GAMASPEKTROMETRICKÉ STANOVENIE ^{228}Ra VO VODÁCH

Jana Merešová

Obsah rádionuklidu ^{228}Ra nebol na Slovensku v pitnej vode systematicky sledovaný, nakoľko bol dlhší čas považovaný za málo významný z hľadiska rádiotoxicity. Medzinárodná komisia pre rádiologickú ochranu (ICRP) prehodnotila v roku 1966 dávky obyvateľstvu z príjmu ingesciou a inhaláciou a z tohto hodnotenia vyplynula mimo iného tiež zvýšená rádiotoxicita spomínaného rádionuklidu. ^{228}Ra patrí do skupiny najtoxickejších rádionuklidov a jeho najvyššia prípustná hodnota (0,3 Bq.l^{-1}) vo vyhláške MZ SR č.12/2001 Z.z. v pitnej vode je o polovicu nižšia ako pri ^{226}Ra (0,6 Bq.l^{-1}).

Rádionuklid ^{228}Ra je členom tóriového premenového radu a prvým dcérskym produktom premeny ^{232}Th. Je to čistý beta žiarič. Možno ho stanovovať rôznymi metódami. Najčastejšie sa na jeho detekciu po ustálení rádioaktívnej rovnováhy (~ 60 hodín) využíva dcérsky rádionuklid ^{228}Ac, ktorý emituje elektróny a celý rad fotónov s rôznymi energiami. Takéto nepriame meranie aktivity ^{228}Ra je použité aj v gamaspektrometrickej metóde, ktorou sa zaoberá táto práca.

Veľkou výhodou gamaspektrometrickej analýzy je možnosť súčasnej identifikácie niekoľkých rádioizotopov emitujúcich gama žiarenie bez ich separácie zo vzorky. Je to jedna z najcitlivejších a najpresnejších metód stanovovania rádioaktivity. Vzhľadom na nízke koncentrácie rádia vo vodách je však potrebné zakoncentrovanie. Ja som zvolila zakoncentrovanie odparovaním s pridaním HNO_3, aby som zabránila zrážaniu solí z roztoku a zachytávaniu pevných látok na stenách nádoby.

Objemovú aktivitu ^{228}Ra som stanovila vo vybraných minerálnych a liečivých vodách, ktoré sú bežne dostupné v obchodnej sieti na Slovensku.

Kľúčové slová: ^{228}Ra, ^{228}Ac, rádioaktivita vody, pitná voda, gamaspektrometria

Determination of Radionuclide ^{228}Ra Using Gamaspectrometry. *The content of the radionuclide ^{228}Ra in drinking water was not systematically monitored believed not significant from the radiohygienic point of view. The International Commission on Radiological Protection (ICRP) reappraised in year 1966 the doses for population from ingestion and inhalation and according to this assessment the radiotoxicity of ^{228}Ra increased. The ^{228}Ra belongs to group of the most toxic radionuclides and its highest level (0,3 Bq.l^{-1}) in the regulation of Ministry of Health of Slovak Republic (MZ SR #12/2001) is half as less as for ^{226}Ra (0,6 Bq.l^{-1}).*

Radionuclide ^{228}Ra is the member of thorium decay chain and is the first daughter product of ^{232}Th. It is pure beta emitter. To determine ^{228}Ra are possible several different methods. Often is for its detection used the daughter product ^{228}Ac after stabilisation of equilibrium of radioactivity (~ 60 hours). ^{228}Ac emits several electrons and photons with different energies. That kind of determination is used also in the gamaspectrometric method described in this paper.

The big advantage of gamaspectrometric analysis is the ability to determine several gamma emitting radionuclides together without the separation. It is the one of the most sensitive and the most precise methods to measure radioactivity. Considering very low concentrations of radium in water is the pre-concentration of samples needed. I chose the pre-concentration via evaporation with addition of HNO_3 to prevent precipitation of solid matter.

The volume activity of ^{228}Ra was determined in bottled mineral and healing waters.

Key words: ^{228}Ra, ^{228}Ac, radioactivity of water, drinking water, gamaspectrometry

ÚVOD

V minulosti nebol na Slovensku obsah rádionuklidu ^{228}Ra v pitnej vode systematicky sledovaný, nakoľko bol dlhý čas považovaný za málo významný z hľadiska rádiotoxicity. Medzinárodná komisia pre rádiologickú ochranu (ICRP) prehodnotila v roku 1966 dávky obyvateľstvu z príjmu ingesciou a inhaláciou a z tohto hodnotenia vyplynula mimo iného tiež zvýšená rádiotoxicita izotopu ^{228}Ra (Vlček, 2003). Materiály ICRP boli prevzaté do bezpečnostných štandardov Medzinárodnej agentúry pre atómovú energiu (IAEA) a na Slovensku boli zohľadnené vo vyhláške Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky (MZ SR č.12/2001 Z.z.).

^{228}Ra patrí do skupiny najtoxickejších rádionuklidov a jeho najvyššia prípustná hodnota vo vyhláške MZ SR č.12/2001 v pitnej vode je o polovicu nižšia ako pre ^{226}Ra. Najvyššie prípustné hodnoty obsahu izotopov rádia v pitných vodách sú v tabuľke 1. V doporučení Svetovej zdravotníckej organizácie (WHO) pre kvalitu pitnej vody z roku 2004 je pre rádionuklid ^{228}Ra uvedená doporučená referenčná úroveň 0,1 Bq.l^{-1} [Guidelines WHO, 2004].

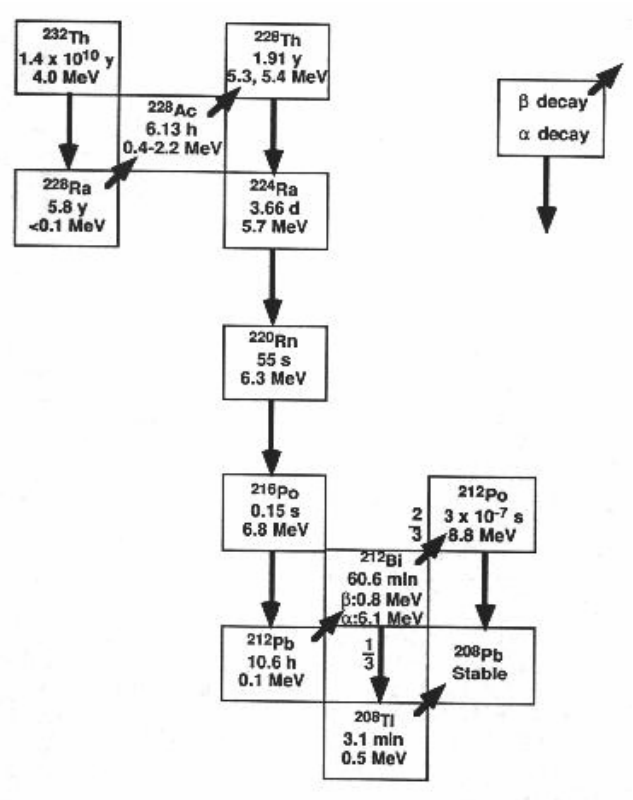
Tab. 1 Najvyššie prípustné hodnoty obsahu izotopov rádia v pitných vodách [MZ SR č.12/2001 Z.z.]

Tab. 1 The highest levels of activity of radium isotopes in drinking water [MZ SR č.12/2001 Z.z.]

Rádionuklid	Objemová aktivita v dojčenskej vode [Bq.l^{-1}]	Objemová aktivita v prírodnej minerálnej stolovej vode a ostatnej stolovej vode [Bq.l^{-1}]	Objemová aktivita v ostatnej balenej pitnej vode a vo vode dodávanej do verejných vodovodov [Bq.l^{-1}]
^{223}Ra	0,2	5,0	1,5
^{224}Ra	0,3	7,5	2,3
^{226}Ra	0,2	1,9	0,6
^{228}Ra	0,1	0,7	0,3

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

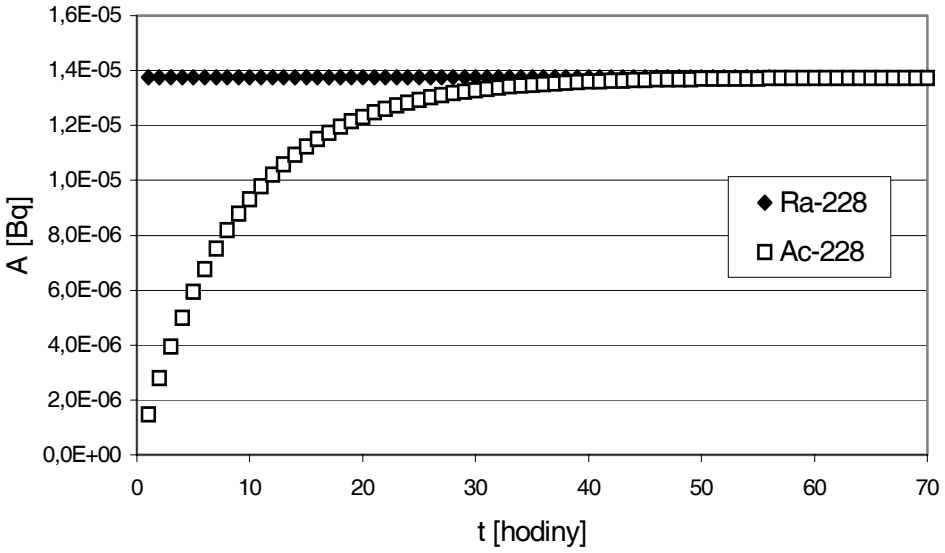
Veľkou výhodou gamaspektrometrickej analýzy je možnosť identifikovať súčasne niekoľko rádioizotopov emitujúcich gama žiarenie bez predchádzajúcej separácie zo vzorky. V súčasnosti je to jedna z najcitlivejších, najpresnejších a najpoužívanejších metód stanovovania rádioaktivity.



Obr. 1 Schéma tóriového premenového radu

Fig. 1 Thorium decay chain

Rádionuklid ^{228}Ra je členom tóriového premenového radu a prvým dcérskym produktom premeny ^{232}Th (Obr. 1). Samotné ^{228}Ra neemituje gama kvantum, ktoré by sa dalo použiť na stanovenie jeho aktivity pomocou gamaspektrometrie. Premieňa sa však beta premenou na ^{228}Ac, a keďže tento izotop emituje celý rad fotónov s rôznymi energiami, možno ho po ustálení rádioaktívnej rovnováhy využiť na nepriame meranie aktivity ^{228}Ra [Hanslík, 1992]. K ustáleniu rádioaktívnej rovnováhy v uzavretom systéme medzi materským ^{228}Ra a dcérskym ^{228}Ac dochádza približne za 60 hodín (Obr. 2). Problém však nastáva pri stanovení detekčnej účinnosti pre gama kvantá od ^{228}Ac, keďže v tomto prípade dochádza v detektore ku koincidenčným sumáciám emitovaných fotónov. Výpočet korekčných faktorov pre sumačný efekt je veľmi náročná úloha. Jednoduchším prístupom je použitie etalónu ^{232}Th respektíve ^{228}Ra na priame určenie potrebnej detekčnej účinnosti v píku úplnej absorpcie. Ja som stanovila detekčnú účinnosť pomocou štandardného roztoku $Th(NO_3)_4.5H_2O$ v Marinelliho nádobe.



Obr. 2 Ustaľovanie rádioaktívnej rovnováhy medzi ^{228}Ra a jeho dcérskym produktom premeny ^{228}Ac

Fig. 2 Reaching of radioactivity equlibrium between ^{228}Ra and its offspring ^{228}Ac

Vzhľadom na relatívne nízke koncentrácie rádionuklidov v prírodných matriciach, ktoré sú oblasťou záujmu, je nevyhnutné skoncentrovanie z veľkých objemov vzorky. Vzorky boli zakoncentrované z objemov 4,9 l až 6,0 l. skoncentrovanie som robila postupným odparovaním, pričom boli vzorky okyslené pridaním HNO_3, aby sa zabránilo zrážaniu solí z roztoku a zachytávaniu pevných látok na stenách nádoby.

Po skoncentrovaní na objem 450 ml sa vzorky preniesli do špeciálnych Marinelliho nádob a hermeticky sa uzatvorili. Po troch dňoch, kedy je už ustálená rádioaktívna rovnováha, sa vzorky zmerali na gamaspektrometri EG&G ORTEC GEM-30195, ktorý je uložený v tieniacom kryte. Doba merania bola približne 200 000 sekúnd. Rovnako bolo ohodnotené aj pozadie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Najväčším problémom pri riešení tejto úlohy sa ukázal etalón rádioaktivity ^{228}Ra, ktorý nie je bežne dostupný. Napokon sa podarilo získať štandard $Th(NO_3)_4.5H_2O$, z ktorého bol pripravený zásobný roztok. Tento som použila na stanovenie detekčnej účinnosti v píku úplnej absorpcie. Na stanovenie ^{228}Ra som využila dve najintenzívnejšie gama čiary dcérskeho produktu premeny ^{228}Ac: 911,1 keV a 968,9 keV. Pri opísaných podmienkach prípravy a merania vzoriek bol dosiahnutý detekčný limit 0,013 $Bq.l^{-1}$ až 0,011 $Bq.l^{-1}$, v závislosti od objemu vzorky pred zakoncentrovaním.

Objemovú aktivitu ^{228}Ra som stanovila v šiestich vybraných minerálnych a liečivých vodách, ktoré sú bežne dostupné v obchodnej sieti na Slovensku. Stanovené výsledky sú v tabuľke 2. Objemová aktivita ^{228}Ra sa pohybovala od (0,16 ± 0,11) $Bq.l^{-1}$ pre minerálnu vodu Santovka do (0,82 ± 0,28) $Bq.l^{-1}$ v liečivej vode Vincentka. Najvyššia prípustná hodnota obsahu ^{228}Ra (Tab. 1) bola prekročená len v prípade liečivej vody Vincentka.

Neistota stanovenia objemovej aktivity ^{228}Ra sa pohybovala od 34 % až do 135 %. V prípadoch, keď neistota prekračuje 100 %, bude potrebné zvýšiť dobu merania alebo použiť väčší objem vzorky na skoncentrovanie.

Tab. 2 Objemové aktivity ^{228}Ra v balených minerálnych vodách

Tab. 2 Volume activities of ^{228}Ra in bottled mineral waters

Minerálka	Objemová aktivita ^{228}Ra [Bq.l^{-1}]	Neistota stanovenia [%]
Radenska – perlivá	0,38 ± 0,22	58
Radenska – tichá	0,19 ± 0,22	116
Čerínska	0,25 ± 0,22	88
Salvator	0,17 ± 0,23	135
Vincentka	0,82 ± 0,28	34
Santovka	0,16 ± 0,11	69

ZÁVER

Keďže v krátkom období možno očakávať zvýšený záujem o stanovenie objemovej aktivity ^{228}Ra v pitných vodách, ktorý je v súčasnosti v iných európskych štátoch, pokúsila som sa v práci zhodnotiť gamaspektrometrickú metódu na stanovenie tohto rádionuklidu. Ako reálne vzorky som si zvolila minerálne vody, u ktorých sa predpokladali rôzne objemové aktivity ^{228}Ra, vzhľadom na zvýšené hodnoty mineralizácie. Najvyššia prípustná hodnota obsahu ^{228}Ra pre prírodné minerálne stolové vody (0,7 Bq.l^{-1}) bola prekročená len v prípade liečivej vody Vincentka.

Výhodou gamaspektrometrického stanovenia je, že nevyžaduje náročnú predúpravu vzoriek, iba skoncentrovávanie odparením, a dosahuje potrebnú presnosť. Nevýhodou je jednak vysoká cena detekčného systému, ako aj dlhá meracia doba a potreba veľkých objemov vzoriek.

Tejto metóde je potrebné venovať sa aj naďalej a optimalizovať podmienky stanovenia s cieľom zefektívniť stanovenie objemovej aktivity ^{228}Ra vo vode. V blízkej budúcnosti plánujem vyskúšať odparenie vzoriek až dosucha bez použitia kyseliny, čo sa ukazuje ako jednoduchší spôsob úpravy. Ďalším cieľom je premerať väčšie množstvo vzoriek so štandardnými prídavkami, prípadne otestovať ďalšie separačné postupy, ktoré by mohli znížiť potrebný objem analyzovanej vzorky.

Literatúra

Vlček, J. (2003): Význam sledovania a požiadavky na stanovenie objemovej aktivity Ra-228 v pitnej vode, konferencia Radiologické metódy v hydrosféře 2003, Seč-Ústupky

Vyhláška Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky č.12/2001 Z.z.

Guidelines for Drinking-water Quality, Third Edition, Volume 1 – Recommendations, World Health Organization, Geneva 2004, internet: http:/www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/

Hanslík, E., Mansfeld, A., Filip, J., Šimonek, P. (1992): Možnosti gamaspektrometrické analýzy při identifikaci zdrojů znečistění radioaktivními látkami, konferencia Hydrochémia ´92, Bratislava

Autor

Jana Merešová, Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. L. Svobodu 5, 812 49 Bratislava, e-mail: j.meresova@pobox.sk