha Analyst 7200) a hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou (prístroj: ICP MS iCAP Q).

Tab. 3. Požiadavky na metódu a namerané hodnoty ^{238}U , ^{234}U pre pitnú vodu

PRACOVNÉ CHARAKTERI- STIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky ^{238}U , ^{234}U	Namerané ^{238}U	Namerané ^{234}U
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	Vnútrodnová presnosť (s_w rel) [%]	15	(0,2–3,6)	(0,3–3,8)
		Medzidňová presnosť (s_b rel) [%]	15	(0–11,3)	(3,8–14,1)
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie – Bias (Br) [%]	10	5,8	4,2
		Výtťažnosť – Recovery (REC) [%]	(100 ± 10)	94,2	95,8
NEISTOTA MERANIA (U)	U	[%]	20	19,7	17,8

Tab. 4. Požiadavky na metódu a namerané hodnoty ^{238}U , ^{234}U pre povrchovú vodu

PRACOVNÉ CHARAKTERI- STIKY	Vyjadrené ako		Požiadavky ^{238}U , ^{234}U	Namerané ^{238}U	Namerané ^{234}U
SPRÁVNOSŤ (ACC)	PRESNOSŤ – ZHODNOSŤ (PRE)	Vnútrodnová presnosť (s_w rel) [%]	15	(0,3–1,9)	(0,3–3,3)
		Medzidňová presnosť (s_b rel) [%]	15	(0–14,6)	(3,8–14,1)
	PRAVDIVOSŤ (TRU)	Vychýlenie – Bias (Br) [%]	10	0,9	0,6
		Výtťažnosť – Recovery (REC) [%]	(100 ± 10)	99,1	100,6
NEISTOTA MERANIA (U)	U	[%]	20	19,6	19,6

Tab. 5. Porovnanie nameraných výsledkov Alpha Analyst 7200 a ICP MS iCAP Q

Označenie	Matrica	Aktivita (Bq/l) ALPHA ANALYST 7200;1A	Aktivita (Bq/l) ICP MS	Rozdiel	¹ Br [%]	² sw	³ sw [%]
2078/2022	povrchová	0,038	0,035	0,003	7,5	0,002	5,3
2138/2022	pitná	0,055	0,058	-0,003	-5,2	0,002	3,6
1858/2022	podzemná	0,039	0,040	-0,001	-1,4	0,000	1,0

Poznámka: 1. Br [%] = správnosť, vyjadrená ako relatívna hodnota rozdielu medzi získanými hodnotami.

2. sw = presnosť, vyjadrená ako štandardná odchýlka v rámci série.

3. sw [%] = presnosť v percentách.

4. Záver

V tejto práci sme študovali stanovenie izotopov ²³⁸U, ²³⁵U, ²³⁴U s použitím hmotnostnej spektrometrie ICP MS. ICP MS umožňuje rýchle stanovenie izotopov uránu bez nutnosti ich separácie zo vzorky, krátku dobu merania, malú spotrebu vzorky a nízku medzu stanoviteľnosti. Stanovené kritérium pre najmenšiu detegovateľnú objemovú aktivitu (MDA) vyplývajúce z Vyhlášky č. 100/2018 Z. z., pre ²³⁸U a ²³⁴U bolo splnené. Správnosť a stabilita postupu bola kontrolovaná s každou sériou vzoriek, meraním bodu do regulačného diagramu. Na záver boli porovnané dve metódy stanovenia izotopov uránu v prírodných vodách alfa spektrometriou a hmotnostnou spektrometriou s indukčne viazanou plazmou. Získané výsledky boli v dobrej zhode.

5. Referencie

- [1] GANDHI, T. P., SAMPATH, P. V., MALIYEKKAL, S. M. A critical review of uranium contamination in groundwater: Treatment and sludge disposal, Sci. Total Environ., 825, 2022, 153947.
- [2] HALATA, M., MILDE, D., SVOZILOVA, P. Stanovení uranu v pitné vodě metodou indukčně vázaného plazmatu s hmotnostní spektrometrií, Chem. Listy 98, 2004, s. 930.
- [3] WORD HEALTH Organization: Guidelines for Drinking-water quality: WHO, 2004, s. 515, ISBN 92 4 154638 7.
- [4] BLEISE, A., DANESI, P. R., BURKART, W. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): general overview. J. Environ. Radioact., 64, 2003, s. 93.
- [5] <https://docplayer.cz/216800197-Hodnoceni-zdravotnich-rizik.html>, Hodnocení zdravotního rizika uranu z pitné vody: Veřejný vodovod Pačejov – nádraží.
- [6] Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č. 100/2018 Z. z., o obmedzovaní ožiarenia obyvateľov z pitnej vody, z prírodnej minerálnej vody a z pramenitej vody.

DETERMINATION OF URANIUM IN WATER

Key words: isotopes of uranium (^{234}U , ^{235}U , ^{238}U) – mass spectrometry with inductively coupled plasma

This work deals with the determination of uranium isotopes and the statistical processing of the results. The work provides overview of the analysis of uranium isotopes in natural samples. Two methods – alpha spectrometry (device: Alpha Analyst 7200) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (device: ICP MS iCAP Q) were compared.

SPOLUPRÁCE SUBJEKTŮ V PŮSOBNOSTI MŽP NA MONITOROVÁNÍ RADIAČNÍ SITUACE: 2004–2021

Diana Marešová, Barbora Sedlářová

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Podbabská 2582/30, 160 00
Praha

e-mail: diana.maresova@vuv.cz, barbora.sedlarova@vuv.cz

Klíčová slova: radiační monitorování – radionuklidy – Národní program monitorovací – Národní radiační havarijní plán

Príspevek uvádí přehled základních právních předpisů a smluvních vztahů upravujících spolupráci VUV TGM, v. v. i., a Povodí, státní podnik, v rámci radiačního monitorování, přehled sledovaných profilů a požadavky na četnost odběru vzorků, jejich předúpravu a výsledky monitorování.

1. Úvod

Pravidelné sledování radiační situace v České republice bylo zahájeno v dubnu 1986 těsně před havárií v jaderné elektrárně v Černobylu, kdy byla zřízena Radiační monitorovací síť. Proces systematického zajišťování činnosti a vybavení Celostátní radiační monitorovací sítě (RMS) v podobě požadované evropskou legislativou byl zahájen přijetím usnesení vlády č. 478 ze dne 14. 7. 2001. Právní základ pro činnost RMS byl přijat v roce 2002 novelizací atomového zákona č. 18/1997 Sb. (zákon č. 13/2002 Sb.) [1], a vyhláškou SÚJB č. 319/2002 Sb. [2]. V závěru roku 2016 proběhla v oblasti radiačního monitorování významná změna legislativy – byl vydán nový atomový zákon č. 263/2016 Sb. [3] a související vyhlášky SÚJB č. 360/2016 Sb., o monitorování radiační situace [4], č. 422/2016 Sb., o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje [5] a č. 359/2016 Sb., o podrobnostech k zajištění zvládnutí radiační mimořádné události [6]. Nová legislativa reaguje na požadavky evropské legislativy [7, 8]. Financování monitorování se i nadále řídí usnesením vlády č. 522 z roku 2011 [9]. Na monitorování se podílejí jednotlivé subjekty, s nimiž má Státní úřad pro jadernou bezpečnost (dále jen SÚJB) uzavřeny rámcové a prováděcí smlouvy [10]. Ministerstvo životního prostředí ČR (dále jen MŽP) potvrdilo dopisem adresovaným SÚJB platnost dříve uzavřené rámcové smlouvy mezi MŽP a SÚJB [11, 12].

1. 1. 2019 vstoupil v platnost Národní program monitorování [13] vydaný SÚJB na základě požadavků atomového zákona [3] a vyhlášky o monitorování radiační situace [4]. Účelem národního programu monitorování je stanovit rozsah zajištění monitorování radiační situace na území České republiky a upřesnit požadavky na předávání dat do datového střediska SÚJB, včetně datových formátů a datových rozhraní. V jednotlivých kapitolách specifikuje hlavní cíle monitorování a prostředky jejich dosažení; formy monitorování, osoby, které zajišťují monitorování, monitorovací síť a monitorovací místa, monitorované položky a měřené fyzikální veličiny; postupy, podle nichž se provádí činnosti při monitorování; měřicí a odběrová zařízení; měřicí laboratoře; datové formáty, datový přenos a datová rozhraní; vzorky, pro které může být požadováno opakované měření; činnosti jednotlivých osob; monitorovací úrovně. Podrobnosti jsou uvedeny v přílohách, některé části příloh nejsou veřejné. Revizi programu provádí SÚJB každých pět let. První revize byla provedena v roce 2021, v platnost vstoupila 1. 1. 2022.

V závěru roku 2020 byl vydán Národní radiační havarijní plán [14], který bude závazný pro dotčené osoby do dvou let od vydání. Jedná se o plán zpracovaný pro území ČR vně areálu jaderného zařízení

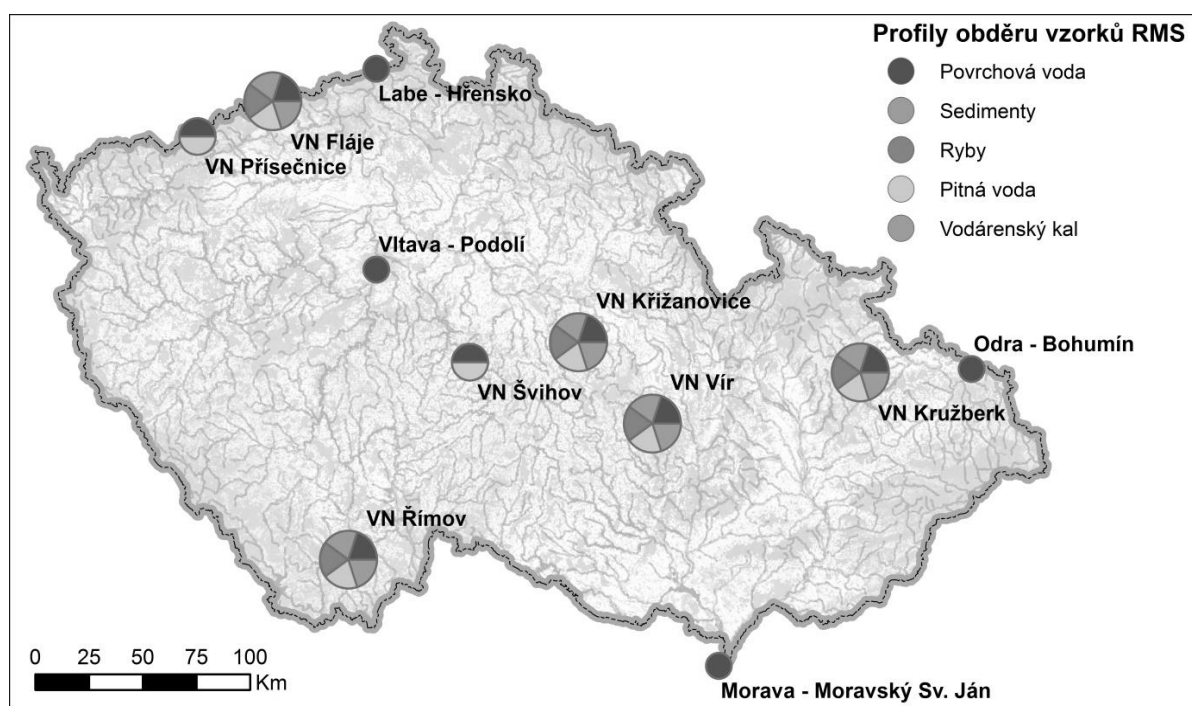
nebo pracoviště IV. kategorie. Je připraven na řízení a provádění odezvy na radiační havárii, jež může mít dopad i mimo zónu havarijního plánování, případně na radiační havárii, která se může stát v zahraničí nebo kdekoli na území ČR. Nezbytnou součástí připravenosti k odezvě na radiační havárii je zajištění monitorování radiační situace.

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., (dále jen VÚV TGM) se ve spolupráci se státními podniky Povodí podílí na monitorování radiační situace na území České republiky, které zajišťuje SÚJB od roku 2004. Na konci roku 2017 byla mezi SÚJB a VÚV TGM uzavřena nová smlouva o činnostech při monitorování radiační situace na území České republiky prováděných Výzkumným ústavem vodohospodářským TGM., veřejnou výzkumnou institucí, na dobu neurčitou. Monitorování provádí VÚV TGM prostřednictvím sítě odběrů vzorků životního prostředí a potravního řetězce. Ve Zkušební laboratoři technologií a složek životního prostředí VÚV TGM jsou sledovány radioaktivní látky v povrchových a pitných vodách, sedimentech, rybách a vodárenských kalech.

2. Metodika

Do monitoringu byly vybrány lokality tak, aby bylo zajištěno rovnoměrné rozložení profilů po celé České republice a zapojení všech podniků Povodí. Jde o tři závěrové profily na hlavních tocích (Labe – Hřensko, Odra – Bohumín a Morava – Moravský Sv. Ján) a sedm profilů na vodních nádržích (VN Švihov, VN Římov, VN Fláje, VN Přísečnice, VN Křižanovice, VN Vír, VN Kružberk) a dále profil Praha Podolí, kde je sledována objemová aktivita tritia s vyšší četností. Upravená pitná voda je sledována z vybraných pěti nádrží. Přehled odběrových míst je na *obr. 1*.

Monitorování je prováděno formou normálního monitorování za obvyklé radiační situace a formou havarijního monitorování za nehodové expoziční situace. Za obvyklé radiační situace jsou odebírány na jednotlivých profilech vzorky vod v návaznosti na legislativu a národní program monitorování s četností 4x ročně. Jsou sledovány ukazatele obsahu radioaktivních látek v povrchových vodách (celková objemová aktivita beta po odečtení příspěvku draslíku 40, objemová aktivita tritia, objemová aktivita stroncia 90 a objemová



Obr. 1. Mapa odběrových míst

aktivita cesia 137), ve dnových sedimentech (hmotnostní aktivita cesia 137), v biomase ryb (hmotnostní aktivita cesia 137) a v pitných vodách (objemová aktivita tritia, objemová aktivita stroncia 90 a objemová aktivita cesia 137) a kalech z úpravy vody (hmotnostní aktivita cesia 137). Stanovení objemové aktivity cesia 137 a stroncia 90 je prováděno ze vzorků vody o objemu 20 l, stanovení postihuje tyto radionuklidy ve veškerých látkách. Stanovení v pevných maticích je prováděno 1x ročně, a to v sušině (105 °C). V případě ryb je výsledná hmotnostní aktivita cesia 137 vztažena na čerstvou hmotnost. Odběr, předúpravu vzorků a stanovení ukazatele celková objemová aktivita beta provádí jednotlivá Povodí, s. p., stanovení ostatních ukazatelů (tritia, cesia 137 a stroncia 90) provádí Zkušební laboratoř technologií a složek životního prostředí VÚV TGM.

Jsou uváděny výsledky vztažené k nejmenší významné aktivitě (c_{NV}). Hodnoty $< c_{NV}$ byly do průměrných hodnot (aritmetický průměr) započteny na úrovni c_{NV} .

Získávaná data jsou předávána do informačního systému MonRaS. Jejich zveřejňování zajišťuje SÚJB v současnosti prostřednictvím webových stránek. V letech 2004 a 2005 byly výsledky zveřejněny ve Zprávě o radiační situaci na území České republiky [15, 16], od roku 2006 jsou výsledky součástí výročních zpráv SÚJB [17–33]. Zveřejňování dat z radiačního monitorování v rámci Evropy a některých dalších míst světa je zajišťováno prostřednictvím evropské databáze EURDEP (The European Radiological Data Exchange Platform). Jedná se o evropskou platformu pro výměnu dat mezi většinou evropských zemí.

3. Výsledky

Výsledky sledování radioaktivních látek v povrchových vodách za období 2006–2021 jsou shrnuty v *tab. 1*.

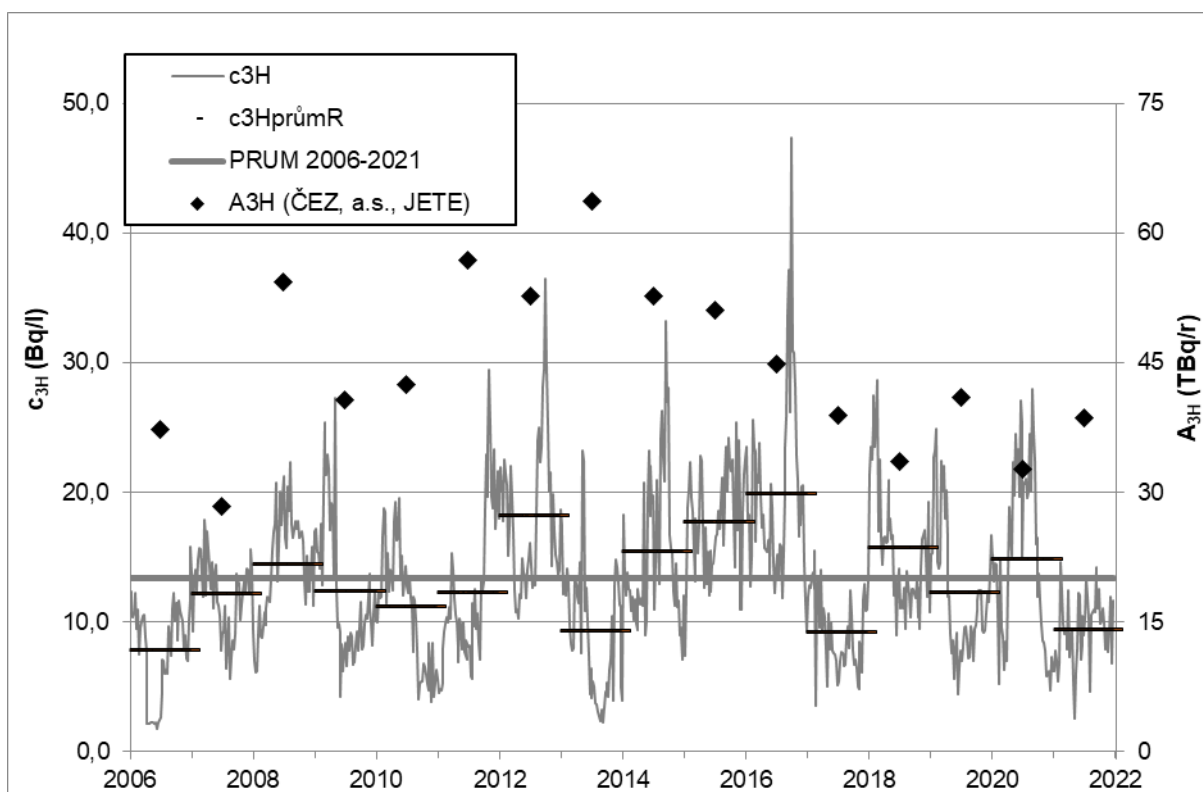
Průměrná hodnota celkové objemové aktivity beta po odečtení příspěvku ^{40}K vyhodnocená ze všech profilů za celé období byla 0,029 Bq/l. Ve sledovaném období nebyly zaznamenány žádné extrémní hodnoty. Toto stanovení provádějí laboratoře státních podniků Povodí podle ČSN 75 7612 [32]. Jde o screeningový ukazatel možného obsahu radionuklidů s přeměnou beta. Zjištěná hodnota postihuje radionuklidy vysílající záření beta, a to různou měrou,

Tab. 1. Průměrné hodnoty celkové objemové aktivity beta po odečtení příspěvku ^{40}K , ^3H , ^{90}Sr a ^{137}Cs v povrchové vodě v profilech RMS za období 2006–2021

Povrchová voda	Celk.obj. akt. beta- ^{40}K (Bq/l)	^3H (Bq/l)	^{90}Sr (mBq/l)	^{137}Cs (mBq/l)
VN Kružberk	0,016 ± 0,006	0,8 ± 0,2	2,4 ± 1,0	0,8 ± 0,1
Odra Bohumín	0,034 ± 0,013	1,0 ± 0,1	2,4 ± 1,2	1,9 ± 0,7
VN Přísečnice	0,017 ± 0,008	0,8 ± 0,1	2,3 ± 1,7	0,8 ± 0,1
VN Fláje	0,028 ± 0,018	0,8 ± 0,2	2,3 ± 1,5	1,4 ± 0,3
VN Vír	0,026 ± 0,026	0,9 ± 0,2	2,9 ± 2,1	0,9 ± 0,2
VN Křižanovice	0,018 ± 0,018	0,9 ± 0,2	3,7 ± 3,2	0,8 ± 0,1
VN Římov	0,022 ± 0,019	0,9 ± 0,2	2,3 ± 1,1	0,8 ± 0,1
VN Švihov	0,024 ± 0,018	0,9 ± 0,2	2,7 ± 2,1	0,9 ± 0,1
Morava M. Sv. Ján	0,076 ± 0,059	3,2 ± 1,2	1,7 ± 1,0	1,0 ± 0,4
Labe Hřensko	0,031 ± 0,011	6,0 ± 1,9	1,9 ± 1,0	0,9 ± 0,1
průměr	0,029 ± 0,028	1,6 ± 1,8	2,5 ± 1,8	1,0 ± 0,5
neovlivněné profily	0,023 ± 0,015	0,9 ± 0,2	2,6 ± 1,9	1,0 ± 0,5
ovlivněné profily	0,053 ± 0,048	4,6 ± 2,1	1,8 ± 1,0	0,9 ± 0,3

některé nepostihuje vůbec. Slouží zejména jako podklad k rozhodování o potřebě stanovení objemových aktivit jednotlivých radionuklidů ve vodě. Za obvyklé radiační situace charakterizuje zejména úroveň přírodního pozadí. Za havarijní situace by ukazatel sloužil k rychlé klasifikaci kontaminace vzorků z odběrových míst. Pro tyto účely byla ve spolupráci se Státním ústavem pro radiační ochranu zavedena metoda rychlého stanovení celkové objemové aktivity beta (ČSN 75 7613) [33]. Zjišťované celkové objemové aktivity beta po odečtení příspěvku ^{40}K v povrchové vodě jsou významně menší, než je přípustné znečištění povrchových vod podle nařízení vlády 401/2015 Sb., kde je uvedena pro tento ukazatel hodnota ročního průměru i maximálního znečištění 0,5 Bq/l [34]. Ostatní stanovení, tj. stanovení tritia, cesia 137 a stroncia 90, provádí vzhledem k nárokům na přístrojové vybavení (kapalinová scintilační spektrometrie, gamaspektrometrie) a časovou náročnost (radiochemická separace) Zkušební laboratoř technologií a složek životního prostředí VÚV TGM ve vzorcích odebraných laboratořemi státních podniků Povodí, které provádějí předúpravu (zakoncentrování velkoobjemových vzorků).

Všechny tyto radionuklidy jsou sledovány zejména v souvislosti s provozem jaderných elektráren nejen na našem území. S výjimkou tritia se jedná o antropogenní radionuklidy, jež se do prostředí dostávají v důsledku využívání jaderné energie. Tritium vzniká i přirozenými procesy v atmosféře. V případě tritia byly v profilech pod zaústěním odpadních vod z JE Temelín a JE Dukovany zjištěny hodnoty zvýšené oproti ostatním profilům. Zjištěné zvýšení objemové aktivity tritia odpovídá výpočtově odvozeným hodnotám za předpokladu vypouštění tritia na úrovni limitu aktivity, resp. dávky podle povolení vydaných SÚJB.



Obr. 2. Vývoj objemové aktivity tritia (c_{3H}), ročních průměrných objemových aktivit tritia ($c_{3HprůmR}$) v povrchové vodě v Praze Podolí a ročních kapalných výpustí tritia (A_{3H}) podle údajů ČEZ, a. s., JETE [35]

Zatímco průměrná objemová aktivita tritia v povrchových vodách neovlivněných výpustmi z jaderných zařízení a v pitných vodách byla za hodnocené období 2006–2021 0,9 Bq/l, na ovlivněných profilech to bylo 4,6 Bq/l (Labe Hřensko 6,0 Bq/l, Morava Mor. Sv. Ján 3,2 Bq/l). Samostatně je na *obr. 2* uveden vývoj objemové aktivity tritia c_{3H} v profilu Vltava Praha Podolí spolu s ročními průměry, průměrem (13,4 Bq/l) za celé období, včetně ročních kapalných výpustí tritia A_{3H} podle údajů ČEZ, a. s., JETE [35]. Tento profil je sledován podrobněji, vzorky jsou odebírány 1x týdně. Zjišťované aktivity tritia v povrchové vodě odpovídají celkovým výpustem podle údajů provozovatele a splňují přípustné znečištění povrchových vod podle nařízení vlády 401/2015 Sb., kde je uvedena pro tritium hodnota ročního průměru 1 000 Bq/l (při využití povrchové vody jako zdroje pro pitné účely 100 Bq/l) a maxima 3 500 Bq/l [34]. Obsah cesia 137 a stroncia 90 v povrchových vodách je i při zpracování vzorků o objemu 20 l na hranicích měřitelnosti (většina výsledků je menší než nejmenší významná aktivita) a odpovídá reziduálnímu znečištění po atmosférických testech jaderných zbraní a havárii jaderného reaktoru v Černobyli v minulém století. Na profilech ovlivněných provozem jaderné elektrárny nebyly zaznamenány žádné zvýšené hodnoty. Zatímco v případě tritia můžeme detekovat prokazatelný vliv našich jaderných elektráren na povrchové vody ovlivněné jejich výpustmi (které splňují požadované limity), v případě cesia 137 a stroncia 90 je teoretický vliv elektráren významně menší než doznívající znečištění umělými radionuklidy z minulého století. Zjišťované objemové aktivity jsou o tři řády nižší než hodnoty pro přípustné znečištění – maximum podle NV 401/2015 Sb. (2, resp. 1 Bq/l) a o dva řády nižší, než je norma environmentální kvality – roční průměr (0,5, resp. 0,2 Bq/l) [34].

Průměrné hodnoty radioaktivních látek v pitných vodách za období 2006–2021 jsou uvedeny v *tab. 2*. V případě pitných vod nebyly zjištěny v žádném ukazateli zvýšené hodnoty. Hodnoty jednotlivých radionuklidů odpovídají přirozenému, resp. antropogennímu pozadí.

Cesium 137 v pevných maticích je měřeno spolehlivě (měřené aktivity jsou vyšší než nejmenší významná aktivita). Průměrné hodnoty cesia 137 v sedimentech a vzorcích ryb z jednotlivých sledovaných vodních nádrží a v kalech z příslušných úpraven pitných vod jsou uvedeny v tab. 3. Nejvyšší hmotnostní aktivita cesia 137 byla zjištěna ve vzorcích sedimentů VN Římov (93 Bq/kg, průměr za období 2004–2021), v rybách VN Fláje (3,5 Bq/kg, průměr 2004–2021) a ve vzorcích vodárenských kalů ÚV Švarec a Meziboří (7,8 Bq/kg, resp. 7,6 Bq/kg, průměr 2004–2021). I v případě pevných matic je hlavním zdrojem cesia 137 reziduální znečištění po atmosférických testech jaderných zbraní a havárii jaderného reaktoru v Černobylu v minulém století.

4. Závěr

VÚV TGM se od roku 2004 podílí ve spolupráci se státními podniky Povodí na monitorování radiační situace v České republice, jež zajišťuje Státní úřad pro jadernou bezpečnost. Laboratoře státních podniků Povodí provádějí odběr vzorků a screeningové stanovení celkové objemové aktivity beta. Stanovení dalších ukazatelů obsahu radioaktivních látek tritia, cesia 137 a stroncia 90 je prováděno ve VÚV TGM. Tato spolupráce je významná zejména v kontextu zajištění havarijního monitorování během nehodové expoziční situace. Pro tyto účely jsou Státním úřadem pro jadernou bezpečnost pravidelně pořádána porovnávací měření a zátěžová cvičení v jednotlivých laboratořích.

Reference

[1] Zákon č. 18/1997 Sb., o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření

Tab. 2. Průměrné hodnoty objemové aktivity ^3H , ^{90}Sr a ^{137}Cs v pitné vodě v profilech RMS za období 2006–2021

Pitná voda	^3H (Bq/l)	^{90}Sr (mBq/l)	^{137}Cs (mBq/l)
ÚV Podhradí	0,8 ± 0,1	2,8 ± 0,8	0,8 ± 0,1
ÚV Švarec	0,9 ± 0,4	3,7 ± 1,8	0,8 ± 0,1
ÚV Meziboří	0,9 ± 0,2	2,8 ± 1,1	1,3 ± 0,3
ÚV Hradiště	0,8 ± 0,2	-	0,8 ± 0,1
ÚV Hulice	0,9 ± 0,3	-	0,8 ± 0,1
ÚV Plav	0,8 ± 0,2	3,3 ± 1,0	0,8 ± 0,1
ÚV Monaco	0,8 ± 0,2	2,9 ± 0,7	0,8 ± 0,1
průměr	0,9 ± 0,2	3,1 ± 1,2	0,9 ± 0,2

Tab. 3. Průměrné hodnoty hmotnostní aktivity ^{137}Cs v pevných maticích v profilech RMS za období 2004–2021

^{137}Cs (Bq/kg)	sedimenty	ryby		kaly
VN Kružberk	28 ± 40	0,4 ± 0,3	UV Podhradí	5,7 ± 3,5
VN Fláje	56 ± 26	3,5 ± 2,1	UV Meziboří	7,6 ± 10,5
VN Křižanovice	8,5 ± 8,1	0,4 ± 0,1	ÚV Monako	7,3 ± 2,5
VN Římov	93 ± 34	0,6 ± 0,2	ÚV Plav	4,4 ± 2,5
VN Vír Svratka	24 ± 15	0,5 ± 0,3	UV Švarec	7,8 ± 6,3
průměr	42 ± 40	1,1 ± 1,5	průměr	6,6 ± 6,0

(atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů.

[2] Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 319/2002 Sb., o funkci a organizaci radiační monitorovací sítě.

[3] Zákon č. 263/2016 Sb., atomový zákon, ve znění pozdějších předpisů.

[4] Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 360/2016 Sb., o monitorování radiační situace.

[5] Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 422/2016 Sb., o radiační ochraně a zabezpečení radionuklidového zdroje.

[6] Vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 359/2016 Sb., o podrobnostech k zajištění zvládnutí radiační mimořádné události.

[7] Směrnice Rady 2013/59/Euratom, kterou se stanoví základní bezpečnostní standardy ochrany před nebezpečím vystavení ionizujícímu záření.

[8] Doporučení Komise 200/473/Euratom o uplatňování článku 36 Smlouvy o založení Euratomu.

[9] Usnesení vlády č. 522 ze dne 13. července 2011 ke Zprávě o zajištění činnosti a vybavení Celostátní radiační monitorovací sítě v letech 2006 až 2010.

[10] ŠINDELKOVÁ, E., BÍLKOVÁ, H. Monitorování na území ČR z pohledu legislativy platné od 1. 1. 2017. In: HANSLÍK, E., PETRÁKOVÁ KÁNSKÁ, K. (edits) Radiologické metody v hydrosféře 17, Vodní zdroje Ekomonitor, Chrudim 2017.

[11] Rámcová smlouva o činnosti složek celostátní radiační monitorovací sítě v působnosti Ministerstva životního prostředí, č. j. 10642/5/03/St.

[12] Dopis Richarda Brabce, ministra životního prostředí, ze dne 21. 2. 2017, č. j. 10381/ENV/17.

[13] Národní program monitorování SÚJB, Praha, 2018.

[14] Národní radiační havarijný plán, SÚJB, Praha, 2020.

[15] Zpráva o radiační situaci na území České republiky v roce 2004, SÚJB, ÚRMS ČR, SÚRO, Praha 2005.

[16] Zpráva o radiační situaci na území České republiky v roce 2005, SÚJB, ÚRMS ČR, SÚRO, Praha 2006.

[17] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností jaderných zařízení a radiační ochranou v roce 2007, SÚJB, 2008.

[18] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností jaderných zařízení a radiační ochranou v roce 2008, SÚJB, 2009.

[19] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností jaderných zařízení a radiační ochranou v roce 2009, SÚJB, 2010.

[20] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2010, SÚJB, 2011.

- [21] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2011, SÚJB, 2012.
- [22] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2012, SÚJB, 2013.
- [23] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2013, SÚJB, 2014.
- [24] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2014, SÚJB, 2015.
- [25] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2015, SÚJB, 2016.
- [26] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2016, SÚJB, 2017.
- [27] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost při výkonu státního dozoru nad jadernou bezpečností a radiační ochranou za rok 2017, SÚJB, 2018.
- [28] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost a o monitorování radiační situace na území České republiky za rok 2018.
- [29] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost a o monitorování radiační situace na území České republiky za rok 2019.
- [30] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost a o monitorování radiační situace na území České republiky za rok 2020.
- [31] Zpráva o výsledcích činnosti Státního úřadu pro jadernou bezpečnost a o monitorování radiační situace na území České republiky za rok 2021.
- [32] ČSN 75 7612 Jakost vod – Stanovení celkové objemové aktivity beta, ČAS, 2020.
- [33] ČSN 75 7613 Kvalita vod – Rychlá metoda stanovení celkové objemové aktivity beta, ÚNMZ, 2014.
- [34] Nařízení vlády 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, ve znění pozdějších předpisů.
- [35] LYSÁČEK, F. a kol. Zpráva o životním prostředí za rok 2006–2021. ČEZ, a. s., Jaderná elektrárna Temelín, 2007–2022.

COOPERATION OF INSTITUTIONS WITHIN THE COMPETENCE OF MINISTRY OF THE ENVIRONMENT OF THE CZECH REPUBLIC ON ENSURING THE RADIATION MONITORING: 2004–2021

Key words: radiation monitoring – radionuclides – National monitoring programme

The paper sums up the legislative framework and relating contracts regulating cooperation of T. G. Masaryk Water Research Institute, p. r. i., and Povodí, State Enterprises, on radiation monitoring in the Czech Republic. Further, summary of monitored items and profiles is given.

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i.
Výzkumný ústav vodného hospodárstva v Bratislave

XXVIII. KONZULTAČNÍ DNY PRO PRACOVNÍKY VODOHOSPODÁŘSKÝCH RADIOLOGICKÝCH LABORATOŘÍ

Počet stran: 52

Redakční úprava: Mgr. Zuzana Řehořová

Vydal Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v. v. i., Praha 2022

ISBN 978-80-88484-01-1