



Zdravotně
sociální fakulta
Faculty of Health
and Social Studies

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zdravotně sociální fakulta
Ústav radiologie, toxikologie a ochrany obyvatelstva

Bakalářská práce

Rychlé stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů v polních podmínkách

Vypracoval: Adam Bosák

Vedoucí práce: Ing. Mgr. Marie Charvátová

České Budějovice 2016

Abstrakt

Vznik mimořádné radiační situace následkem radiologické události má významný dopad na jakoukoliv vojenskou operaci a vliv na rozhodování velitele. Pro přijetí včasného rozhodnutí o dalším vedení operace a přijetí účinných opatření radiační ochrany vojsk je proto nezbytné poskytnout potřebné údaje o vzniklé radiační situaci. Prvotní informace o složení uvolněných radionuklidů a stupni radioaktivní kontaminace vzorků životního prostředí, zejména v okamžité a včasné fázi monitorování radiační situace, poskytují polní laboratoře. Jejich úkoly v oblasti analýzy alfa radionuklidů souvisí se zjišťováním sumárních alfa/beta aktivit u vzorků vzduchu, stěru a vody.

Bakalářská práce se zabývá rychlým stanovením sumární aktivity alfa radionuklidů v polních podmínkách. Zaměřuje se zejména na zvýšení schopností a efektivity prováděných měření za použití separační radiochemické metody při přípravě vzorku. Cílem práce bylo vytvoření metodiky stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů pomocí kapalinové scintilace.

Úvodní část práce byla věnována současnému stavu v systému monitorování radiační situace, popisuje možnosti polních a stacionárních laboratoří, zejména ve vztahu k analýze alfa radionuklidů, a seznamuje se sumární aktivitou a jejím stanovením. Následně charakterizuje základní fyzikální zákonitosti přeměny a záření alfa a zabývá se současnými možnostmi detekce. Jsou zmíněny zejména principy a použití detektorů vhodných pro detekci alfa záření a měření alfa aktivit, tj. detektorům s plynovou náplní, polovodičovým a scintilačním detektorům. Teoretická část je zakončena podrobnějším popisem metody kapalinové scintilace a extrakční chromatografie, které jsou využity ve výzkumné práci.

Ve druhé části bakalářské práce byla experimentálně ověřována možnost využití extrakčního sorbentu Actinide Resin firmy Eichrom pro rychlou prekoncentraci alfa radionuklidů ze vzorku vody a přímé měření metodou kapalinové scintilace. Sorbent vykazuje vysokou afinitu k aktinoidům a je velice efektivní při dlouhých extrakčních a měřících dobách. Na základě toho byla zkoumána extrakční kinetika při použití krátkých časů ve třech sledovaných objemových aktivitách - 1 000 Bq/l, 100 Bq/l

a 20 Bq/l. Výsledky byly porovnávány s rychlými metodami měření vzorku bez úpravy pomocí pevnolátkového a kapalinového scintilačního detektoru. Následně byly sledovány faktory, které by mohly ovlivňovat extrakci alfa radionuklidů do sorbentu Actinide Resin. Prvním faktorem byl vliv pH stanovovaného roztoku, druhým faktorem pak přítomnost beta radionuklidu.

Měření byla provedena za pomoci pevnolátkového scintilačního detektoru HandECount a LSC analyzátoru TriathlerTM s 20 ml HDPE scintilačními lahvíčkami. Jako scintilační koktejl byl použit AquaLight. Pro výzkum byly vybrány dva vojensky významné alfa radionuklidy, ²⁴¹Am a ²³⁸Pu, a beta radionuklid ⁹⁰Sr.

Z výsledků vyplývá, že již po 30 minutové době extrakce jak v případě ²⁴¹Am, tak i ²³⁸Pu, docházelo k více jak 90 % výtěžnosti u všech sledovaných objemových alfa aktivit. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nižších aktivit (100 a 20 Bq/l), kdy po 30 minutové době extrakce bylo dosahováno výtěžnosti 94 - 95 % u ²⁴¹Am a 95 - 96 % pro ²³⁸Pu. V souvislosti se sledováním vlivu pH stanovovaného roztoku bylo zjištěno, že velmi kyselé pH zásadním způsobem narušuje extrakční vlastnosti sorbentu Actinide Resin. Při extrakci radionuklidů v tomto prostředí byla účinnost snížena až o 20 %. Byl rovněž pozorován vliv přítomnosti beta radionuklidu. ⁹⁰Sr také vykazuje afinitu k použitému sorbentu. Po 60 minutové době extrakce bylo pomocí sorbentu vyextrahováno přibližně 36 % uvedeného beta radionuklidu.

V návaznosti na dosažené výsledky lze konstatovat, že kapalinová scintilace ve spojení s přípravou vzorků pomocí extrakčních sorbentů je vhodnou metodou pro stanovení sumární aktivity v polních podmínkách. Vytvořená metodika pro rychlé stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů je součástí přílohy bakalářské práce.

Klíčová slova: sumární alfa aktivita; polní laboratoř; extrakční chromatografie; kapalinová scintilace; alfa radionuklidy; Actinide Resin

Abstract

The emergence of a radiological emergency as a result of radiological incident has a significant impact on a military operation and also on making commanders' decision. Details about the radiological situation are necessary for making timely informed decisions concerning the operating posture and for radiation exposure management. The initial information about identifying what radioactive materials are presented and the level of radioactive contamination of the environment, especially during the immediate and urgent phases of monitoring of radiation situation, are provided by field deployed laboratories. Their tasks in analysis of alpha particle emitters are related to gross alpha/beta activity determination of air filters, swipes and water samples.

The bachelor thesis deals with rapid determination of gross alpha activity in field conditions. The thesis is focused mainly on increasing the capability and efficiency of measurements using the radiochemical separation method for sample preparation. The aim of this bachelor thesis is formation of an analytical method for rapid determination of gross alpha activity using liquid scintillation counting.

The first part is focused on the current state of monitoring in a radiological emergency, then describes the capabilities of field deployed and stationary laboratories, especially in relation to alpha activity measurements, and introduces the gross activity and its determination. Subsequently it characterizes fundamentals of alpha decay and radiation and deals with current possibilities of detection. The principles and applications of detectors suitable for the alpha measurement and counting, i.e. Gas-Filled detectors, Semiconductor detectors and Scintillation detectors, are also mentioned. The last part of the theoretical part describes in details liquid scintillation counting and extraction chromatography, which are used in research.

In the empirical part of the bachelor thesis the possibility of using Eichrom's Actinide Resin for rapid preconcentration of alpha particle emitters out of aqueous samples was investigated and then counted directly by liquid scintillation. The resin shows a strong affinity for actinides, and is very effective in accordance with long extracting and counting times. Based on that, kinetics of extraction was investigated by using relatively

short extracting and counting times in three observed levels of gross alpha activity in water - 1 000 Bq/L, 100 Bq/L and 20 Bq/L. The results were compared with the rapid methods of measurements using the sample without modification by using the solid-state and liquid scintillation detector. Then factors possibly affecting the extraction of alpha radionuclides into the Actinide Resin were monitored. The first factor was the influence of pH of the appointed solution and the presence of beta radionuclide as the second factor.

The measurements were realized by using Solid-state Scintillation Counter HandECount and Liquid Scintillation Counter TriathlerTM with 20 ml HDPE scintillation vials. AquaLight was used as LSC cocktail. ²⁴¹Am, ²³⁸Pu and ⁹⁰Sr were selected as radionuclides for their military significance.

The results showed that even after 30 minutes' extraction time, as in the case of ²⁴¹Am and ²³⁸Pu, recovery was more than 90% in all observed levels of gross alpha activity in water. The best results were achieved at lower activities (100 and 20 Bq/L), when after 30 minutes' extraction time recovery was 94 - 95 % for ²⁴¹Am and 95 - 96 % for ²³⁸Pu. In the context of the pH effect of solution, it was found that a very acidic pH substantially disrupts extraction properties of the Actinide Resin. During the extraction of radionuclides in the high acidic environment, the efficacy was reduced up to 20 %. The effect of the presence of beta particle emitter was also observed. The resin showed affinity for ⁹⁰Sr. After 60 minutes' extraction time approximately 36 % of ⁹⁰Sr was extracted.

Based on the results it can be stated that the liquid scintillation counting combined with sample preparation by resin is a suitable method for rapid determination of gross alpha activity in field conditions. Analytical method for the rapid determination of gross alpha activity is included in Annex of the thesis.

Keywords: Gross alpha activity; deployed laboratory; extraction chromatography; liquid scintillation counting; alpha particle emitters; Actinide Resin

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 3. 5. 2016

Adam Bosák

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval Ing. Mgr. Marii Charvátové, vedoucí mé bakalářské práce, za její cenné rady, věcné připomínky, schovívavost a přístup nejen v průběhu zpracování bakalářské práce, ale v rámci celého studia.

Velké poděkování rovněž patří kpt. Ing. Jiřímu Jandovi, Ph.D. z Oddělení chemické a radiační ochrany Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení za poskytnutí odborných konzultací, cenných informací a nápadů, zejména v průběhu výzkumné části.

Obsah

Úvod.....	11
1 Teoretická část	13
1.1 Současný stav v systému monitorování radiační situace.....	13
1.1.1 Možnosti polních a stacionárních laboratoří.....	14
1.1.2 Sumární aktivita a její stanovení	15
1.1.3 Vojensky významné radionuklidy	15
1.2 Vybrané veličiny charakterizující zdroj záření.....	16
1.3 Fyzikální zákonitosti přeměny a záření alfa	16
1.3.1 Přeměna alfa	17
1.3.2 Interakce alfa záření s hmotou.....	18
1.4 Možnosti detekce záření alfa	19
1.4.1 Ionizační detektory s plynovou náplní.....	20
1.4.2 Polovodičové detektory	25
1.4.3 Scintilační detektory	27
1.5 Metoda kapalinové scintilace.....	29
1.5.1 Zhášení.....	30
1.5.2 Příprava zájmových vzorků pro LSC	31
1.6 Extrakční chromatografie	32
2 Výzkumná otázka a metodika výzkumu	33
2.1 Výzkumná otázka.....	33
2.2 Metodika výzkumu.....	33
2.2.1 Použitá instrumentace	34
2.2.2 Chemikálie	35
2.2.3 Použité radionuklidy	35
2.2.4 Pracovní postupy	35
2.2.5 Nastavení hodnoty alfa/beta diskriminace u přístroje Triathler™	38

3 Výsledky a diskuze	39
3.1 Stanovení minimálních detekovatelných aktivit	39
3.2 Zjišťování relativních účinností měření	40
3.2.1 Sledovaná objemová alfa aktivita 1 000 Bq/l.....	40
3.2.2 Sledovaná objemová alfa aktivita 100 Bq/l	44
3.2.3 Sledovaná objemová alfa aktivita 20 Bq/l	47
3.3 Vliv pH stanovovaného roztoku	50
3.4 Vliv přítomnosti beta radionuklidu	52
3.5 Další experimenty	55
4 Závěr	57
5 Seznam informačních zdrojů	59
6 Seznam obrázků a tabulek	64
7 Seznam příloh	66

Seznam použitých zkratek

AEP	Allied Engineering Publication
AČR	Armáda České republiky
ARMS	Armádní radiační monitorovací síť
PPCHL AL-2/r	Polní převozní chemická laboratoř AL-2/radiometrická
CBRN	Chemický, biologický, radiologický, jaderný
DJD	Diffused Junction Detector
EC	Extraction Chromatography
GAA	Gross Alpha-particle Activity
HEDPA	1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid
HPGe	High-Purity Germanium
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICRP	International Commission on Radiological Protection
LET	Linear Energy Transfer
LSC	Liquid Scintillation Counting
MDA	Minimum Detectable Activity
NATO	North Atlantic Treaty Organization
NRF	NATO Response Force
PERALS	Photon-Electron Rejecting Alpha Liquid Scintillation
PDA	Personal Digital Assistant
PHOSWICH	Phosphor Sandwich
PIPSi	Passivated Ion-implanted Planar Si Detector
PLI	Pulse Length Index
RDD	Radiological Dispersal Device
SBD	Surface Barrier Detector
SIRA	Sampling and Identification of Radiological Agents
ÚOPZHN	Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení
VJTF	Very High Readiness Joint Task Force
WHO	World Health Organization

Úvod

Radiační ohrožení vojsk je ve vojenské praxi spojováno s jadernými nebo radiologickými událostmi, které jsou všeobecně označovány jako CBRN události. Zatímco jaderné události vyplývají z použití jaderných zbraní, pravděpodobnější radiologické události zahrnují jakýkoliv únik radioaktivních látek jako důsledek použití radiologických zbraní a zařízení (RDD) nebo neúmyslného, ale i záměrného, poškození infrastruktury, ve kterém se nachází radioaktivní materiál. Může se jednat o havárii jaderného energetického zařízení, popřípadě nehodu při přepravě radioaktivních látek. Jako zdroj pro získání radioaktivního materiálu může sloužit zařízení ke skladování radioaktivního odpadu, výrobní zařízení produkující radioaktivní materiál a sklady tohoto materiálu nebo zdravotnická, průmyslová, vzdělávací a jiná výzkumná zařízení.

Rozptýlení radioaktivních látek a následný vznik kontaminovaných prostorů mohou mít významný dopad na jakoukoli vojenskou operaci a vliv na rozhodování velitele. Aby velitelé všech stupňů mohli reálně zhodnotit důsledky CBRN událostí a učinit správná rozhodnutí, potřebují včasné, přesné a vyhodnocené informace o těchto událostech. Shromažďování, vyhodnocování a výměna informací je u Armády České republiky (AČR) zabezpečeno v souladu se standardizačními dohodami Severoatlantické aliance Systémem monitorování radiační, chemické a biologické situace AČR.

Bakalářská práce se zabývá oblastí polní radiometrické analýzy, která je významnou součástí systému monitorování zejména při vzniku radiační události a přispívá k přesnějšímu odhadu vzniklé radiační situace a možného radiačního ohrožení vojsk a obyvatelstva. Polní radiometrická analýza je v současnosti zabezpečována radiometrickou částí Polní převozní chemické laboratoře AL-2 (PPCHL AL-2/r). Ta je pro stanovení a identifikaci většiny vojensky významných radionuklidů vybavena polovodičovou gamaspektrometrií s HPGe detektorem. Tato technika ovšem není příliš vhodná pro detekci nebo identifikaci alfa radionuklidů, kterým je v posledních letech přikládána stále větší pozornost. Ve výbavě se nachází detekční přístroj pro stanovení sumární alfa a beta aktivity, jež je osazen pevnolátkovým scintilačním detektorem. Současný systém stanovení je však značně neefektivní, vzhledem k časově náročné přípravě vzorků a nízké detekční účinnosti.

V souvislosti s možným dovybavením polní laboratoře AL-2/r, a zejména pak se zaváděním nové polní laboratoře AL-3, byly hledány nové metody a postupy, které by zefektivnily stanovení sumární alfa aktivity, a to jak z hlediska času potřebného pro přípravu vzorků a analýzu, tak v případě univerzálnosti metod. Oba tyto parametry splňuje metoda kapalinové scintilace, která je zatím uplatňována pouze ve stacionární laboratoři Ústavu ochrany proti zbraním hromadného ničení (ÚOPZHN) a jejíž možnosti použití v polních podmínkách jsou v posledních letech ověřovány.

Metoda kapalinové scintilace je velice efektivní pro kapalné a lehce upravitelné vzorky, které jsou vkládány přímo do scintilační kapaliny. Tím je značně zjednodušena příprava, vzorek může být rychle proměřen pro orientační stanovení sumární aktivity a informace jsou ve velmi krátkém čase předány kompetentním orgánům. Avšak se zkracováním doby měření stoupá minimální detekovatelná aktivita a z toho důvodu může měření nízkých aktivit vykazovat značnou chybu. Tuto skutečnost lze ovlivnit některými separačními metodami, které jsou využívány zpravidla v oblasti spektrometrie alfa radionuklidů, kdy dochází k prekoncentraci nebo separaci radionuklidů. Pro efektivní přípravu vzorků se jeví využití komerčně dostupných extrakčních sorbentů využívaných v separačních metodách, jejichž podstatou je iontová výměna nebo extrakční chromatografie a touto problematikou se zabývá výzkumná část práce.

Cílem bakalářské práce je vytvořit metodiku stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů pomocí kapalinové scintilace.

Teoretická část bakalářské práce se věnuje současnému stavu v systému monitorování radiační situace, zejména ve vztahu k analýze alfa radionuklidů, stručně charakterizuje fyzikální zákonitosti přeměny a záření alfa a pojednává o současných možnostech její detekce. Výzkumná část práce ověřuje navrženou metodiku pro rychlé stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů a na základě výsledků a diskuze se snaží nalézt odpověď na výzkumnou otázku.

Pokud není stanoveno jinak, je v bakalářské práci použita vojenská terminologie v souladu s Výkladovým slovníkem pojmů a definic NATO - AAP-6, edice 2013.

1 Teoretická část

Po vzniku radiologické události je nutné zabezpečit nezbytné informace pro potřeby včasného rozhodnutí o dalším vedení operace a přijetí účinných opatření radiální ochrany vojsk a obyvatelstva. Průběh události a její monitorování se dělí podle časového průběhu na tři fáze, okamžitou, včasnou a pozdní. V každé z nich probíhá specifická činnost ve vztahu k jednotlivým druhům radiologických událostí a jsou vymezeny určitým, ne však pevně daným, časovým úsekem (NATO, 2010).

U některých druhů událostí je určitý předpoklad, že mohou být, mimo jiné, doprovázeny uvolněním alfa radionuklidů ze skupiny aktinoidů, zejména pak transurany. Pro tyto události jsou v alianční publikaci *AEP-66: Handbook for Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents* (NATO, 2015) vyjmenovány činnosti z hlediska odběru zájmových vzorků, jejich analýzy a identifikace charakteristických radionuklidů.

1.1 Současný stav v systému monitorování radiální situace

Monitorování radiální situace v okamžité fázi je směřováno zejména k minimalizaci bezprostředního zdravotního ohrožení vojsk v prvních minutách až několika hodinách po vzniku události. Především s využitím přenosných dozimetrických přístrojů se zjišťuje charakter a rozsah vzniklé události a stanovují se hranice kontaminovaných prostor. Cílem včasné fáze, která navazuje na okamžitou fázi a trvá zpravidla několik hodin až dnů, je zejména stanovit druh uniklých radionuklidů, určit směr a rozsah šíření kontaminovaného oblaku a stanovit rozsah kontaminace terénu a objektů. Po splnění úkolů včasné fáze monitorování nastává pozdní fáze, která může trvat několik dnů až měsíců. V průběhu této fáze je nutné zahájit podrobné monitorování rozsahu a úrovně vzniklé radioaktivní kontaminace s cílem omezit nebo zamezit vnější ozařování vojsk a minimalizovat možný příjem radionuklidů jejich inhalací nebo ingescí, například z potravin nebo vody (NATO, 2015).

Analýza vzorků radioaktivních látek a identifikace radionuklidů se až na výjimky provádí v polních nebo stacionárních laboratořích (NATO, 2010).

1.1.1 Možnosti polních a stacionárních laboratoří

Polní laboratoře, které se zpravidla rozmísťují poblíž místa vzniku události, nebo se událost stala v jejich operačním prostoru působení, jsou vhodné pro rychlou analýzu vzorků, které nevyžadují zvláštní přípravu, úpravu nebo speciální radiochemické metody a instrumentaci. Jejich využití je proto stěžejní zejména v průběhu okamžité a včasné fáze monitorování. Prováděním některých analýz také redukuje počet vzorků odesílaných do stacionárních laboratoří. Velmi často jsou určovány jako místa soustředění vzorků, které odpovídají za příjem a shromažďování odebraných vzorků, kontrolu způsobu odběru a za odeslání těchto vzorků určeným laboratořím.

Stacionární laboratoře jsou na druhé straně schopny používat citlivější analytické metody, a proto poskytují přesnější a důvěryhodnější výsledky. To klade velký důraz na samotnou přípravu vzorků pro jednotlivé metody měření, kde je již mnohdy vyžadováno provedení chemické separace radionuklidů nebo náročných radiochemických úprav. Tyto metody jsou zpravidla nad rámec schopností polních laboratoří (NATO, 2015).

Úkoly polní laboratoře systému monitorování plní polní laboratoř AL-2/r, která je dislokována u 31. pluku radiační, chemické a biologické ochrany v posádce Liberec. Kromě použití ve vojenských operacích, například pro podporu sil rychlé reakce NATO (NRF), sil velmi rychlé reakce (VJTF) nebo národních úkolových uskupení, je vyčleňována i pro potřeby nevojenských operací. Laboratoř je zařazena mezi pohotovostní složky Armádní radiační monitorovací sítě (ARMS), která je součástí Celostátní radiační monitorovací sítě (AČR, 2015). Její schopnosti jsou v souladu s alianční publikací (NATO, 2015) a standardizační dohodou (NATO, 2005).

Pro oblast analýzy alfa radionuklidů je AL-2/r je vybavena přístrojem Hand_ECount první generace (Thermo, USA), který je určen k měření sumární aktivity ve vzorcích vzniklých úpravou pevných a kapalných látek, jakož i vzorků úpravu nevyžadujících, např. stěrů a filtrů pro vzorky vzdušného aerosolu, a dále pak přístrojem MicroCont II (RADOS, Finsko) pro měření povrchové alfa kontaminace (Čuda et al., 2004).

Stacionární laboratoř systému monitorování je zabezpečena ÚOPZHN ve Vyškově, který je v organizační působnosti Univerzity obrany. Laboratoř plní úkoly centrální laboratoře ARMS a radiometrické laboratoře SIRA v rámci NATO (AČR, 2015).

1.1.2 Sumární aktivita a její stanovení

Sumární alfa aktivita (*Gross alpha activity, GAA*), v české terminologii nazývaná celkovou aktivitou alfa, poskytuje informaci o celkové úrovni alfa radionuklidů přítomných ve vzorku (MARLAP, 2004). Zjištění sumární aktivity si nedává za cíl rozlišit, jaká část aktivity připadá na jaký radionuklid (Arndt, 2010).

V případě monitorování radiační situace by měly být polní laboratoře schopny provádět stanovení sumární alfa (ale i beta) aktivity u vzorku vzduchu (v podobě vzduchového filtru), vzorku stěru z kontaminovaného povrchu a vzorku vody, zejména ve vztahu k vojensky významným alfa radionuklidům (NATO, 2015).

Současné vybavení Al-2/r umožňuje provádět měření všech tří typů zájmových vzorků. Pokud je odběr vzduchu a stěru proveden podle platných metodik pro odběr vzorků radioaktivních látek, je možné vzorky měřit přímo v zavedené instrumentaci. V ostatních případech jsou upraveny podle metodik, například metodou eluce do elučního roztoku nebo žiháním (RADAL, 2009). Vzorky vody jsou nejčastěji upravovány metodou odparku, která je využívána v technických normách (ČSN 757611, ISO 9696:2007, EPA 900.0), a měřeny pevnolátkovým scintilačním detektorem. Hlavním omezením této metody je doba potřebná k odpaření vzorku vody, příprava homogenní plochy, samoabsorpce vzorku a detekční účinnosti detektorů (Happel et al., 2004).

V souvislosti s výzkumem rychlých metod pro stanovení sumární alfa aktivity za použití zavedené instrumentace a jednoduchých úkonů byla zavedena metodika pro operativní stanovení sumární alfa aktivity pomocí odparku malého množství vzorku (RADAL, 2009). Tato metodika bude ve výzkumné části použita pro porovnání.

1.1.3 Vojensky významné radionuklidy

Jako vojensky významné alfa radionuklidy jsou publikací AEP-66 (NATO, 2015) stanoveny především izotopy uranu, plutonia, americia a curia. Výběr je nejčastěji ovlivněn četností výskytu, použitím a možného zneužitím jednotlivých radionuklidů či jejich směsí. Alfa radionuklidům je věnována velká pozornost i v závislosti na jejich radiotoxicitě, neboť jsou z velké části zařazeny do skupiny s obzvláště vysokou toxicitou. Přehled vojensky významných alfa radionuklidů je v Příloze A.

1.2 Vybrané veličiny charakterizující zdroj záření

Základní veličinou, se kterou je v rámci práce operováno, je aktivita. Tato veličina se používá pro charakterizaci množství radionuklidu ve specifickém energetickém stavu v daném čase. Publikace ICRP 103 (2007, str. 18) ji definuje jako „očekávanou hodnotu počtu jaderných přeměn uskutečňujících se v daném množství látky za jednotku času“. Pro matematické vyjádření se použije vztah (1):

$$A = -\frac{dN}{dt}, \quad (1)$$

vyjadřující podíl středního počtu jaderných přeměn N za časový interval t (Turner, 2007). Jednotkou aktivity je reciproká sekunda [s^{-1}] se zvláštním názvem becquerel [Bq]. Aktivita není konstantní veličinou, ale klesá s časem podle vztahu (2):

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (2)$$

kde A_t je aktivita v čase t , A_0 aktivitou v čase 0, t časový interval a λ přeměnová konstanta (Turner, 2007). Grafem vztahu je exponenciální křivka.

Radionuklidy jsou často součástí pevných látek, případně jsou adsorbovány na ně, nebo látek kapalných či plyných a jsou doprovázeny stabilními izotopy stejného prvku. Jejich množství jsou pak definována následujícími veličinami:

- a. **hmotnostní aktivitou** [$Bq \cdot kg^{-1}$] - aktivita radionuklidu ve vzorku dělená celkovou hmotností vzorku;
- b. **objemovou aktivitou** [$Bq \cdot m^{-3}$] - aktivita radionuklidu v objemu vzorku dělená objemem vzorku;
- c. **plošnou aktivitou** [$Bq \cdot m^{-2}$] - aktivita radionuklidu na povrchu plochy dělená touto plochou (ICRP 103, 2007).

1.3 Fyzikální zákonitosti přeměny a záření alfa

Atomová jádra považujeme za stabilní jen při určitém poměru počtu protonů a neutronů. V přírodě se ovšem vyskytují i atomy s nestabilními jádry, které se pomocí samovolné jaderné přeměny nebo změnou energetického stavu jádra snaží přesunout na stabilnější, energeticky výhodnější konfigurace. Transformace je doprovázena emisí jednoho nebo více druhů záření, pomocí které se jádro zbavuje přebytečné energie.

Samotný proces mění chemickou podstatu látky a je nezávislý na vnějších podmínkách. Popsaný jev se označuje jako radioaktivita (L'Annunziata, 2007).

Emitující záření označujeme jako ionizující, neboť je schopno přímo nebo nepřímo ionizovat nebo excitovat atomy v prostředí, a je tvořeno částicemi nebo elektromagnetickým vlněním. Pro jaderné přeměny jsou charakteristické zejména záření alfa, beta anebo gama. V rámci práce je pojednáváno pouze o problematice záření alfa.

1.3.1 Přeměna alfa

Přeměna je typická pro těžká jádra, jejichž velikost ovlivňuje schopnost silné interakce udržet celé jádro ve stabilním stavu. Kónya a Nagy (2012) uvádí, že k ní může docházet již u prvků s nukleonovým číslem větším jak 150, běžně tuto přeměnu však vykazují jádra od nukleonového čísla 210. Až na výjimky (např. Sm, Nd) všechny přírodní radioizotopy podléhající přeměně alfa mají protonové číslo $Z \geq 83$ (Turner, 2007).

Pro přeměnu alfa je charakteristické vyzařování α částice, která obsahuje dva protony a neutrony. Částice je strukturně ekvivalentní k jádru atomu hélia (L'Annunziata, 2007). Transformačně vzniklé dceřiné jádro bude mít nukleonové číslo zmenšené o čtyři a protonové o dvě jednotky. Tím se v periodické tabulce prvků posune o dvě místa doleva. Rozdíl energií mezi mateřským a dceřiným jádrem je odnášen právě α částicí.

Přeměna probíhá do základního nebo excitovaného stavu. Doprovodným jevem tedy může být záření gama vznikající při deexcitaci excitovaného jádra (Magill, Galy, 2005). Příkladem je přeměna ^{238}U na ^{234}Th , která probíhá do základního stavu (79 %) a excitovaných stavů s energií 49,5 keV (20,9 %) a 162,5 keV (0,078 %). Při deexcitaci ^{234}Th jsou emitovány fotony gama záření o energii 49,5 a 113 keV (Hála, 2013).

Energetické spektrum záření je čárové, někdy také nazýváno diskrétní. To znamená, že nuklid podléhající přeměně je charakterizován definovanými energiemi α částic, které emituje. Tyto energie se pohybují v rozmezí od 3 do 9 MeV (Kónya, Nagy, 2012). Knoll (2010) udává pro většinu α částic energii přibližně od 4 do 6 MeV. Emitovaná α částice musí mít dostatečnou energii k překonání potenciálové bariéry vazebné energie jádra, která je přibližně 25 MeV (Magill, Galy, 2005). Z pohledu klasické fyziky je kinetická energie částice příliš nízká, než aby mohla proniknout potenciálovou bariérou.

Nicméně Kónya a Nagy (2012) vysvětlují, že částice překonávají bariéru pomocí takzvaného kvantového tunelování, který je řešen ve vztahu k vlnově-korpuskulárnímu dualismu v rámci kvantové fyziky.

V souvislosti s energií je vhodné také zmínit její nepřímo úměrnou závislost k poločas rozpadu. Obecně platí, že radionuklidy emitující α částice s nízkou energií mají dlouhý poločas přeměny, zatímco při emisi částice s vysokou energií jsou poločasy krátké (L'Annunziata, 2012a). Tuto závislost experimentálně zkoumali a matematicky formulovali Hans Geiger a John M. Nuttall v roce 1911. Korelací měření poločasu rozpadu a intervalu dosahu α částic různých radionuklidů stanovili vztah, který je známý jako Geiger-Nuttallův zákon (Fényes, 2011). Jeho matematický vyjádřením je (3):

$$\log \lambda = a \log R_\alpha + b, \quad (3)$$

kde λ je přeměnová konstanta daného radionuklidu, R_α je dosah α částice ve vzduchu, „ a “ a „ b “ jsou empirické konstanty (Das, Ferbel, 2003). Jako příklad lze uvést srovnání dvou radioizotopů polonia, kdy ^{209}Po emitující α částici o energii 4,88 MeV má poločas rozpadu 102 let a ^{212}Po emitující α částici o energii 8,78 MeV má poločas rozpadu pouze 0,299 μs (Vajda et al., 2012). Vzhledem k tomu, že dosah částice je úměrný její rychlosti, v obecné rovině platí i inverzní závislost poločasu rozpadu a rychlosti částice.

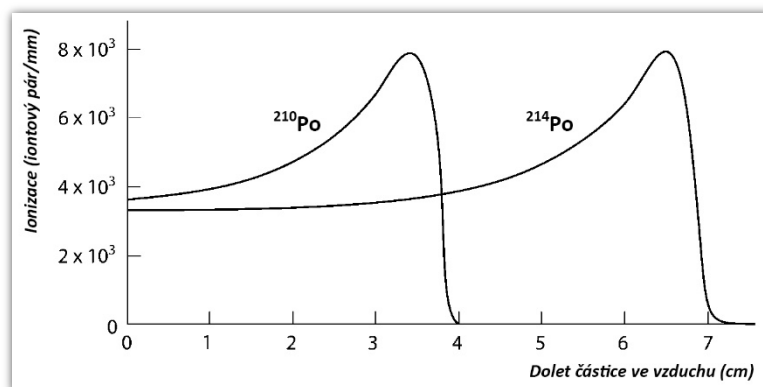
1.3.2 Interakce alfa záření s hmotou

Díky velké hmotnosti, a zejména velkému náboji dvou protonů, je pro dráhu letu α částice charakteristická vysoká specifická (lineární) ionizace, při které dochází vytvářením velkého počtu iontových párů k rychlé ztrátě energie a následnému zabrzdění (Martin, 2013). Během průchodu prostředím interaguje primárně prostřednictvím coulombovských sil mezi svým kladným nábojem a záporným nábojem elektronu v elektronovém obalu (Knoll, 2010). Svými silnými ionizačními účinky je schopna vytvářet tisíce iontových párů. Při znalosti energie částice a množství energie, potřebné k vytvoření iontového páru, lze tento přibližný počet kalkulovat. Například částice o energii 5 MeV vytvoří ve vzduchu až $1,4 \cdot 10^5$ iontových párů (L'Annunziata, 2007).

Energie potřebná k vytvoření iontového páru je charakteristická vždy pro konkrétní prostředí; ve vzduchu se jedná přibližně o 35 eV, u argonu 25 eV a polovodičový materiál vyžaduje pouze 2 - 3 eV na vznik iontového páru (Choppin et al., 2013). Zde nalezneme souvislost s problematikou detekce záření a používanými materiály pro detektory.

Díky svým značným energetickým ztrátám je dolet α částice velmi krátký. Řádově se jedná ve vzduchu o centimetry, v materiálech desítky mikrometru. Například částice o energii 5,5 MeV dosahuje ve vzduchu doletu okolo 4 cm, v papíru 34 μm , mylaru 36 μm , hliníku 24 μm a ve zlatu pouze 7,5 μm (L'Annunziata, 2012a).

Graf specifické ionizace (Obrázek 1), jinak také Braggova křivka, zobrazuje, že největší ionizační účinky α částice jsou na konci jejího doletu, v tzv. Braggově maximu.



Obrázek 1 Braggova křivka ionizace ^{210}Po a ^{214}Po v závislosti na doletu ve vzduchu
Zdroj: upraveno podle Martina (2013)

1.4 Možnosti detekce záření alfa

Jakékoliv ionizující záření nelze měřit přímo. Detekce se provádí nepřímo za použití materiálů citlivých vůči záření. Při interakci záření s tímto materiálem, který tvoří citlivý objem detektoru, dochází ke generování určitého signálu, kterým mohou být impulsy, proud, světelné záření apod. Detekce tedy ve svém principu závisí na konkrétních interakcích daného druhu záření s citlivým objemem detektoru (Choppin et al., 2013).

Detektory lze rozdělit podle různých hledisek. Pro účely této práce je postačující rozdělení detektorů na základě toho, zda je používán pro provádění spektrometrického nebo, z pohledu práce postačujícího, nespektrometrického měření.

U nespektrometrického detektoru je signál vytvořen pouze počítáním interakcí částic nebo kvant záření v citlivém objemu detektoru. Takový detektor se označuje jako čítač (*counter*) a udává pouze intenzitu záření, tedy například impulsy, ze kterých může být stanovena aktivita. Pro pojem čítač je v české terminologii používán pojem detektor. Za předpokladu, že je měřena nejen intenzita, ale i energie dopadajícího záření, lze detektor nazvat jako spektrometr (*spectrometer*). Ty jsou určeny pro spektrometrii, na jejímž základě je generováno energetické spektrum znázorňující závislost intenzity záření na energii (Silva, 2015). Spektrometrie je využívána pro identifikaci zdroje záření.

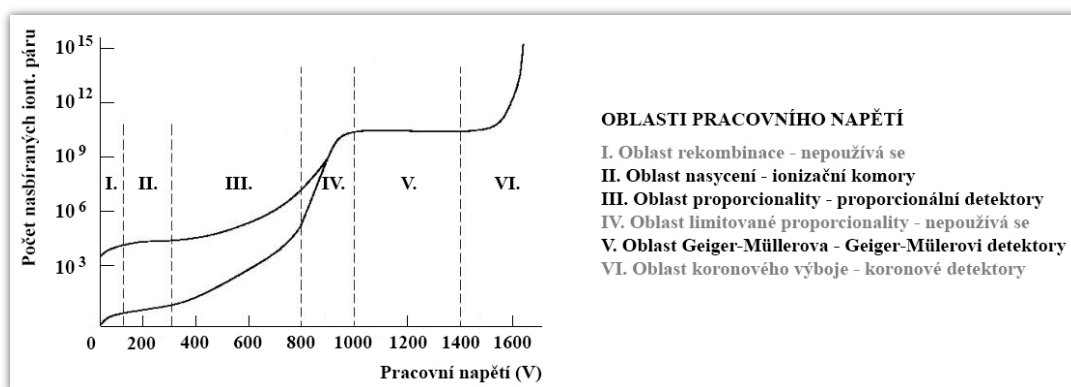
Při popisu interakcí α částic byly zmíněny některé vlastnosti, které negativně ovlivňují samotnou detekci záření alfa. Detektor proto musí být upraven tak, aby bylo zajištěno dosažení citlivého objemu bez signifikantních ztrát. To znamená snížení nebo odstranění absorpce (samoabsorpce) ve zdroji, žádné absorpční vrstvy mezi zdrojem a detektorem a minimální v okně detektoru. Některé faktory lze snížit aplikací velmi tenkých okének detektoru nebo zajištěním přímého kontaktu mezi zdrojem a citlivým objemem detektoru, např. umístěním zdroje záření přímo do tzv. bezokénkového detektoru (Knoll, 2010; Vajda et al., 2012).

V současnosti je pro měření záření alfa k dispozici velké množství detekčních přístrojů a metod, které jsou zpravidla uzpůsobeny konkrétnímu typu měření. Přístroje využívají většinu používaných detektorů záření (Janda, 2012). Následující podkapitoly pojednávají o principu a využití nejrozšířenějších druhů detektorů, tj. detektorů s plynovou náplní, polovodičových a scintilačních detektorů, v souvislosti s měřením záření alfa.

1.4.1 Ionizační detektory s plynovou náplní

Detektory s plynovou náplní (*Gas-Filled Detectors, Gas Ionization Detectors*) se řadí mezi nejstarší a nejpoužívanější detektory záření. Jejich princip je založen na interakčních vlastnostech ionizujícího záření při průchodu plynem mezi dvěma elektrodami (Vajda et al., 2012). Následkem vniknutí záření do prostoru plynu, který je za normálních podmínek nevodivý, dochází k ionizacím molekul plynu, následně tvorbě iontových párů a s pomocí napětí na elektrodách, které v citlivém objemu detektoru vytváří elektrické pole, jejich shromažďování na příslušné elektrodě (Saha, 2006).

Rozlišují se tři základní typy: ionizační komora, proporcionální detektor a Geiger-Müllerův detektor. Od sebe se vzájemně odlišují, kromě druhu a tlaku pracovního plynu, především velikostí a rozložením intenzity elektrického pole, které je dosahováno vhodným pracovním napětím (Buchtela, Steinhauser, 2012). Pro každý typ detektoru je charakteristická určitá oblast pracovního napětí v závislosti na počtu iontových párů nashromážděných na elektrodách detektoru (Gupta, 2013). Graf této závislosti (Obrázek 2) je také nazýván jako pracovní charakteristika plynových detektorů.



Obrázek 2 Graf závislosti počtu iontových párů na pracovním napětí

Zdroj: upraveno podle Knolla (2010)

Plynovou náplní může být i vzduch, ale častější je používání vzácných plynů (např. argon, helium) nebo směsi plynů (Vajda et al., 2012). V literatuře je často zmiňována směs P-10, složená z argonu a metanu v procentuálním poměru 90:10.

Samotná konstrukce závisí především na využití detektoru (Buchtela, Steinhauser, 2012). Uplatňuje se několik základních geometrií, pomocí kterých se dosahuje přijatelné elektrické pole pro dosažení konkrétních oblastí: desková (*planární*), válcová (*koaxiální*) a kulová (*sférická*), popř. polokulová (*hemisférická*) geometrie (Knoll, 2010).

Ionizační komory

Ionizační komora je nejjednodušším typem detektoru s plynovou náplní. Pracuje v oblasti nasycení (oblast II, Obrázek 2), při které je napětí dostatečně vysoké na to, aby každý vygenerovaný iontový pár dosáhl elektrody a nedošlo k rekombinaci kladného a záporného iontu na neutrální atom nebo molekulu (Silva, 2015).

Generovaný signál se vyhodnocuje v proudovém nebo impulsním režimu. V proudovém režimu je měřen elektrický proud, který odpovídá ionizací vytvořenému náboji za jednotku času a nejčastěji se využívá pro měření dozimetrických veličin jako je například expozice, dávka, nebo jejich příkony. V impulsním režimu je vyhodnocován náboj vzniklý v důsledku interakcí jednotlivých částic, kdy počet impulsů odpovídá počtu částic, které interagovaly v citlivém objemu detektoru (L'Annunziata, 2007). Mezi výhody ionizačních komor s impulsním režimem patří citlivost a schopnost měřit energii záření. Byly, a v některých případech stále jsou, využívány pro alfa spektrometrii, kdy rozlišení může být v některých případech dokonce srovnatelné s rozlišením u polovodičových detektorů (Kada et al., 2010). V dnešní době jsou však pro tyto účely z velké části nahrazeny právě polovodičovými detektory (Griffin, 2011).

Ionizační komory našly své uplatnění při monitorování vzduchu obsahující radioaktivní plyny, a které mohou být měřeny jejich začleněním jako součást plnicího plynu (Knoll, 2010). Upravené ionizační komory, tzv. elektretové detektory, využívají kladně nabitý dielektrický materiál (elektret), který je působením ionizovaných částic ve vzduchu postupně vybíjen. Změřením rozdílu napětí elektretu před a po měření umožňuje stanovení množství ionizace (Buchtela, Steinhauser, 2012). Elektretové detektory jsou používány pro monitorování radonu v životním prostředí, včetně půd (Grossi et al., 2011), podzemních vod (Amrani et al., 2000) nebo stavebních materiálů (Lavi et al., 2009).

Hartmann et al. (2016) se v současné době zabývají konstrukcí a účinností bezokénkové ionizační komory pro měření nízkých úrovní alfa aktivit, využitelnou i pro *in-situ* měření. Při konstrukci byla využita metoda Frischovi mřížky. Ta je základním konstrukčním prvkem u tzv. ionizační komory s Frischovou mřížkou (*Frisch Grid Ion Chambers*). Ve svém principu jde o upravenou paralelní deskovou bezokénkovou komoru, v níž je vložena rovnoběžně orientovaná mřížka, která komoru rozděluje na dva prostory a má za úkol usměrňovat vzniklé elektrony (Choppin et al., 2013). Takto upravené komory jsou velmi využitelné pro rychlé stanovení aktivity zejména z environmentálních vzorků. Některé parametry, jako například účinnost a rozlišení, jsou podobné hodnotám dosahovaným u polovodičových detektorů (Buñata, Filgas, 2007).

Oproti nim má komora s mřížkou určitou přednost. Díky technickému uspořádání lze pracovat se vzorky o velikosti do 500 cm² (Scarpitta et. al, 2003). Toho lze efektivně využít u velkoplošných vzorků, například odběrových nebo komínových filtrů, a provádět přímé měření bez předchozích radiochemických nebo jiných úprav (Sill, 1992). Je možné přímo měřit i kapalné nebo sypké vzorky, nutností je ovšem velmi tenká vrstva vzorku z důvodu samoabsorpce záření alfa ve vzorku. Rychlým stanovením alfa kontaminace ve vzduchu, vodě a dalších vzorcích pomocí Frischova detektoru a výběrem vhodných filtrů pro tato měření se zabývali např. Buñata a Filgas (2007), kteří pro měření využili model 8210A (ORDELA, USA; Příloha B Obrázek B1).

Proporcionální detektory

Při zvyšování pracovního napětí na elektrodách nad oblast nasycení začne docházet k jevu, který je označován jako plynové zesílení (*Gas multiplication*). Dochází k němu od oblasti proporcionality (oblast III, Obrázek 2), ve které pracují proporcionální detektory (Martin, 2013). Plynové zesílení je důsledkem silnějšího elektrického pole v citlivém objemu detektoru, kdy jsou elektrony vlivem tohoto pole urychlovány k anodě. Anodu tvoří zpravidla jemný drát umístěný v ose trubice, který ve svém okolí vytváří silně nehomogenní pole, které je potřebné pro vznik nárazové ionizace. Elektrony získávají vysokou kinetickou energii a na dráze letu jsou schopny vyvolat sekundární ionizace. V průběhu jejich následného unášení podstoupí kolizím s dalšími molekulami neutrálního plynu, a tak mohou vytvořit další ionizace (Kónya, Nagy, 2012). Proces plynového zesílení má proto podobu laviny (kaskády), která je známá také jako Townsendova lavina.

Proporcionální detektory pracují v impulsním režimu (Knoll, 2010). Vlivem plynového zesílení jsou dosahovány podstatně vyšší impulsy, než při použití ionizační komory. Velikost výstupního impulsu je závislá (proporcionální) na energii primárního záření a jeho ionizační schopnosti (Buchtela, Steinhauser, 2012). Jahoda a McCammon (1988) dokázali možnost využití této závislosti, v omezené míře, pro spektrometrii záření za předpokladu, že částice uvolní celou svou energii v citlivém objemu. Avšak díky plynovému zesílení mají horší rozlišení než ionizační komory (Knoll, 2010).

Proporcionální detektory patří mezi jedny z nejrozšířenějších detektorů pro měření aktivit pomocí detekce impulsů. Jsou často používány pro jejich schopnost rozlišení mezi alfa a beta zářením ze smíšeného zdroje, kdy α částice, díky vysokému LET, vytváří mnohonásobně více iontových párů na jednotku uražené dráhy oproti β částici, které znamenají mnohem vyšší počet interakcí. Záření alfa ze smíšeného zářiče je tak možné registrovat při nižším napětí, na tzv. alfa plató (Buchtela, Steinhauser, 2012).

Jednou z výhod proporcionálních detektorů je možnost technického uspořádání do velkoplošného provedení. V praxi se lze s tímto provedením setkat u přenosných monitorů radioaktivní kontaminace. Mezi nejznámější, a v polních podmínkách nejpoužívanější, patří MicroCont II (RADOS, Finsko, Příloha B Obrázek B2, B3). Sondu tvoří velkoplošný průtokový proporcionální detektor, který umožňuje selektivní měření alfa nebo alfa/beta záření. Microcont II ve své alfa/beta sondě HGZ 190 využívá směs propan-butanu (85 : 15), který je do detektoru dodáván z integrovaného zásobníku. Detekční plocha je 177 cm² (Dvořák et al., 2005). Přístroj se pro stanovení sumárních aktivit nepoužívá, nicméně možnostmi odhadu sumární hmotnostní aktivity vysoké kontaminace vody a vzorků životního prostředí alfa radionuklidy pomocí přístroje MicroCont I se zabývali Hůlka, Bečková a Malátová (2007).

Velkoplošné průtokové proporcionální detektory jsou hojně využívány v laboratorních automatických systémech pro aplikace vyžadující krátké doby počítání pro velké množství vzorků v podobě stěrů, vzduchových filtrů nebo jiných vzorků životního prostředí, které nevyžadují zásadní radiochemické úpravy (Ortec, 2014).

Proporcionální detektory technicky umožňují i použití většího počtu anodových drátů místo jedné centrální anody. Mřížka anodových drátů je nejčastěji umístěna mezi dvě ploché katodové desky, což v nejjednodušším případě vede ke zvýšení detekční účinnosti zvětšením plochy detektoru (Buchtela, Steinhauser, 2012). Takové detektory se nazývají multianodové (*Multiwire Proportional Counter*). Zmíněné uspořádání využívá například Model 8600A-LB (ORDELA, USA, Příloha B Obrázek B4), bezokénkový průtokový multianodový proporcionální detekční systém navržen a vyroben pro rychlou analýzu nízko-úrovňové povrchové alfa kontaminace velkoplošných vzorků s detekční plochou 1440 cm² a vysokou účinností až 94 % (Ordela, 2011).

Geiger-Müllerovy detektory

Detektory pracují v Geiger-Müllerově oblasti (oblast V, Obrázek 2). Konstrukčně se podobají proporcionalním detektorům, ale elektrody pracují při takovém napětí, že vlivem velké intenzity elektrického pole budou podmínky pro nárazovou ionizaci splněny v celém citlivém objemu (Knoll, 2010). Výsledkem je rychlé šíření Townsendových lavin celým citlivým prostorem detektoru a trvalý výboj. Ke zhašení výboje se používají zhašecí látky, jako je například ethanol, nebo snížení napětí (Buchtela, Steinhauser, 2012). Pro detekci alfa záření není používání Geiger-Müllerových detektorů příliš běžné.

1.4.2 Polovodičové detektory

Polovodičový detektor (*Semiconductor detector*) je možné, ve svém zjednodušeném principu, přirovnat k detektorům s plynovou náplní s tím rozdílem, že k ionizačním účinkům záření nedochází v plynu za vzniku páru elektron-kladný iont, ale ve vhodném polovodiči, kde naopak vzniká pár elektron-díra (Verplancke et al., 2012).

Základními materiály jsou germanium (Ge) a křemík (Si). Princip jejich fungování je obvykle vysvětlen pomocí pásové teorie pevných látek. V základním stavu jsou elektrony ve valenčním pásu. Při dodání energie se elektrony mohou pohybovat přes zakázané pásmo do pásma vodivosti, čímž se zvyšuje vodivost. Pokud se elektron pohybuje do pásma vodivosti, vyrobí volné místo, takzvanou díru. Pár elektron-díra se pohybuje v opačných směrech (Kónya, Nagy, 2012). V případě, že základní materiál polovodiče je dopovaný donorem elektronů (často fosfor) nebo akceptorem elektronů (například bór, galium), je produkováno větší množství elektronů a děr při nižší excitační energii. Tyto typy polovodičů se nazývají "n-typ" (negativní) s donorem nebo "p-typ" (pozitivní) s akceptorem (Knoll, 2010; Verplancke et al., 2012).

Funkce polovodičových detektorů je založena na elektrických vlastnostech p-n rozhraní. Vloží-li se na detektor vysoké napětí tak, že záporná polarita je připojena k materiálu *p* a kladná k *n*, migrují volné nosiče náboje vlivem elektrického pole k příslušným elektrodám. Na rozhraní p-n vzniká prostor s vysokým odporem, díky velmi malé koncentraci volných nosičů náboje. Tento prostor představuje citlivou oblast detektoru, tedy tu část, která má schopnost registrovat ionizující záření (Janda, 2012).

Pro detekci nabitých částic se pro své vlastnosti využívají křemíkové polovodičové detektory. V závislosti na výrobní technologii a konstrukci se rozlišují tři základní typy: detektory s difundovaným přechodem (DJD), detektory s povrchovou bariérou (SBD) a pasivované iontově implantované planární detektory (PIPSi), které se v současnosti řadí mezi *state-of-the-art* technologii, tedy na nejvyšší možné úrovni. Jedná se o nejčastěji používaný detektor v oblasti alfa spektrometrie (Vajda et al., 2012). Konstrukce PIPSi detektoru vychází z použití velmi tenkého a mechanicky odolného implantovaného vstupního okna z hliníku, což má umožnit rozlišení vysokých energií a malé ztráty ve výrobě náboje, nižší elektronický šum a vyšší geometrickou efektivitu pro některé alfa spektrometrické aplikace (Ortec, 2012). Předními výrobci jsou firmy Ortec a Canberra, kteří nabízejí i zcela integrované alfa spektrometrické systémy pro své křemíkové polovodičové detektory (Příloha B Obrázek B5).

Křemíkové polovodičové detektory sehrávají nezastupitelnou roli při alfa spektrometrii, zejména pro jejich vynikající spektrometrické vlastnosti a širokou variabilitu. Z hlediska rozlišení nemají mezi ostatními druhy detektorů konkurenci. Značná výhoda vychází i z malé energetické náročnosti pro vytvoření páru elektron-díra. Další výhodou je absence chlazení detektoru, na rozdíl od germaniových polovodičových detektorů (Janda, 2012). I přes tyto přednosti je však jejich používání v polních podmínkách velice problematické, přednostně díky značně náročné úpravě vzorku, jak z hlediska času, materiálu, tak i zkušeností laboranta.

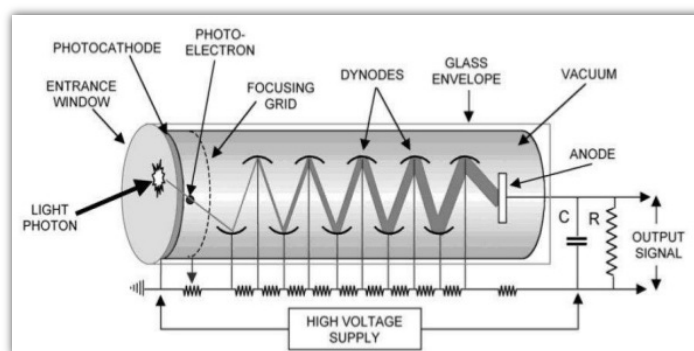
Nicméně i PIPS® detektory mohou být využity u přenosných detekčních systémů pro měření alfa-beta aktivit. Příkladem může být iSolo® Alpha/Beta Counting System (Canberra Industries, Inc., USA, Příloha B Obrázek 6), optimalizovaný pro měření filtrů do průměru 100 mm, ale po úpravě vzorku může být použit i pro jiné typy vzorků.

Canberra Industries (USA), ve spolupráci se Savannah River Nuclear Solutions (USA), vyrobila prototyp detekčního systému pro *in-situ* měření aktivit alfa-beta radionuklidů s označením Easy Count HPIC 2014 (Příloha B Obrázek B7), který je taktéž osazen PIPS® detektorem a podle dostupných informací by měl snižovat nároky na přípravu vzorků za zachování vysoké účinnosti (Arnold, 2015).

1.4.3 Scintilační detektory

Detekce ionizujícího záření pomocí scintilačních detektorů (*Scintillation Detectors*) je založena na emisi světelného záření v důsledku interakce záření s citlivým materiálem, kterým může být pevná látka i kapalina, nazývaným jako scintilátor (Vajda et al., 2012).

Po absorpci měřeného záření scintilátorem dojde k procesu vlastní scintilace, kdy dochází ke konverzi absorbované energie na energii emitovaných scintilačních fotonů. Světlovodičem, který se vyrábí zpravidla ze syntetického skla nebo jiného materiálu s velkou průhledností, je následně foton přenesen na fotokatodu. Fotokatody jsou odpovědné za přeměnu fotonů na fotoelektrony. Množství fotoelektronů emitovaných z fotokatody se násobí na dynodách fotonásobiče a výsledný tok fotoelektronů je potom sebrán na anodě fotonásobiče jako výstupní signál (Knoll, 2010). Zesílení bývá v rozsahu 10^6 až 10^8 (Choppin et al., 2013). Obecné schéma detektoru je zobrazeno na Obrázku 3.



Obrázek 3 Obecné schéma scintilačního detektoru

Zdroj: <http://image.slidesharecdn.com/atomic-absorption-spectrophotometer-32-638.jpg>

V současné době je většina aplikací za pomoci scintilačních detektorů spojena s měřením sumárních aktivit alfa, beta a gama záření díky vysoké účinnosti měření, nízkým nákladům na přístrojové vybavení a provozní nenáročnosti, zatímco spektrometrie záření je omezena nedostatečným rozlišením, aby byla umožněna identifikace radionuklidů v izotopové směsi (Kónya, Nagy, 2012).

Scintilační detektory zahrnují anorganické a organické scintilátory. Druh scintilátoru podstatně ovlivňuje charakter scintilačního procesu (Vajda et al., 2012). Pro zjednodušení jsou scintilátory rozděleny na pevnolátkové a kapalné, přičemž kapalinové scintilaci bude věnována, vzhledem k zaměření na tuto metodu, samostatná podkapitola.

Mezi širokou škálou pevnolátkových scintilátorů je pro detekci α částic výlučně používán anorganický polykrystalický scintilátor vyrobený ze stříbrem aktivovaného sulfidu zinečnatého ZnS(Ag), který je deponovaný na světlovodu z organického skla (NUVIA, 2013). Jeho hlavní nevýhodou je, že se krystalizuje jako polykrystalický prášek, který není vhodný pro spektrometrické měření. Pro deponaci na povrch organického skla se používají tenké vrstvy, okolo 20 - 30 mg/cm². Tlustší vrstva ZnS ztrácí průhlednost (Vajda et al., 2012). Jedno z nejznámějších použití je v detektoru Lucasova typu, který byl navržen pro měření radonu v životním prostředí (L'Annunziata, 2012c).

Technicky je možné vytvořit detektor s více scintilátory. Pokud se skládá ze dvou nebo více opticky spojených scintilačních materiálů, ze kterých je světelný výstup zobrazen jediným fotonásobičem, nazývá se takový detektor jako „*PHOSWICH*“ (L'Annunziata, 2012c). Časté je také označení *Dual phosphor*. Tyto detektory jsou pak vhodné pro detekci více druhů záření, kdy pomocí analýzy tvaru impulsu je detektor schopen rozlišit signály z více scintilátorů a identifikovat, ve kterém došlo k detekci (Biswas et al., 2015). Toto technické řešení je často využito u alfa/beta sond pro měření povrchové kontaminace, kde se využívá organický plastový scintilátor potažený alfa scintilátorem ZnS(Ag). Vzniklý kombinovaný detektor je vhodný pro měření a rozlišení alfa i beta záření (NUVIA, 2013).

Popsaný kombinovaný scintilační detektor je využíván i v přenosném přístroji Hand_ECount (Thermo, USA; Příloha B Obrázek B8), který byl pro účely měření sumárních alfa a beta aktivit zaveden v polní laboratoři AL-2/r. Přístroj umožňuje simultánní měření alfa a beta aktivity. Je ovládán přes PDA Palm™, který můžeme v dnešní době označit jako zastaralý. U novější verze přístroje Hand_ECount, označovaném jako RadEye HEC (Thermo, USA), je již proveden upgrade řídicí jednotky využívající novou generaci detektorů záření z rodiny RadEye (Thermo, 2012). Pro vlastní efektivní měření je kladen velký důraz na kvalitní úpravu vzorku. Hand_ECount je možné používat pro provádění rychlého stanovení sumárních aktivit, nicméně díky menším nárokům na přípravu vzorků účinnost přístroje značně klesá.

1.5 Metoda kapalinové scintilace

Metoda kapalinové scintilace (LSC) našla své uplatnění přednostně při měření nízkoenergetických beta zářičů nebo radionuklidů emitujících Augerovy elektrony. Často je ale používána i pro měření alfa záření. Jedná se o jednu z velmi účinných metod jak z hlediska měření aktivit, tak i spektrometrie ionizujícího záření (L'Annunziata, 2012b).

Princip metody spočívá v přidání vzorku do vhodného scintilačního koktejlu, který převádí energii záření na detekovatelné světelné záblesky. Aby tento děj byl možný, všechny scintilační koktejly musí obsahovat dvě složky, organické rozpouštědlo a samotnou scintilační látku. Vzhledem k tomu, že velká část vzorků aplikovaných v LSC je na vodní bázi, do většiny koktejlů se kromě zmíněných dvou základních složek přidává ještě vhodný detergent (povrchově aktivní látku). Přítomnost detergentu umožňuje vodnému vzorku přijít do bezprostředního kontaktu s rozpouštědlem za tvorby čiré mikroemulze, která je nezbytná pro stabilní podmínky během měření (Sánchez, 2013). Pro kapalinovou scintilaci se jako nejlepší ukázala aromatická organická rozpouštědla z důvodu vysoké hustoty elektronů. U rozpouštědla dochází k excitacím molekul vlivem emitovaného záření ze vzorku a ty jsou schopny energii dále předat scintilační složce, kterou také uvedou do excitovaného stavu. Při deexcitaci molekul scintilační složky dochází k emisi fotonu v podobě modrých záblesků. Tento jev je souhrnně nazýván luminiscencí (L'Annunziata, 2012b). Světelná intenzita je fotonásobičem konvertována na elektrický impuls, který je úměrný intenzitě světla. Velikost elektrických impulsů je proporcionální kinetické energii daných částic, což umožňuje použití techniky pro spektrometrické účely (Janda, 2012).

Lahvička se vzorkem a koktejlem je umístěna tak, že je v přístroji obklopena fotonásobiči. Díky tomu geometrie měření dosahuje téměř 4π (L'Annunziata, 2012b). Detekční účinnost měření pro alfa záření je téměř 100 %, především díky absenci ztrát ze samoabsorpce. Mezi další výhody této metody patří možnost snadného rozlišení alfa záření od ostatních druhů záření. Je tedy možné měřit smíšený vzorek např. s radionuklidy emitující alfa i beta záření. Měření pomocí kapalinové scintilace také vyniká nenáročnou instrumentací. I samotná příprava vzorků je pro některé typy vzorků, zejména kapalných, rychlá a zároveň velice efektivní (Vajda et al., 2012).

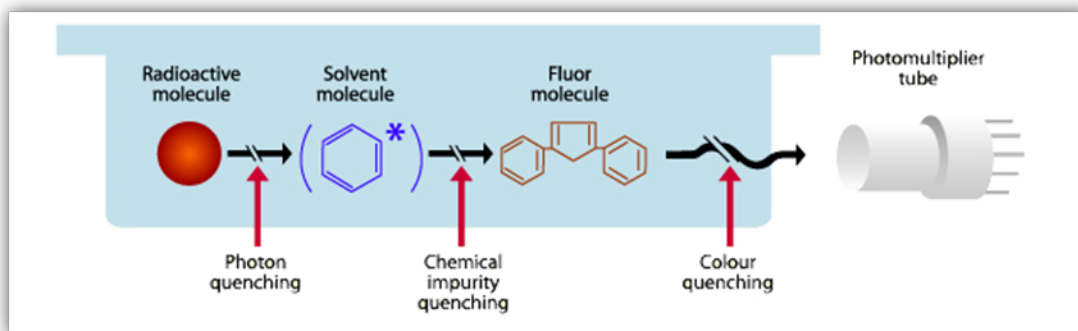
Pro použití kapalinové scintilace v polních podmínkách je velice atraktivní, vzhledem ke svým velmi malým rozměrům, hmotnosti a značné univerzálnosti, přenosný přístroj Triathler™ (Hidex Oy, Finsko). Jedná se o jednokomorový LSC detektor s vestavěným multikanálovým analyzátozem, umožňující diskriminaci alfa a beta záření a operativní stanovení sumárních aktivit alfa a beta záření. Ve spojení s externím počítačem je schopen exportovat 2D spektra a celková data z měření, což je výhodné pro možnost optimalizace a korekce měření ve vyhodnocovací aplikaci. Obsluha přístroje je možná přes počítačový software CommFiler (Vajda et al., 2012; Hidex, 2005).

1.5.1 Zhášení

Na průběh scintilačního procesu má vliv přítomnost interferujících látek, díky kterým může docházet ke snížení intenzity světelných záblesků měřených fotonásobiči. Tento jev se nazývá zhášení (L'Annunziata, 2012b). Zhášení je nejčastěji způsobeno dvěma hlavními faktory, a to přítomností chemických nebo barevných látek ve scintilačním koktejlu (Knoll, 2010).

Vajda et al. (2012b) označují chemické zhášení jako jeden z nejběžnějších mechanismů, který může mít všeobecně největší negativní vliv na detekční účinnost. Chemické zhášení je způsobeno přítomností chemických látek ve vzorku, které ve scintilačním procesu absorbují energii z jaderné přeměny. Tím do určité míry brání přenosu energie na rozpouštědlo ve scintilačním koktejlu. Kromě snížení počtu světelných záblesků, což vede ke snížení počtu impulsů, dochází do určité míry u většiny vzorků k procesu chemického kalení, který může snížit intenzitu světla, čímž se snižuje výška impulsů (L'Annunziata, 2012b). V praxi je chemické zhášení často pozorovatelné u směsí mineralizačních kyselin, které se používají v přípravě při mineralizaci vzorku.

K barevnému zhášení dochází v případě barevného zabarvení vzorku a působí tak, že absorbuje fotony vzniklé ve scintilační lahvičce před tím, než je foton detekován a kvantifikován fotonásobičem. Tento typ zhášení je obvykle méně problematický, neboť některé druhy vzorků lze upravit odbarvením (L'Annunziata, 2012b). Zabarování scintilačního koktejlu je způsobováno například barvou vzorku po nedokonalém rozkladu vzorků (půdy, masa, porostů aj.). Obecné schéma zhášení je zobrazeno na Obrázku 4.



Obrázek 4 Obecné schéma procesu zhášení

Zdroj: <http://toolbox.vetonline.swin.edu.au/SourceFiles/PMLTEST500/quenchProcess.gif>

1.5.2 Příprava zájmových vzorků pro LSC

Metoda umožňuje přímé vložení všech zájmových vzorků přímo do scintilačního koktejlu. Možnostmi stanovení sumární alfa aktivity filtrů a stěrů v podmínkách AČR, včetně výběru nejvhodnějších materiálů, se zabýval například Sas et al. (2010) nebo Černá (2013).

Stanovení sumární alfa aktivity vody pomocí LSC je již běžně využívaná metoda, včetně použití v technických normách (např. ISO 11704:2010). V souvislosti s výzkumem rychlých metod pro stanovení sumární alfa aktivity pomocí LSC byla zavedena metodika pro rychlé stanovení sumární aktivity pomocí přímé aplikace vodného vzorku do scintilačního koktejlu a měření v krátkém časovém úseku (RADAL, 2009; Černá, 2013). Tato metodika bude ve výzkumné části použita pro porovnání.

Rychlé stanovení se zpravidla vyznačuje relativně vyšší minimální detekovatelnou aktivitou (MDA), která je ovlivněna nejen pozadím, ale také právě dobou měření.

Bylo zkoumáno několik extrakčních sorbentů, které by mohly být využity pro přípravu vzorků vody pomocí instrumentálně a časově jednoduchých úprav, aplikovatelných i v polních podmínkách. Tím by mohly být přesněji stanoveny sumární aktivity alfa radionuklidů, které se nacházejí blízko nebo pod úrovní MDA zavedených přístrojů. Tato možnost by zvýšila operativní schopnosti polních laboratoří pro stanovení sumárních alfa aktivit. Na základě zkoumání extrakčních charakteristik jednotlivých sorbentů se nejefektivněji jeví sorbent Actinide Resin (Eichrom Tech., USA), vyvinutý pro přípravu vzorků s alfa radionuklidy pomocí extrakční chromatografie.

1.6 Extrakční chromatografie

Extrakční chromatografie (EC) je, společně se srážecí metodou, iontovou výměnou a extrakcí kapalina-kapalina, jednou z metod pro chemickou separaci alfa radionuklidů. Využívá se při přípravě vzorků pro alfa spektrometrické měření a následnou identifikaci radionuklidů. Chemickou separací se rozumí oddělení zájmové látky, popřípadě skupiny zájmových látek, od výchozí matrice a jejich prekoncentraci (Vajda et al., 2012).

EC technika kombinuje selektivitu extrakce kapalina-kapalina se snadností a rychlostí chromatografických metod (Horwitz et al., 1997). Separace radionuklidů je založena na distribuci zájmových kationtů mezi organickou a vodnou fází (neutrální nebo kyselou), kdy se extrakční sorbent adsorbuje na povrch inertního nosiče a odpovídá organické, stacionární fázi (Burnett et al., 1997). Jako sorbent jsou využity řady pryskyřic.

Studovaný Actinide Resin je založen na extrakčním sorbentu DIPEX®. Vykazuje mimořádně vysokou afinitu k aktinoidům a díky tomu je velmi užitečný pro prekoncentraci a separaci aktinoidů z kapalných vzorků (Horwitz et al., 1997). Pro stanovení sumární alfa aktivity byla firmou Eichrom Technologies vyvinuta metoda, která umožňuje přímou aplikaci sorbentu Actinide Resin do vzorku vody a za stálého míchání je ponechán po stanovenou dobu. Po dosažení extrakční doby je přenesen přímo do scintilačního koktejlu a měřen metodou kapalinové scintilace. Značnou výhodou je jeho rozpustnost ve většině scintilačních koktejlů. Tím dochází k zamezení samoabsorpce záření alfa, což často způsobuje snížení účinnosti detekce.

Při dodržení vyvinuté metodiky ACW11 (Eichrom, 2014), zejména pak doby extrakce (4 h) a doby měření metodou LSC (4 h), může být dosahována minimální detekovatelná objemová aktivita až 30 mBq/l. U polních laboratoří není vyžadováno dosahování takto nízkých objemových aktivit. Nicméně vzhledem k tomu, že se jedná o selektivní, jednoduchou, nenáročnou, v polních podmínkách lehce aplikovatelnou metodu a může sloužit k přesnějšímu stanovení sumární alfa aktivity, popřípadě k jiným aplikacím, je ve výzkumné části posuzována její efektivita, zejména při zkrácení extrakčních a měřících časů.

Použití uvedené metody pro rychlé stanovení sumární alfa aktivity nebylo, podle dostupných údajů, v odborné literatuře nebo impaktovaných časopisech prozatím řešeno.

2 Výzkumná otázka a metodika výzkumu

2.1 Výzkumná otázka

Formulace výzkumné otázky byla založena na předpokladu využití extrakčních sorbentů, jejichž podstatou je iontová výměna. V průběhu studia výměnných charakteristik vojensky významných alfa radionuklidů bylo zjištěno, že sorbenty na této bázi nejsou příliš vhodné pro přípravu vzorků, z hlediska jejich obtížného zpracování do vhodné podoby pro kapalinovou scintilaci. Na druhou stranu sorbenty určené pro extrakční chromatografii vykazují daleko větší možnost použití, ale nebyly zahrnuty do výzkumné otázky. Z tohoto důvodu byla výzkumná otázka změněna na současné znění:

Je kapalinová scintilace ve spojení s přípravou vzorků pomocí extrakčních sorbentů vhodnou metodou pro stanovení sumární aktivity v polních podmínkách?

2.2 Metodika výzkumu

Jako zájmový vzorek byl vybrán vzorek čisté vody. Výzkumná práce byla, v souvislosti s rozsahem a charakterem měření, rozdělena na dvě základní části.

V první části byly zjišťovány **relativní účinnosti měření** sledovaných objemových aktivit kontaminovaného vzorku vody (1 000 Bq/l, 100 Bq/l a 20 Bq/l) pomocí tří metod pro stanovení sumární alfa aktivity:

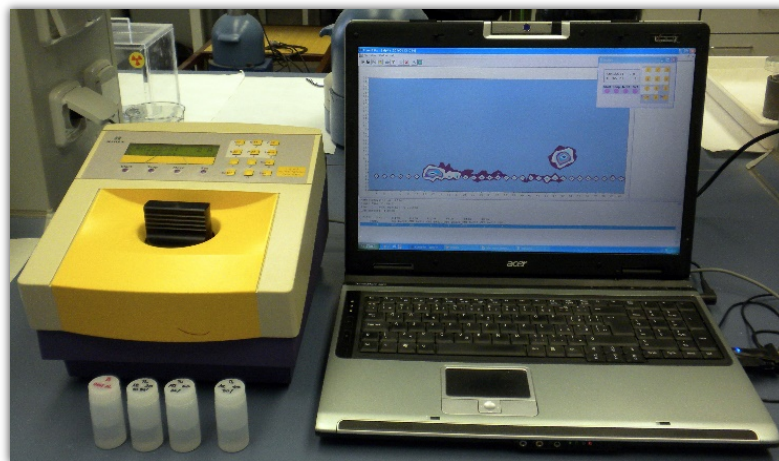
- (1) **měření vzorku bez úpravy pomocí pevnolátkového scintilačního detektoru**, které představuje zavedenou rychlou metodu v polní laboratoři;
- (2) **měření vzorku bez úpravy metodou kapalinové scintilace**, pro které je zavedena rychlá metoda stanovení, ale přístroj je teprve zaváděn. Při měření bude dále sledována závislost množství vzorku pipetovaného do scintilačního koktejlu;
- (3) **měření aktivity extrakčního sorbentu metodou kapalinové scintilace**, které je pro použití rychlého stanovení v polní laboratoři ověřováno. U těchto měření byla dále sledována extrakční kinetika, tedy závislost extrakce na čase.

Vzorek pro každou metodu byl vždy připraven celkem třikrát. Samotné měření pomocí přístroje bylo opakováno rovněž třikrát. Postupy byly provedeny pro oba vybrané alfa radionuklidy. Pozadí bylo proměřováno vždy před a po skončeném souboru měření.

Ve druhé části byly sledovány faktory, které by mohly ovlivňovat extrakci alfa radionuklidů do sorbentu Actinide Resin. Prvním faktorem byl **vliv pH stanovovaného roztoku**, kdy byl vzorek vody záměrně překyselen, a byla sledována účinnost extrakce. Druhým faktorem pak byla **přítomnost beta radionuklidu a možnost využití alfa/beta separace za různých rušivých podmínek** (pH, vysoká aktivita, aj.).

2.2.1 Použitá instrumentace

Pro měření metodou kapalinové scintilace byl použit jednokomorový multikanálový LS analyzátor Triathler™ (Hidex Oy, Finsko; Obrázek 5) se softwarem ComFiler (v2.07).



Obrázek 5 Triathler™ Liquid Scintillation Counter a PC se softwarem ComFiler
Zdroj: vlastní výzkum

Při vlastním měření byly použity 20 mL HDPE scintilační lahvičky (Wheaton, USA).

Pro měření pomocí pevnolátkového scintilačního detektoru byl využit Hand_ECount (Thermo, USA) s PDA Palm™ (model m515). Vlastní měření probíhalo s využitím skleněných měřících misek o průměru 50 mm.

2.2.2 Chemikálie

Po celou dobu výzkumu byl používán scintilační koktejl AquaLight (Hidex, Finsko).

Actinide Resin byl dodán firmou Eichrom Technologies (USA), velikost částic 100-150 μm .

Minerální kyseliny používané pro okyselování vzorků a ředění standardů byly získány od firmy Penta, a.s. Jednalo se o kyselinu chlorovodíkovou 37% (bez As) a dusičnou 65%, obě v čistotě p.a.

2.2.3 Použité radionuklidy

Pro vlastní výzkum byly vybrány dva vojensky významné alfa radionuklidy, a to ^{241}Am a ^{238}Pu . Pro měření vzorků s beta radionuklidem bylo využito ^{90}Sr . Radionuklidy dodala firma EUROSTANDARD CZ. Radioizotopový roztok byl zhotoven poměrovým ředěním standardu pomocí 0,1M-HCl.

2.2.4 Pracovní postupy

Měření vzorku bez úpravy pomocí pevnolátkového scintilačního detektoru

U vzorku byla zkontrolována hodnota pH a vzorek byl okyselen koncentrovanou HCl na pH 2. Ze vzorku bylo odpipetováno 5 ml, které byly rovnoměrně rozvrstveny na měřicí misce a odpařeny do sucha (Obrázek 6). Z důvodu nefunkčnosti infralampy byl odparek získán pomalým ohřevem na topné desce. Měřicí miska byla vložena do přístroje HandECount. Měření probíhalo 300 s.



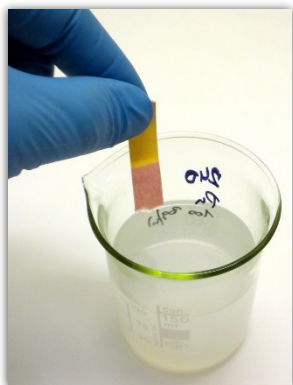
Obrázek 6 Odparek na měřicí misce (vlevo) a miska pro měření pozadí (vpravo)
Zdroj: vlastní výzkum

Měření vzorku bez úpravy metodou kapalinové scintilace

U vzorku byla zkontrolována hodnota pH a vzorek byl okyselen koncentrovanou HCl na pH 2. Ze vzorku bylo odpipetováno 1 - 5 ml a aplikováno přímo do scintilační lahvičky s 15 ml scintilačního koktejlu. Po uzavření byla lahvička intenzivně protřepána. Měření probíhalo 300 s při hodnotě diskriminace PLI 300. Následně bylo vyhodnoceno 2D spektrum a případně provedena korekce PLI na potřebnou hodnotu.

Měření aktivity extrakčního sorbentu metodou kapalinové scintilace

Do 150 ml kádinky bylo odměřeno 100 ml vzorku. Stejně jako v předchozích případech bylo zkontrolováno pH a případně upraveno na hodnotu pH 2 (Obrázek 7). Bylo odváženo 0,5 g sorbentu Actinide Resin a přidán do kádinky společně s magnetickým míchadlem (Obrázek 8). Za stálého míchání na magnetické míchače byl vzorek ponechán po kontaktní dobu, která byla 30, 60, 120, 180 nebo 240 minut podle experimentu.



Obrázek 7 Kontrola pH
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek 8 Vzorek se sorbentem
Zdroj: vlastní výzkum

Po uplynutí sledované doby extrakce bylo magnetické míchadlo vyjmuto a vzorek byl zfiltrován na filtrační aparatuře za sníženého tlaku (Obrázek 9) pomocí filtračního papíru (FILTRAK-390) o průměru 25 mm a sorbent důkladně propláchnut. Filtrační papír se sorbentem byl opatrně přenesen na malou Petriho misku (Obrázek 10) a přibližně 15 minut sušen v horkovzdušné sušárně při teplotě 70 °C.

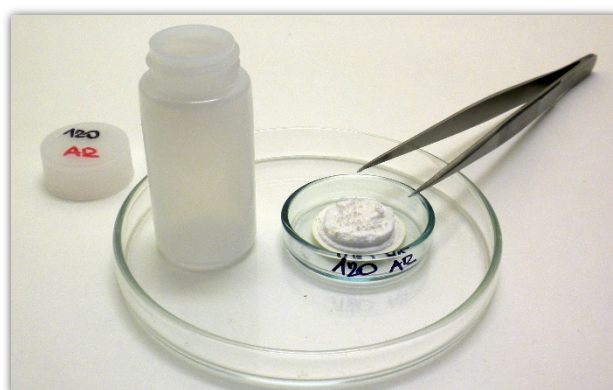


Obrázek 9 Filtrační aparatura
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek 10 Sorbent po filtraci
Zdroj: vlastní výzkum

Vysušený sorbent byl následně kvantitativně přenesen z filtračního papíru do scintilační lahvičky (Obrázek 11) pomocí 1 ml 0,5M-HCl, do které bylo následně přidáno 10 ml scintilačního koktejlu, a po uzavření byla celá směs intenzivně protřepána.



Obrázek 11 Sorbent před přenosem do scintilační lahvičky
Zdroj: vlastní výzkum

Slepý vzorek byl připraven z 10 ml scintilačního koktejlu, 0,5 g sorbentu Actinide Resin a 1 ml 0,5M-HCl.

Scintilační lahvička se vzorkem byla umístěna do přístroje TriathlerTM a měřena po dobu 300 s při hodnotě diskriminace PLI 128. Následně bylo vyhodnoceno 2D spektrum a případně provedena korekce PLI na potřebnou hodnotu.

Sledování vlivu pH a přítomnosti beta radionuklidu na extrakční vlastnosti sorbentu

V případě experimentu se vzorkem s velmi nízkým pH a směsným vzorkem obsahující beta radionuklid byl pracovní postup shodný jako u měření aktivity extrakčního sorbentu metodou kapalinové scintilace. Doba extrakce byla stanovena na 60 min.

Překyselený vzorek byl kontaminován oběma alfa radionuklidy na sumární objemovou aktivitu 1 750 Bq/l.

Směsný vzorek byl kontaminován oběma alfa radionuklidy na sumární objemovou aktivitu 2 510 Bq/l a beta radionuklidem na objemovou aktivitu 2 500 Bq/l.

2.2.5 Nastavení hodnoty alfa/beta diskriminace u přístroje Triathler™

Jednou z výhod přístroje Triathler™ je možnost nastavení hodnoty pro diskriminaci (separaci) alfa/beta impulsů. Tato hodnota se označuje jako PLI (*Pulse Length Index*) a je založena na různém čase dosvitu pulsu způsobeného alfa částicí (delší doba) a beta částicí (kratší čas vysvícení). Ve 2D spektru je zobrazena jako horizontální čára, která spektrum rozděljuje na alfa a beta „okna“. V těchto oknech jsou následně počítány impulsy jednotlivých záření. Při nevhodně zvolené hodnotě PLI (viz Příloha C) může docházet k přelivu alfa impulsů do beta „okna“, což ve svém důsledku vede ke zmenšení hodnoty alfa impulsů a chybnému výpočtu sumární alfa aktivity vzorku. Jakákoliv příměs do scintilačního koktejlu, včetně samotného vzorku vody nebo použitého sorbentu, způsobuje zhášení a tím i posuny ve spektru. Proto bylo pro přesné měření sumárních aktivit nastavení hodnoty PLI kritické. V rámci výzkumné práce byla hodnota alfa/beta diskriminace vždy experimentálně ověřena a v případě potřeby upravena na požadovanou hodnotu. Z tohoto důvodu nebyly všechny používané hodnoty PLI uvedeny v pracovním postupu.

3 Výsledky a diskuze

Pro posuzování výsledků jsou uváděny relativní účinnosti měření, které jsou dány poměrem teoretické a detekované aktivity daného vzorku ve vztahu ke standardu. Z tohoto důvodu je rozptyl hodnot oboustranný a mohou nabývat hodnot vyšších než 100 %. Nejedná se však o účinnost detektoru jako takového.

Uvedená rozšířená nejistota je součinem kombinované standardní nejistoty a koeficientu rozšíření $k = 2$, což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí přibližně 95 %.

3.1 Stanovení minimálních detekovatelných aktivit

Minimální detekovatelné aktivity (MDA) pro jednotlivá měření byly na základě četnosti impulsů a doby měření vzorku pozadí (300 s) stanoveny podle vztahu (4):

$$MDA [Bq] = \frac{2,71+4,65\sqrt{N_B}}{t_B}, \quad (4)$$

kde N_B je celkový počet detekovaných impulsů vzorku pozadí a t_B je doba měření vzorku pozadí. Přehled MDA je uveden v Tabulce 1, v závorce pak minimální detekovatelné objemové aktivity vztahované k používanému 100 ml vzorku vody.

Tabulka 1 Minimální detekovatelné aktivity

MDA pro:	Druh záření	
	Alfa	Beta
Pevnolátkový scintilační detektor	0,15 Bq (150 Bq/l)	nestanovováno
Kapalinový scintilační detektor		
Pro měření vzorku bez úpravy	0,25 Bq (250 Bq/l)	0,22 Bq (220 Bq/l)
Pro měření aktivity sorbentu	0,42 Bq (4,2 Bq/l)	0,38 Bq (3,8 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

3.2 Zjišťování relativních účinností měření

3.2.1 Sledovaná objemová alfa aktivita 1 000 Bq/l

První sledovanou objemovou aktivitou kontaminovaného vzorku vody bylo 1 000 Bq/l. Tato hodnota je nad minimální detekovatelnou aktivitou při pipetování 1 - 5 ml vzorku bez úpravy pro přímé měření pevnolátkovým i kapalinovým scintilačním detektorem. Výsledky měření vzorku bez úpravy pro oba radionuklidy udává Tabulka 2.

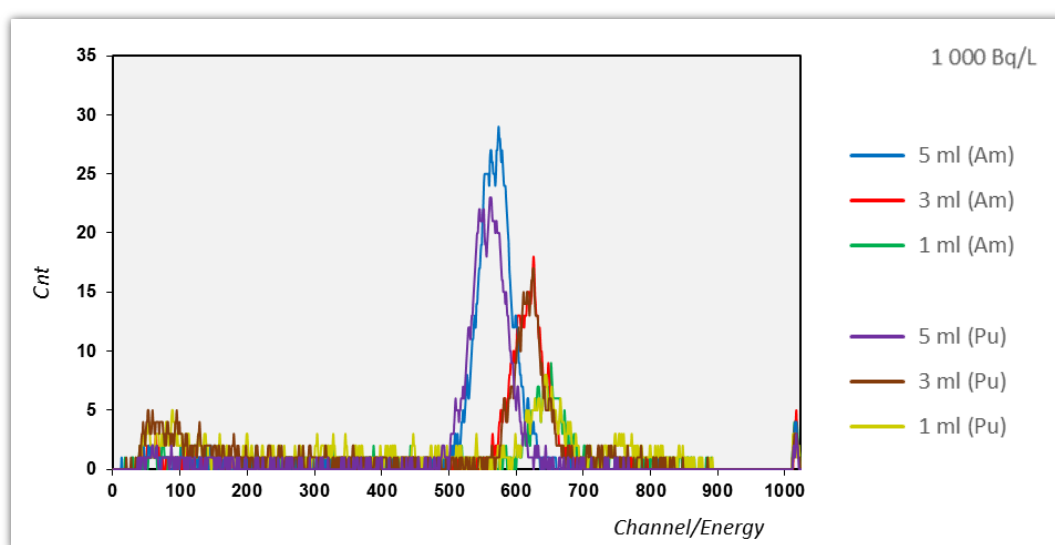
Tabulka 2 Měření vzorku bez úpravy (A = 1 000 Bq/l)

Objem pipetovaného vzorku [ml]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	²⁴¹ Am	²³⁸ Pu
Pevnolátkový scintilační detektor		
5	88,7 % ± 5,6 %	76,7 % ± 6,1 %
Kapalinová scintilace		
1	108,3 % ± 19,4 %	111,6 % ± 19,7 %
2	106,7 % ± 11,4 %	104,8 % ± 12,1 %
3	107,7 % ± 8,0 %	106,3 % ± 7,5 %
4	109,3 % ± 7,1 %	105,4 % ± 7,0 %
5	107,4 % ± 6,2 %	101,5 % ± 6,0 %

Zdroj: vlastní výzkum

Z tabulky je zřejmá nižší relativní účinnost měření pro oba stanovované radionuklidy při použití metody odparku a měření na pevnolátkovém scintilačním detektoru. Průměrná relativní účinnost měření dosahovala u ²⁴¹Am 88,7 % a 76,7 % pro ²³⁸Pu, což je přibližně v souladu s hodnotami dosahovanými v rámci výzkumu rychlých metod (RADAL, 2009). Kromě samotné detekční účinnosti detektoru má na výtěžnost velký vliv samoabsorpce alfa záření. V průběhu přípravy vzorku bylo pozorováno slévání kapaliny k okrajům měřicí misky, a proto nedocházelo k rovnoměrnému rozvrstvení odparku na měřicí misce. Vrstvení u okrajů a následný vznik krusty byl ještě zřetelnější u nerezových měřicích misek, u kterých je tento jev způsoben vlivem kyseliny na kovový materiál misky a solí rozpuštěných ve vodě. Z tohoto důvodu nebyly během výzkumu využívány i přesto, že jsou součástí výbavy polní laboratoře Al-2/r.

Při měření metodou kapalinové scintilace byly dosahovány relativní účinnosti měření nad 100 %, společně s vyšší relativní chybou měření. To je při menším množství vzorku způsobeno blízkostí hodnot k minimální detekovatelné aktivitě. Z tabulky je patrné, že při zvyšování pipetovaného množství vzorku do scintilační kapaliny dochází, vlivem zvyšující se aktivity, ke zpřesňování relativní účinnosti měření a paralelně s tím klesá i relativní chyba měření. Na druhou stranu, se zvyšujícím se množstvím vody ve scintilačním koktejlu dochází sice k nárůstu počtu detekovaných impulsů, lze ale pozorovat zhášení v podobě posunu píku v alfa spektru, které znázorňuje Obrázek 12.



Obrázek 12 Alfa spektra ^{241}Am a ^{238}Pu v závislosti na množství vzorku (1 000 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

V dalším kroku byla provedena úprava stanoveného množství vzorku vody pomocí extrakčního sorbentu Actinide Resin ve zvolených extrakčních dobách. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v Tabulce 3. 2D spektra, ve srovnání s měřením vzorku bez úpravy, jsou zobrazena v Příloze D.

Tabulka 3 Měření aktivity extrakčního sorbentu ($A = 1\ 000\ \text{Bq/l}$)

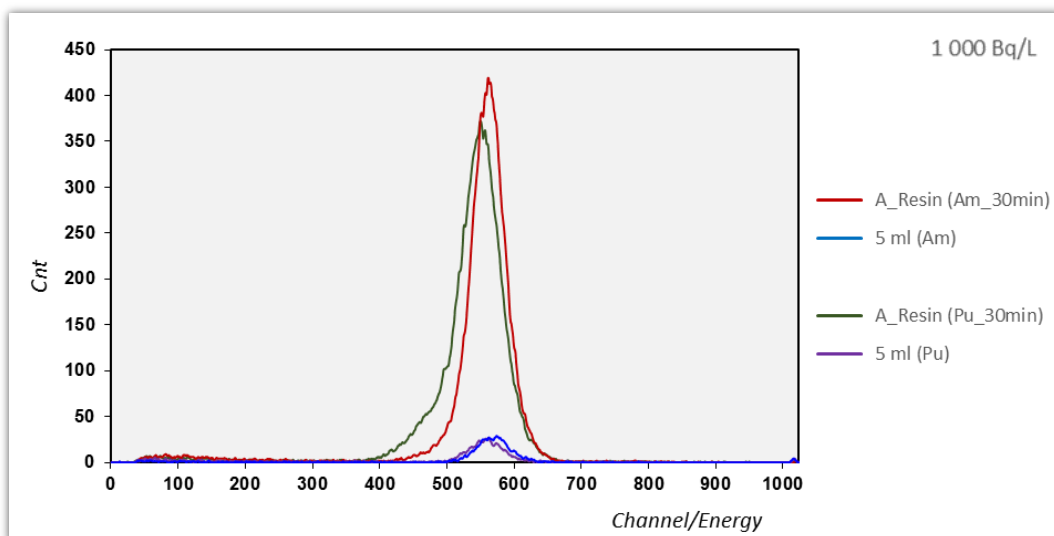
Doba extrakce [min]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	^{241}Am	^{238}Pu
30	91,6 % \pm 1,3 %	90,6 % \pm 1,3 %
60	97,6 % \pm 1,2 %	95,0 % \pm 1,3 %
120	98,0 % \pm 1,2 %	95,5 % \pm 1,2 %
180	101,7 % \pm 1,1 %	96,3 % \pm 1,2 %
240	101,0 % \pm 1,1 %	95,7 % \pm 1,2 %

Zdroj: vlastní výzkum

Hodnoty relativní účinnosti měření převyšují 90 % již po 30 minutové době extrakce jak v případě ^{241}Am , tak i ^{238}Pu . U americia byla při vyšších extrakčních dobách dosažena přibližně 100% extrakce, na rozdíl od plutonia, které vykazovalo maximálně 96% výtěžnost. Z výzkumu extrakčních vlastností materiálu DIPEX (Horwitz et al., 1997), který je použit v používaném sorbentu Actinide Resin, vyplývají nižší extrakční koeficienty pro plutonium, oproti americium. Proto v průběhu výzkumu plutonium vykazovalo nižší výtěžnosti, a tedy i nižší relativní účinnosti měření.

U těchto měření byla sledována extrakční kinetika, tedy závislost extrakce na čase, v časech až do extrakční doby čtyř hodin. Cílem bylo zjistit a ověřit, jak dochází k extrakci i v kratších časových intervalech. Vzhledem k tomu, že práce zkoumá zejména rychlé metody stanovení, tak na základě dosahovaných výsledků byla pro následné měření upravena extrakční doba na 30, 60 a 120 minut.

Porovnání alfa spekter z měření aktivity extrakčního sorbentu (při extrakční době 30 min), společně se srovnáním alfa spektra z měření vzorku bez úpravy (5 ml vzorku), je zobrazeno na Obrázku 13.



Obrázek 13 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (1 000 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

V průběhu měření se stanovenou objemovou aktivitou byla dále ověřována hypotéza zkrácení doby potřebné pro přípravu vzorku a to tím, že by mohl být filtrační papír s extrakčním sorbentem přenesen rovnou do scintilační lahvičky. Takto by se zkrátil čas věnovaný sušení extrakčního sorbentu a vlastnímu přenesení vysušeného sorbentu, které často vyžadovalo značnou míru zručnosti a muselo být provedeno precizním kvantitativním způsobem, neboť se jedná o krok, při kterém by mohlo docházet k největším ztrátám a tvorbě chyb. Výhodou bylo, že byl zvolen relativně malý průměr filtračního papíru (25 mm), se kterým se při přenášení do lahvičky dobře manipulovalo.

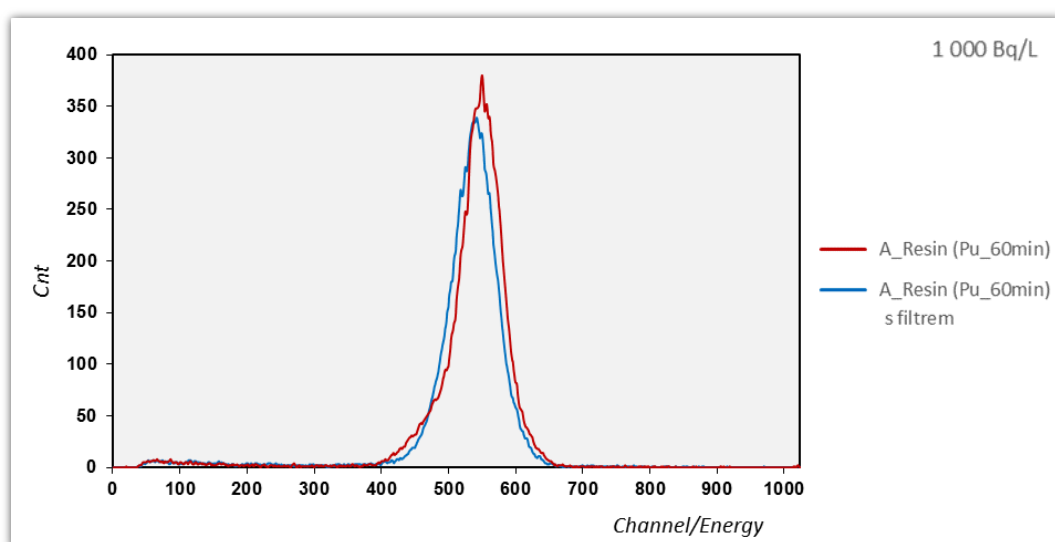
Výsledky experimentu s filtračním papírem shrnuje Tabulka 4.

Tabulka 4 Měření aktivity extrakčního sorbentu a filtračního papíru

Doba extrakce [min]	Průměrné relativní účinnosti měření			
	²⁴¹ Am	Rozdíl	²³⁸ Pu	Rozdíl
30	87,1 % ± 1,3 %	-4,5 %	87,0 % ± 1,2 %	-3,7 %
60	94,1 % ± 1,1 %	-3,5 %	92,1 % ± 1,1 %	-2,8 %
120	93,5 % ± 1,1 %	-4,4 %	90,9 % ± 1,1 %	-4,6 %

Zdroj: vlastní výzkum

V případě měření aktivity sorbentu za přítomnosti filtračního papíru byly zjištěny nižší hodnoty relativní účinnosti měření než u předchozích měření. To je s největší pravděpodobností způsobeno absorpcí málo pronikavého alfa záření v přítomném filtru. Při použití většího průměru filtračního papíru by se tento jev zcela jistě ještě více projevil. Rozdíly se pohybovaly od 3,5 % do 4,5 % u vzorku s americiem a od 2,8 % do 4,6 % u vzorku s plutoniem. Pokud bychom uvažovali v hodnotách aktivit, rozdíly by byly řádově v desítkách Bq/l, což je chyba, kterou si v podmínkách rychlého stanovení lze dovolit. Porovnání alfa spektra z měření s a bez přítomnosti filtru u vzorku s ^{238}Pu po extrakční době 60 minut dokládá Obrázek 14.



Obrázek 14 Alfa spektra s a bez přítomnosti filtračního papíru
Zdroj: vlastní výzkum

3.2.2 Sledovaná objemová alfa aktivita 100 Bq/l

Druhou sledovanou objemovou aktivitou kontaminovaného vzorku vody bylo 100 Bq/l. Tato hodnota je na hranici minimální detekovatelné aktivity při pipetování 1 - 5 ml vzorku bez úpravy pro přímé měření pro pevnolátkový i kapalinový scintilační detektor.

Výsledky měření vzorku bez úpravy pro oba radionuklidy udává Tabulka 5.

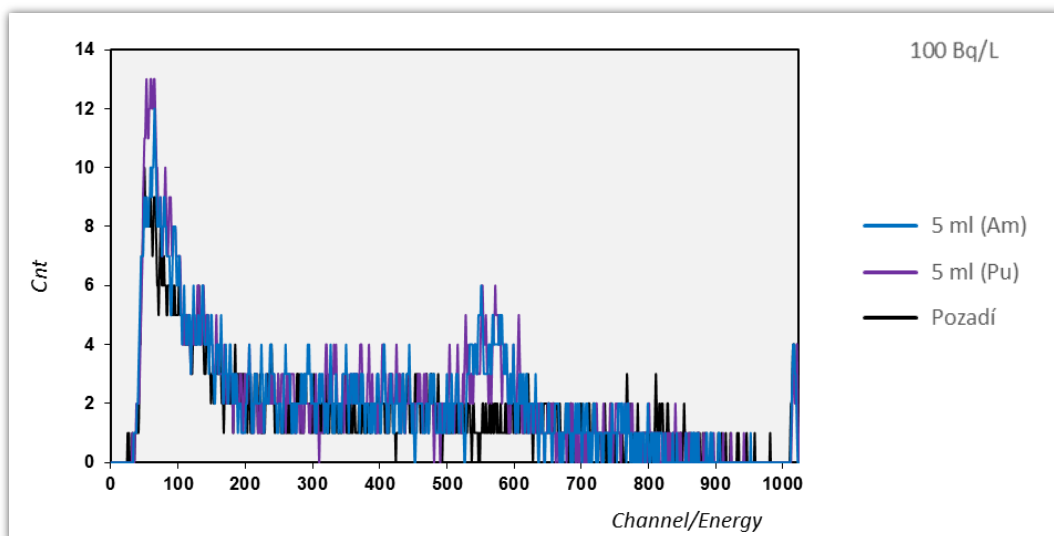
Tabulka 5 Měření vzorku bez úpravy ($A = 100 \text{ Bq/l}$)

Objem pipetovaného vzorku [ml]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	^{241}Am	^{238}Pu
Pevnolátkový scintilační detektor		
5	90 % \pm 18 %	86,7 % \pm 17,9 %
Kapalinová scintilace		
1	< MDA	< MDA
2	< MDA	< MDA
3	147,4 % \pm 29,3 %	146,3 % \pm 58,7 %
4	163,9 % \pm 26,1 %	136,1 % \pm 45,0 %
5	148,0 % \pm 22,1 %	138,9 % \pm 37,1 %

Zdroj: vlastní výzkum

Z výsledků vyplývá přibližně shodná relativní účinnost měření ve srovnání s měřeními při použití metody odparku a měření na pevnolátkovém scintilačním detektoru v předchozí části, ale díky nižším aktivitám se projevuje vyšší relativní chyba měření. I v tomto případě je to způsobeno zejména detekční účinností, samoabsorpcí vzorku a měřeními nízkých aktivit. Stále jsou ovšem poskytovány hodnoty, se kterými lze při rychlém operativním stanovení sumární alfa aktivity kalkulovat.

Při měření metodou kapalinové scintilace byly dosahovány relativní účinnosti měření vysoko nad 100 % a měření probíhala s vysokou relativní chybou měření. Při měření menších množství vzorku bylo měření vyhodnoceno jako statisticky nesignifikantní, neboť probíhalo již pod úrovní MDA. Při pipetování většího množství vzorku do scintilační kapaliny bylo, stejně jako v předchozí části, pozorováno zpřesňování výsledků vlivem rostoucí aktivity ve scintilačním koktejlu. Na Obrázku 15 je možné pozorovat nepatrný pík na alfa spektru, který je již velmi blízký hodnotám pozadí jak u vzorku s americiem, tak plutoniem.



Obrázek 15 Alfa spektra 5 ml vzorku s ^{241}Am a ^{238}Pu (100 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

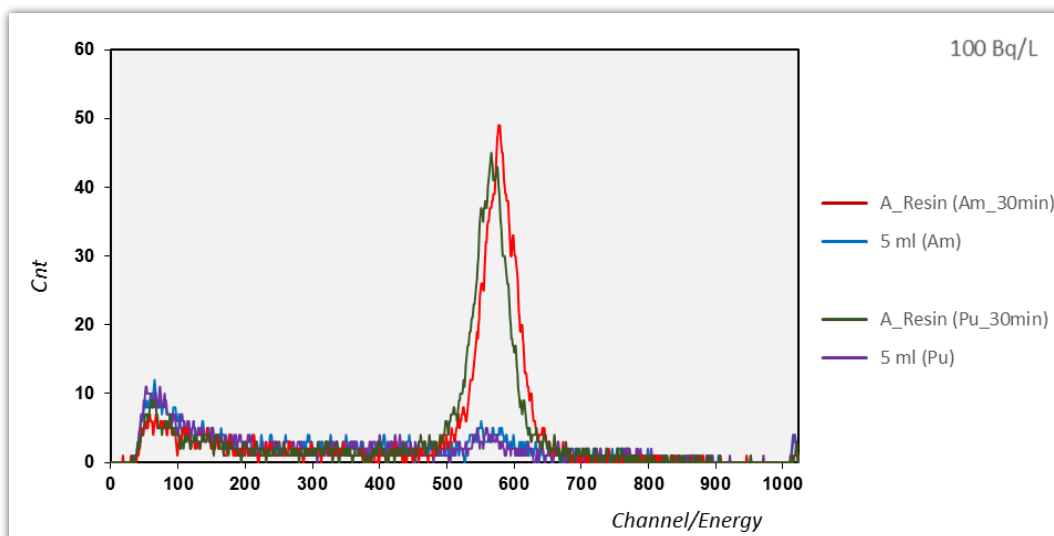
Dalším krokem bylo provedení úpravy stanoveného množství vzorku vody pomocí extrakčního sorbentu ve zvolených extrakčních dobách 30, 60 a 120 minut. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v Tabulce 6. 2D spektra, ve srovnání s měřením vzorku bez úpravy, jsou zobrazena v Příloze E.

Tabulka 6 Měření aktivity extrakčního sorbentu ($A = 100 \text{ Bq/l}$)

Doba extrakce [min]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	^{241}Am	^{238}Pu
30	95,4 % ± 3,7 %	95,2 % ± 3,7 %
60	99,6 % ± 3,4 %	97,5 % ± 3,6 %
120	101,4 % ± 3,4 %	97,0 % ± 3,6 %

Zdroj: vlastní výzkum

Zjištěné hodnoty relativní účinnosti měření převyšují 95 % u americia i plutonia již při extrakční době 30 min. Jak je z tabulky patrné, vlivem nižších aktivit dochází k nepatrnému zvýšení relativní chyby měření, v porovnání s předchozí částí. Ve srovnání s měřením vzorku bez úpravy bylo stanovení sumární aktivity mnohem efektivnější. Porovnání alfa spekter z měření aktivity extrakčního sorbentu (při extrakční době 30 min), společně se srovnáním alfa spektra z měření vzorku bez úpravy (5 ml vzorku), je zobrazeno na Obrázku 16.



Obrázek 16 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (100 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

3.2.3 Sledovaná objemová alfa aktivita 20 Bq/l

Poslední sledovanou objemovou aktivitou kontaminovaného vzorku vody bylo 20 Bq/l. Tato hodnota je pod úrovní minimální detekovatelné aktivity pro pevnolátkový i kapalinový scintilační detektor. Výběr hodnoty souvisí s nejvyšší přípustnou úrovní radioaktivní kontaminace tekutých potravin po jaderné havárii nebo jiném případě radiační mimořádné situace, udávané v příloze Nařízení rady (Euratom) 2016/52, a vycházející z doporučení IAEA, WHO nebo ICRP. Směrné hodnoty jsou v národní legislativě určeny ve vyhlášce SÚJB č. 307/2002 Sb., o radiační ochraně. Nejvyšší přípustné úrovně podle Nařízení rady (Euratom) 2016/52 jsou zmíněny v Příloze J.

Výsledky měření vzorku bez úpravy pro oba radionuklidy udává Tabulka 7.

Tabulka 7 Měření vzorku bez úpravy (A = 20 Bq/l)

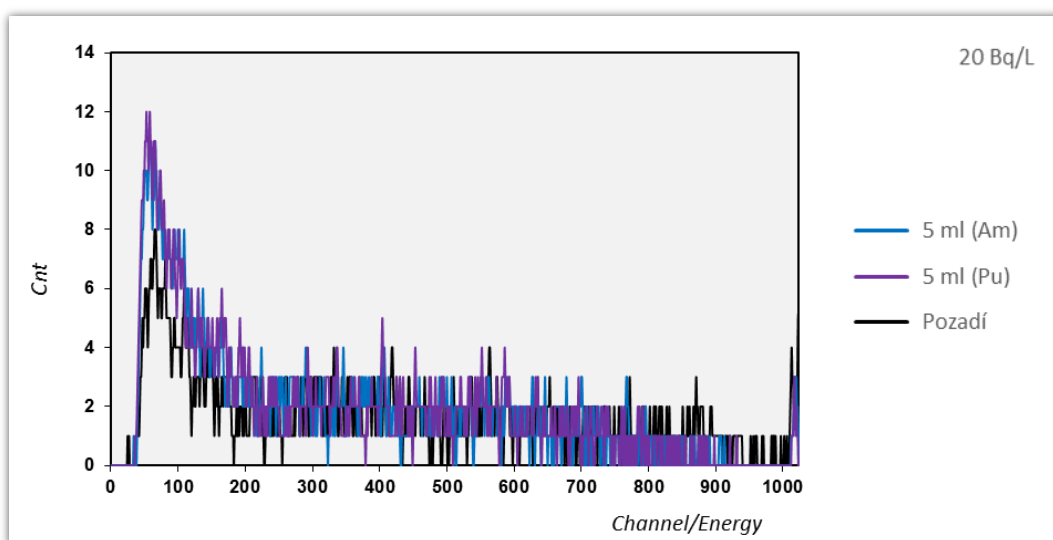
Objem pipetovaného vzorku [ml]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	²⁴¹ Am	²³⁸ Pu
Pevnolátkový scintilační detektor		
5	< MDA	< MDA
Kapalinová scintilace		
5	< MDA	< MDA

Zdroj: vlastní výzkum

Měření vzorku bez úpravy ve sledované objemové aktivitě bylo vyhodnoceno jako statisticky nesignifikantní z důvodu hodnot pod minimální detekovatelnou aktivitu obou přístrojů.

Pro dosažení alespoň hranice minimální detekovatelné aktivity metodou kapalinové scintilace by muselo být odpipetováno množství vody vyšší než samotného scintilačního koktejlu, což by ovšem znamenalo velkou relativní chybu měření a docházelo by ke značnému zhášení.

Jak je zobrazeno na Obrázku 17, alfa spektra z měření 5 ml vzorku obou radionuklidů jsou na hodnotě pozadí.



Obrázek 17 Alfa spektra 5 ml vzorku s ^{241}Am a ^{238}Pu ($A = 20 \text{ Bq/l}$)

Zdroj: vlastní výzkum

Následně byly provedeny úpravy stanoveného množství vzorku vody pomocí extrakčního sorbentu ve zvolených extrakčních časech 30, 60 a 120 minut. Zjištěné výsledky jsou uvedeny v Tabulce 8. 2D spektra, ve srovnání s měřením vzorku bez úpravy, jsou zobrazena v Příloze F.

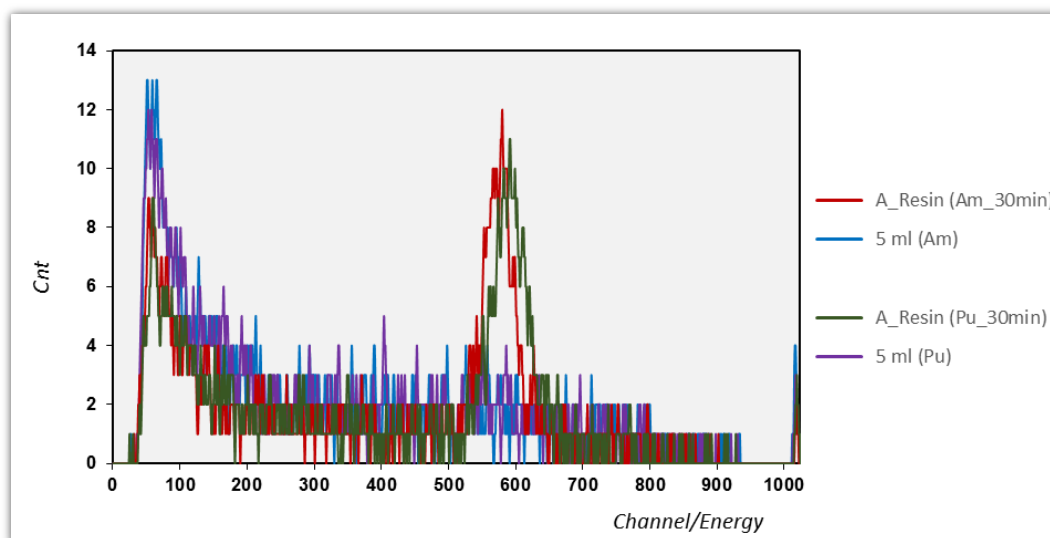
Tabulka 8 Měření aktivity extrakčního sorbentu ($A = 20 \text{ Bq/l}$)

Doba extrakce [min]	Průměrné relativní účinnosti měření	
	^{241}Am	^{238}Pu
30	94,2 % \pm 8,3 %	95,9 % \pm 9,5 %
60	101,9 % \pm 8,6 %	93,9 % \pm 9,4 %
120	101,0 % \pm 8,6 %	97,0 % \pm 9,5 %

Zdroj: vlastní výzkum

Výsledné relativní účinnosti měření dosahovaly vysokých hodnot i při velmi nízké sledované objemové aktivitě a v krátkých extrakčních dobách. Relativní chyba měření, která se vlivem nízkých aktivit opět nepatrně zvýšila, se hodnotami pohybuje v řádu jednotek Bq/l. Není proto pro potřeby rychlého stanovení sumární aktivity významná.

Porovnání alfa spekter z měření aktivity extrakčního sorbentu (při extrakční době 30 min), společně se srovnáním alfa spektra z měření vzorku bez úpravy (5 ml vzorku), je zobrazeno na Obrázku 18.



Obrázek 18 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (20 Bq/l)

Zdroj: vlastní výzkum

3.3 Vliv pH stanovovaného roztoku

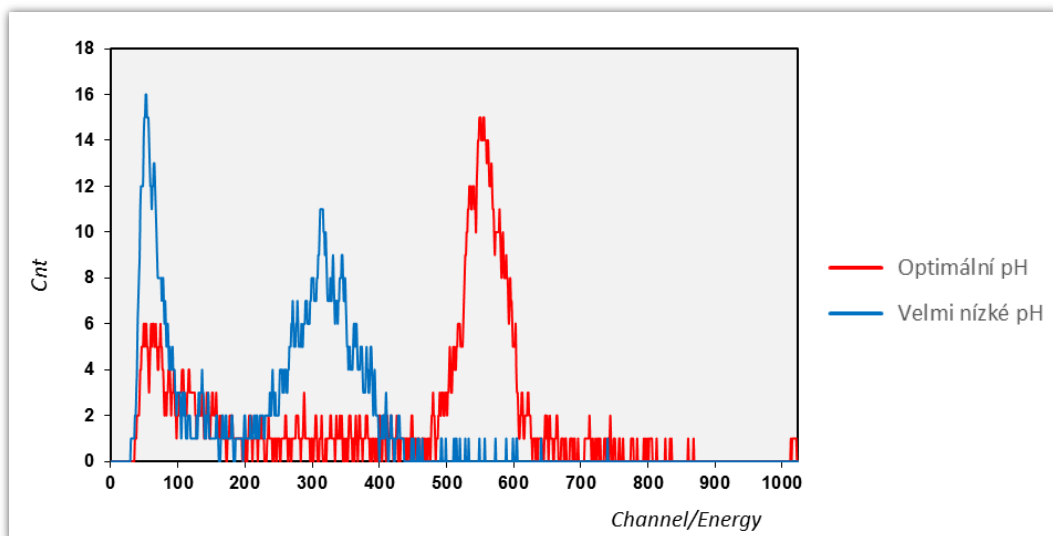
V další části výzkumné práce byl zkoumán vliv pH stanovovaného vzorku vody na extrakční vlastnosti sorbentu Actinide Resin. Stanovovaný roztok byl cíleně okyselen na hodnotu pH ~ 0, které by mohlo vzniknout při nedodržení metodiky odběru vzorků nebo chybou laboranta připravujícího vzorek. Pro okyselení byla použita koncentrovaná HNO₃, která je běžně používaná pro chemickou úpravu při odběru radioaktivních vzorků i při přípravě a úpravě vzorku v polní laboratoři. Ze vzorku bylo odpipetováno 5 ml do 15 ml scintilačního koktejlu. Tabulka 9 shrnuje výsledky relativní účinnosti měření vzorku bez úpravy u optimálního a velmi nízkého pH vzorku vody a aktivity extrakčního sorbentu po extrakční době 60 min metodou kapalinové scintilace.

Tabulka 9 Vliv pH stanovovaného vzorku

	Průměrné relativní účinnosti měření
Vzorek bez úpravy	
Optimální pH	97,3 % ± 4,4 %
Velmi nízké pH	77,8 % ± 3,9 %
Extrakční sorbent v přítomnosti velmi nízkého pH	
	78,1 % ± 0,8 %

Zdroj: vlastní výzkum

Při optimálním pH byly dosaženy vysoké relativní účinnosti měření. Na druhou stranu okyselený vzorek vykazoval o přibližně 20 % nižší relativní účinnost měření. Použitá HNO₃ ve scintilačním koktejlů způsobuje značné zhášení, jak je patrné i na Obrázku 19. Kromě chemického zhášení docházelo zcela jistě i k barevnému zhášení, neboť se po přidání vzorku vody do scintilačního koktejlu začalo projevovat jeho nažloutlé zabarvení. 2D spektra z měření vzorku s optimální a velmi nízkým pH jsou součástí Přílohy G.

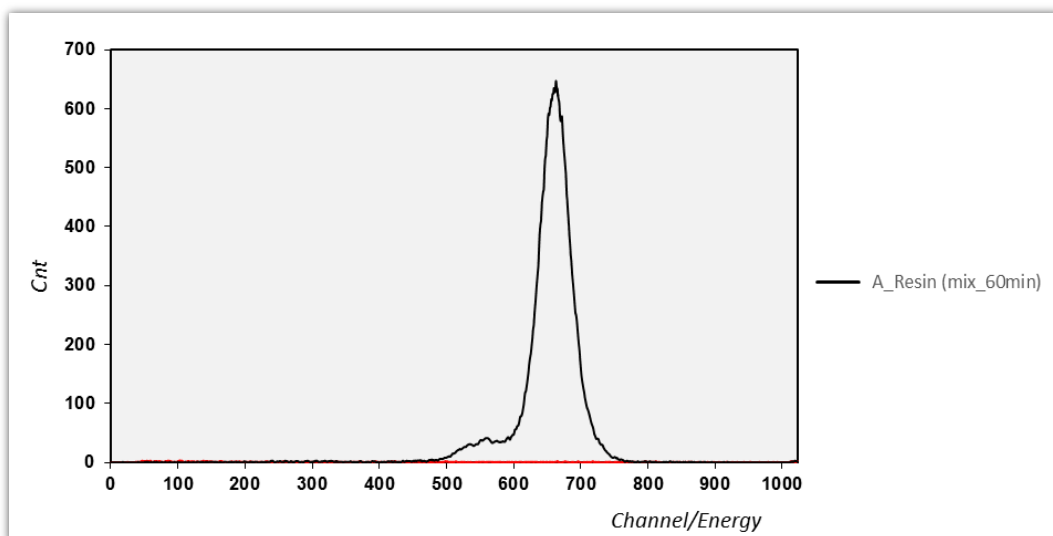


Obrázek 19 Porovnání alfa spekter vzorku bez úpravy s různým pH
Zdroj: vlastní výzkum

Při měření aktivity extrakčního sorbentu dosáhla relativní účinnost měření pouze 78 %. Z důvodu nedostatku sorbentu Actinide Resin nebylo provedeno měření sledované aktivity se vzorkem s oběma alfa radionuklidy při optimálním pH. Pokud se bude vycházet z již dostupných výsledků, můžeme přibližně stanovit, že vlivem velmi nízkého pH došlo ke snížení extrakce o necelých 20 %. Lze tedy konstatovat, že neoptimální podmínky rapidně snižují extrakční účinnost a úspěšné stanovení sumární alfa aktivity je na optimálním pH značně závislé. To potvrzuje i odborná literatura (Horwitz et al., 1997), která udává nižší extrakční koeficient pro všechny aktinoidy v prostředí se zvyšující se koncentrací minerálních kyselin.

Alfa spektrum z měření aktivity extrakčního sorbentu, který byl použit ve velmi kyselém prostředí, je zobrazeno na Obrázku 20. Je na něm patrný nepravidelný nárůst píku, který by mohl být způsoben vlivem kyseliny na extrakční sorbent. Na 2D spektru, které je zobrazeno v Příloze H, je tento nárůst patrnější.

Určitým řešením tohoto problému se jeví neutralizace vzorku vhodným hydroxidem, okyselení na správnou hodnotu pH a až následná extrakce alfa radionuklidů. Vzniklá sůl by však mohla ovlivnit extrakční vlastnosti sorbentu a proto tato problematika bude řešena v dalším výzkumu.

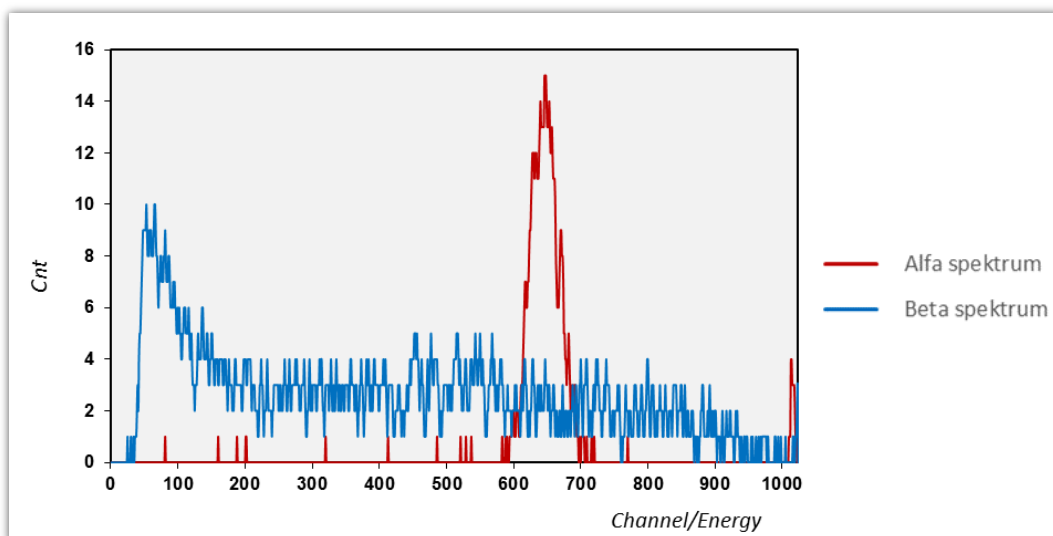


Obrázek 20 Alfa spektrum sorbentu po extrakci překyseleného vzorku
Zdroj: vlastní výzkum

3.4 Vliv přítomnosti beta radionuklidu

Při tomto experimentu byl zkoumán jednak samotný vliv přítomnosti beta radionuklidu na extrakci alfa radionuklidů do extrakčního sorbentu, a také možnost využití sorbentu k alfa/beta separaci v případě, že vzorek bude vykazovat vysokou alfa aktivitu, ale nízkou beta aktivitu.

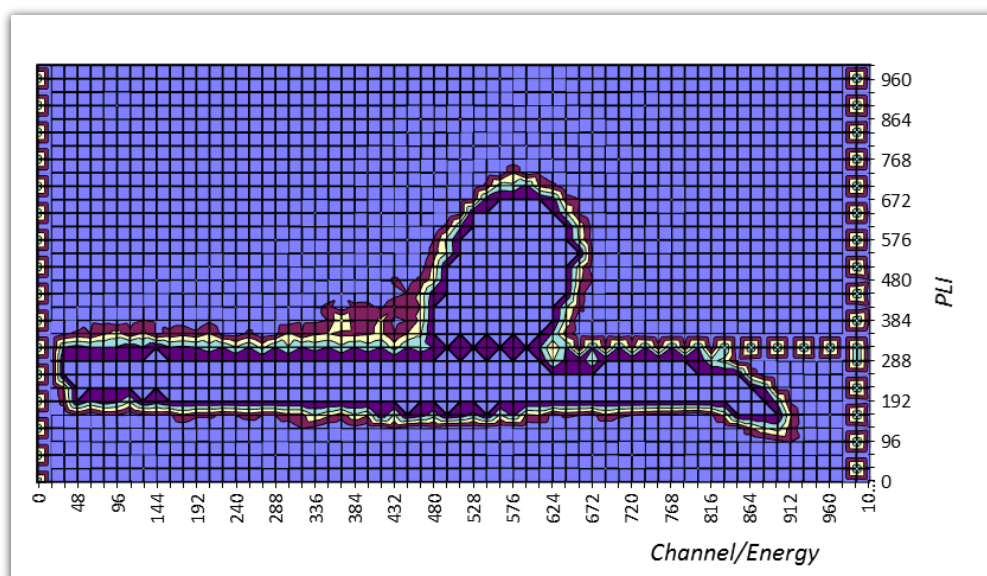
V prvním případě byl vzorek vody kontaminován stejnou objemovou aktivitou s využitím obou alfa radionuklidů a beta radionuklidu. Sumární aktivita vzorku byla nejprve ověřena pomocí 1 ml vzorku odpipetovaného do 15 ml scintilačního koktejlu. Alfa/beta spektrum smíšeného vzorku je zobrazeno na Obrázku 21 a 2D spektrum pak v Příloze I (Obrázek I1). Následně bylo přidáno 0,5 g sorbentu Actinide Resin a jeho další úprava byla shodná s předchozími měřeními. Doba extrakce byla 60 minut. Po filtraci byl proměřen jak samotný filtrát, tak extrakční sorbent.



Obrázek 21 Alfa/beta spektrum smíšeného vzorku
Zdroj: vlastní výzkum

Relativní účinnost měření sumární beta aktivity filtrátu dosáhla $63 \% \pm 2 \%$. Hodnota sumární alfa aktivity nepřesáhla minimální detekovatelnou aktivitu, ale z alfa spektra a 2D spektra měření bylo zjištěno, že ve filtrátu pravděpodobně budou přítomny alfa radionuklidy, které nebyly extrahovány. Z výsledku je zřejmé, že přibližně $37 \% \pm 2 \%$ beta radionuklidu, tedy ^{90}Sr , bylo extrahováno společně s alfa radionuklidy. Tato skutečnost ovlivnila i následné vyhodnocení 2D spektra (Příloha I Obrázek I2), zejména pak nalezení vhodné hodnoty diskriminace PLI, neboť vlivem vyšších aktivit došlo ke slévání spektra. Po provedených korekcích bylo stanoveno, že relativní účinnost měření sumární alfa aktivity dosáhla $81 \% \pm 1 \%$ a sumární beta aktivity $36 \% \pm 1 \%$. Výsledek měření sumární beta aktivity potvrdil původní předpoklad hodnoty extrahovaného beta radionuklidu. Z výsledku měření sumární alfa aktivity vyplývá, že přibližně 19 % směsi alfa radionuklidů nebylo extrahováno a radionuklidy jsou přítomny ve filtrátu. Pro jejich stanovení by bylo nutné provést další radiochemické úpravy, které vyžadují instrumentaci nenacházející se v polních podmínkách.

Ve druhém případě byl vzorek vody kontaminován dvojnásobnou objemovou aktivitou s využitím obou alfa radionuklidů a stejnou objemovou aktivitou beta radionuklidu jako v předchozím případě. Při tomto experimentu byla ověřována možnost alfa/beta separace. Východiskem byl fakt, že při měření vzorku bez úpravy metodou kapalinové scintilace, které je při takových aktivitách možné, dojde na 2D spektru ke slévání alfa a beta „okna“ a nebude možné tato okna relevantně rozdělit, jak je vyobrazeno na Obrázku 22. Určitou možnost pro stanovení skýtá použití menšího množství vzorku, který je pipetovaný do scintilačního koktejlu. Tato možnost ovšem nese riziko, že dominantnější radionuklid buď zakryje spektrum druhého, nebo bude sumární aktivita díky malému množství vzorku pod hodnotou minimální detekovatelné aktivity.



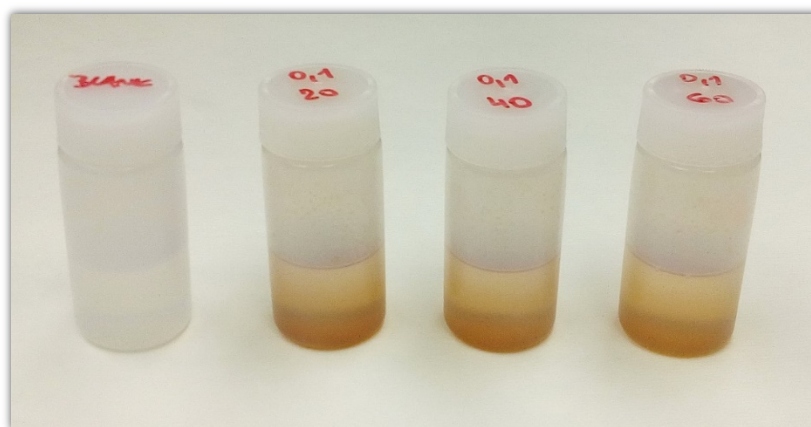
Obrázek 22 2D spektrum vzorku s vysokou alfa aktivitou, 5 ml mix (PLI 320)
Zdroj: vlastní výzkum

Při přípravě vzorku bylo postupováno stejně jako v prvním případě. V průběhu měření filtrátu a extrakčního sorbentu však bylo zhodnoceno, že tento způsob použití není vhodný pro možnost alfa/beta separace, a to z toho důvodu, že sice bylo možné změřit zbytkové sumární alfa/beta aktivity ve filtrátu, ale vzhledem k vysokým alfa aktivitám nebylo možné úspěšně vyhodnotit spektrum extrakčního sorbentu.

3.5 Další experimenty

Výzkumná práce na svém počátku předpokládala využití extrakčních sorbentů, jejichž podstatou je iontová výměna. Z odborných článků (Burnett et al., 1997) vyplývá, že vysokou afinitu k aktinoidům vykazuje i sorbent Diphonix® (Eichrom Tech., USA), který ve své struktuře obsahuje geminálně substituované skupiny difosfonové a sulfonové kyseliny, chemicky vázané polymerní maticí na styrenové bázi. Je považován za analog k použitému sorbentu DIPEX® a jeho využití proto bylo experimentálně zkoumáno.

Experiment probíhal za stejných podmínek, jako v případě studovaného sorbentu Actinide Resin. Po 30 minutové extrakční době ve vzorku vody, kontaminovaném pomocí ^{241}Am na objemovou aktivitu 1 000 Bq/l, byl přenesen do scintilačního koktejlu (Obrázek 23) a proměřován metodou kapalinové scintilace.

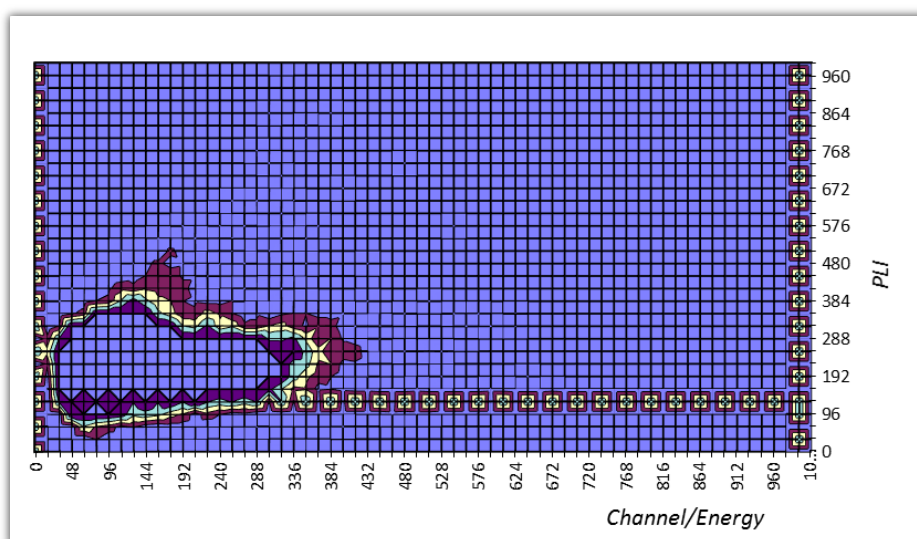


Obrázek 23 Sorbent Diphonix ve scintilačním koktejlu
Zdroj: vlastní výzkum

Tato možnost využití byla vyhodnocena jako neefektivní, neboť relativní účinnost měření dosahovala jen několika procent. Při bližším studování sorbentu bylo zjištěno, že neefektivita použití v zamýšlené podobě souvisí s jeho masivní strukturou, která pravděpodobně způsobuje absorpci málo pronikavého záření alfa. Přítomnost radionuklidu v sorbentu byla ověřena za použití polovodičové gamaspektrometrie pomocí HPGe detektoru, při které byla vyšetřována gama linie ^{241}Am v energii 59,5 keV. Díky metodě standardního přídatku a přepočtu pravděpodobnosti přeměny gama bylo kalkulováno, že se v sorbentu nachází přibližně 60 - 70 % vložené aktivity. Byly proto hledány možnosti, jak radionuklid ze sorbentu vyvézt.

L'Annunziata (2012b) uvádí, že vzhledem ke struktuře sorbentu je vyvázání radionuklidů značně problematické. Předkládá však dvě možnosti, použití silných komplexotvorných činidel nebo rozložení sorbentu. První možnost byla studována pomocí kyseliny 1-hydroxyethan-1,1-difosfonové (HEDPA) tak, že do scintilačního koktejlu byl přidáván 0,5M roztok. Nicméně díky zhášení a omezenému množství vkládané kyseliny nevykazovala výtěžnost více než 30 %.

Druhou možností, která se jevila mnohem slibněji, byl rozklad sorbentu. Byla zkoušena běžná i méně častá organická rozpouštědla, včetně jejich směsí. Vzhledem k tomu, že tento způsob rozkladu se příliš neosvědčil, sorbent byl nakonec rozkládán pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení MWS4 Speedwave (Berghof, Německo) v tlakové nádobě DAK-100. Sorbent byl pomocí směsi minerálních kyselin úspěšně rozložen a vykazoval slabě nažloutlé zbarvení. Po zředění rozkladné směsi a odpaření do minimálního podílu byl roztok posléze odpipetován do scintilačního koktejlu. I přes to, že směs byla v průběhu odpařování minimálně 10 krát zředěna vodou, docházelo k markantnímu zhášení scintilačního koktejlu, jak je patrné na Obrázku 24. Velký vliv na to mělo zejména použití kyseliny dusičné v rozkladné směsi. V následujícím výzkumu by proto mohly být hledány takové minerální kyseliny pro rozkladné směsi, které by byly pro následné měření metodou kapalinové scintilace vhodnější.



Obrázek 24 2D spektrum rozloženého sorbentu Diphonix (PLI 128)

Zdroj: vlastní výzkum

4 Závěr

Předkládaná bakalářská práce se zabývala možnostmi rychlého stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů v polních podmínkách. V souvislosti se zaváděnou metodou kapalinové scintilace byly hledány nové způsoby, jak zefektivnit přípravu vodných vzorků, které jsou kontaminované vojensky významnými alfa radionuklidy a vykazují nízké sumární aktivity, jejichž měření bylo pomocí rychlých metod bez úpravy vzorku značně neefektivní.

Pro přípravu vzorků byl vybrán sorbent Actinide Resin, který je zpravidla využíván pro extrakční chromatografii. Vzhledem k jeho vlastnostem je možné ho rovněž použít ve spojení s metodou kapalinové scintilace.

V průběhu výzkumné práce byla pozornost směřována zejména k extrakční kinetice sorbentu, tedy závislosti extrakce na čase, při různých objemových alfa aktivitách kontaminovaného vzorku vody. Z výsledků je patrné, že již po 30 minutové době extrakce jak v případě ^{241}Am , tak i ^{238}Pu , docházelo k více jak 90 % výtěžnosti u všech sledovaných objemových alfa aktivit. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u nižších aktivit (100 a 20 Bq/l), kdy po 30 minutové době extrakce bylo dosahováno výtěžnosti 94 - 95 % u ^{241}Am a 95 - 96 % pro ^{238}Pu . Nicméně měření nízkých aktivit v krátkých časech bylo zatíženo vzrůstající chybou měření, která je ovšem v podmínkách rychlého stanovení sumárních aktivit v polních podmínkách vykoupena rychlostí získání prvotních informací, zejména v prvních fázích monitorování mimořádné radiační situace.

Součástí výzkumu bylo i sledování vlivu dvou faktorů, které by mohly mít vliv na účinnost extrakce. U prvního faktoru, vlivu pH stanovovaného roztoku, bylo zjištěno, že zásadním způsobem narušuje extrakční vlastnosti sorbentu Actinide Resin. Při extrakci radionuklidů v prostředí velmi nízkého pH byla účinnost snížena až o 20 %. Pro dosahování relevantních výsledků je tedy bezpodmínečně nutné dodržet optimální pH stanovovaného roztoku. V případě druhého faktoru, vlivu přítomnosti beta radionuklidu, bylo pozorováno, že ^{90}Sr rovněž vykazuje afinitu k použitému sorbentu. Po 60 minutové době extrakce bylo pomocí sorbentu vyextrahováno přibližně 36 % uvedeného beta radionuklidu. Použitá extrakční metoda tedy není příliš vhodná pro alfa/beta separaci.

Samotná příprava vzorku pomocí extrakční metody se vyznačovala rychlostí a jednoduchostí, zejména ve spojení s použitím v podmínkách polní laboratoře. Při výzkumu byly použity pouze nástroje a pomůcky, které jsou součástí polních laboratoří. Vzhledem k tomu, že v průběhu nebyla zaznamenána žádná komplikace v souvislosti s použitým materiálem, není nutné laboratoře doplňovat žádným speciálním vybavením.

V následujícím výzkumu by měla být pozornost směřována k ověření extrakčních vlastností vzorků kontaminovaných dvěma a více alfa radionuklidy a ke zlepšení podmínek pro extrakci alfa radionuklidů, zvláště pak ve vztahu k pH stanovovaného roztoku. Budou hledány způsoby, jak upravit překyselený vodný vzorek a jak taková úprava ovlivňuje extrakční vlastnosti sorbentu Actinide Resin. V souvislosti s experimentem za použití sorbentu Diphonix, bude pokračovat snaha o jeho zpracování do podoby vhodné pro metodu kapalinové scintilace.

V kontextu s položenou výzkumnou otázkou, a v návaznosti na dosažené výsledky lze konstatovat, že **kapalinová scintilace ve spojení s přípravou vzorků pomocí extrakčních sorbentů je vhodnou metodou pro stanovení sumární aktivity v polních podmínkách.**

Cílem bakalářské práce bylo vytvořit metodiku stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů pomocí kapalinové scintilace. Metodika byla zpracována na základě výsledků výzkumné práce a je součástí **Přílohy K**. Ve vojenské praxi dojde k jejímu zavedení mezi metodiky analýzy vzorku pro radiometrickou část polní laboratoře Al-3. V případě dovybavení potřebnou instrumentací pro měření metodou kapalinové scintilace rovněž pro zavedenou polní laboratoř Al-2/r.

Je nutné poznamenat, že vytvořená metodika stanovení si nedává za cíl nahrazovat jakoukoliv stávající metodu, ale spíše je vhodně doplňovat za účelem zvýšení stávajících schopností a možností provádění polní radiometrické analýzy, zejména pak vzorků vykazující nízké alfa aktivity. Při použití metody je možné, již za hodinu od přijetí vzorku, poskytnout relevantní informace o sumárních alfa aktivitách na úrovni směrné hodnoty nejvyšší přípustné úrovně radioaktivní kontaminace pitné vody pro mimořádnou radiační situaci.

5 Seznam informačních zdrojů

- AČR, 2015. Monitorování radiační situace v míru silami a prostředky Armády České republiky. Praha. Vojenský předpis Chem-1-5.
- AMRANI, D., D. E. CHEROUATI a M. CHERCHALI, 2000. Groundwater radon measurements in Algeria. *Journal of Environmental Radioactivity*. **51**(2), 173-180. DOI: 10.1016/S0265-931X(99)00121-6.
- ARNDT, Michael F., 2010. *Evaluation of gross alpha and uranium measurements for MCL compliance*. Denver: Water Research Foundation. ISBN 978-1-60573-096-7. Dostupné také z: <http://www.waterrf.org/PublicReportLibrary/3028.pdf>
- ARNOLD, Brian, 2015. Developing the "State of the Art" Alpha/Beta Counting System. In: *Health Physics Instrumentation Committee Meeting 2015*. Los Alamos: HPIC.
- BISWAS, S., J. FERDOUS, A. BEGUM a N. FERDOUS, 2015. Study of Gross Alpha and Gross Beta Radioactivities in Environmental Samples. *Journal of Scientific Research*. **7**(1-2), 35-44.
- BURNETT, W. C., D. R. CORBETT, M. SCHULTZ, E. P. HORWITZ, R. CHIARIZIA, M. DIETZ, Anil THAKKAR a M. FERN, 1997. Pre-concentration of actinide elements from soils and large volume water samples using extraction chromatography. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **226**(1), 121-127.
- BUCHTELA, Karl a Georg STEINHAUSER, 2012. Gas Ionization Detectors. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of radioactivity analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 190-231. ISBN 978-0-12-384873-4.
- BUŇATA, M. a R. FILGAS, 2007. Stanovení kontaminace alfa ve vzduchu pomocí Frischovy komory - minimálně detekovatelné aktivity. In: *XXIX. Dny radiační ochrany: sborník rozšířených abstraktů*. Praha: ČVUT, s. 75-78. ISBN 978-80-01-03901-4.
- ČERNÁ, Anna, 2013. *Stanovení sumárních alfa a beta aktivit vybraných vzorků metodou kapalínové scintilace s využitím mikrovlnného rozkladu*. Brno. Diplomová práce. Univerzita obrany, Ústav OPZHN. Vedoucí práce Ing. Daniel SAS, Ph.D.
- ČUDA, P., J. KAREŠ, K. ŠEBESTA, J. NAVRÁTIL a J. MATOUŠEK, 2004. *Převozní polní chemická laboratoř (kontejner) PPCHL-AL-2: Radiometrická část laboratoře AL-2/r*. Brno: VTÚO. Konečný projekt.
- DAS, A. a T. FERBEL, 2003. *Introduction to nuclear and particle physics*. 2nd ed. Singapore: World Scientific. ISBN 981-238-744-7.

- DVOŘÁK, Tomáš, Rudolf FARNÍK a Petr ŽUJA, 2005. *Výzbroj chemického vojska Díl I: Přístroje radiačního a chemického průzkumu a dozimetrické a chemické kontroly*. Vyškov: Univerzita obrany - Ústav ochrany proti zbraním hromadného ničení. S 3658.
- EICHROM, 2014. *Gross Alpha Radioactivity in Water*. Version 1.1. Eichrom Technologies, LLC. Analytical Procedure.
- EUROATOM, 2016. Nařízení Rady (Euratom) 2016/52 ze dne 15. ledna 2016, kterým se stanoví nejvyšší přípustné úrovně radioaktivní kontaminace potravin a krmiv po jaderné havárii nebo jiném případě radiační mimořádné situace. In: *EUR-Lex* [právní informační systém]. [cit. 25. 2. 2016]. Dostupné také z: http://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/TXT/?uri=uriserv:OJ.L_.2016.013.01.0002.01.CES.
- FÉNYES, T., 2011. Basic Properties of the Atomic Nucleus. In: VÉRTES, Attila, Sándor NAGY, Zoltán KLENCŠÁR, Rezső G. LOVAS a Frank RÖSCH (eds.). *Handbook of nuclear chemistry*. 2nd ed. Heidelberg: Springer, s. 39-141. ISBN 978-1-4419-0719-6.
- GRIFFIN, H. C., 2011. Radiation Detection. In: VÉRTES, Attila, Sándor NAGY, Zoltán KLENCŠÁR, Rezső G. LOVAS a Frank RÖSCH (eds.). *Handbook of nuclear chemistry*. 2nd ed. Heidelberg: Springer, s. 2259-2286. ISBN 978-1-4419-0719-6
- GROSSI, C., A. VARGAS, A. CAMACHO, I. LÓPEZ-COTO, J.P. BOLÍVAR, Yu XIA a F. CONEN, 2011. Inter-comparison of different direct and indirect methods to determine radon flux from soil. *Radiation Measurements*. **46**(1), 112-118. DOI: 10.1016/j.radmeas.2010.07.021. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350448710002921>
- GUPTA, Tapan K., 2013. *Radiation, ionization, and detection in nuclear medicine*. New York: Springer. ISBN 978-3-642-34075-8.
- HÁLA, Jiří. 2013. *Radioaktivní izotopy*. Tišnov: Sursum. ISBN 978-80-7323-248-1.
- HAPPEL, S., P. LETESSIER, W. ENSINGER, J. H. EIKENBERG, A. H. THAKKAR a E. P. HORWITZ, 2004. Gross alpha determination in drinking water using a highly specific resin and LSC. *Applied Radiation and Isotopes*. **61**(2-3), 339-344. DOI: 10.1016/j.apradiso.2004.03.005
- HARTMANN, A., J. HUTSCH, F. KRÜGER, M. SOBIELLA, H. WILSENACH a K. ZUBER, 2016. Design and performance of an ionisation chamber for the measurement of low alpha-activities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **814**, 12-18. DOI: 10.1016/j.nima.2016.01.033.

- HIDEX, 2005. *TRIATHLER: Owner's Handbook*. Finlad: Hidex, Oy.
- HORWITZ, E. Philip, Renato CHIARIZIA a Mark L. DIETZ, 1997. DIPEX: A new extraction chromatographic material for the separation and preconcentration of actinides from aqueous solution. *Reactive and Functional Polymers*. **33**(1), 25-36. DOI: 10.1016/S1381-5148(97)00013-8.
- HŮLKA, J., V. BEČKOVÁ a I. MALÁTOVÁ, 2007. Možnost velmi rychlého semikvantitativního vysoké kontaminace vody a životního prostředí alfa-radionuklidů - měření in situ. In: *Radiologické metody v hydrosféře 07*. Chrudim: EKOMONITOR, s. 22-25. ISBN 80-86832-25-8.
- CHOPPIN, Gregory, Jan-Olov LILJENZIN, Jan RYDBERG a Christian EKBERG, 2013. *Radiochemistry and nuclear chemistry*. 4th ed. Boston: Elsevier/Academic Press. ISBN 01-240-5897-3.
- ICRP 103, 2007. *Doporučení Mezinárodní komise radiologické ochrany: Publikace 103*. Přeložil Vladislav Klener. Praha: Státní úřad pro jadernou bezpečnost. Dostupné také z: https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/radiacni-ochrana/ICRP103_dokument.pdf
- JAHODA, Keith a Dan MCCAMMON, 1988. Proportional counters as low energy photon detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. **272**(3), 800-813. DOI: 10.1016/0168-9002(88)90762-0. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0168900288907620>
- JANDA, Jiří. 2012. *Stanovení vojensky významných alfa radionuklidů pomocí kapalinové scintilace a alfa spektrometrie*. Vyškov. Disertační práce. Univerzita obrany, Ústav OPZHN. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr SLÁDEK, CSc.
- KADA, Wataru, Nidal DWAIKAT, Jun DATEMICHII, Fuminobu SATO, Isao MURATA, Yushi KATO a Toshiyuki IIDA, 2010. A twin-type airflow pulse ionization chamber for continuous alpha-radioactivity monitoring in atmosphere. *Radiation Measurements*. **45**(9), 1044-1048. DOI: 10.1016/j.radmeas.2010.07.032.
- KNOLL, Glenn F., 2010. *Radiation detection and measurement*. 4th ed. Hoboken, N.J.: Wiley. ISBN 978-0-470-13148-0.
- KÓNYA, József a Noémi M. NAGY, 2012. *Nuclear and radiochemistry*. Waltham, MA: Elsevier. ISBN 01-239-1430-2.

- LAVI, N., V. STEINER a Z. ALFASSI. 2009. Measurement of radon emanation in construction materials. *Radiation Measurements*. **44**(4), 396-400. DOI: 10.1016/j.radmeas.2009.04.009. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350448709000869>
- L'ANNUNZIATA, Michael F., 2007. *Radioactivity: introduction and history*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-0-444-52715-8.
- L'ANNUNZIATA, Michael F., 2012a. Radiation Physics and Radionuclide Decay. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 1-162. ISBN 978-0-12-384873-4.
- L'ANNUNZIATA, Michael F., 2012b. Liquid Scintillation Analysis: Principles and Practice. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 243-573. ISBN 978-0-12-384873-4.
- L'ANNUNZIATA, Michael F., 2012c. Solid Scintillation Analysis. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 1020-1115. ISBN 978-0-12-384873-4.
- MAGILL, Joseph a Jean GALY, 2005. *Radioactivity - radionuclides - radiation*. Heidelberg: Springer. ISBN 35-402-1116-0.
- MARLAP, 2004. *Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual*. EPA 402-B-04-001A.
- MARTIN, James E., 2013. *Physics for radiation protection*. 3rd ed. New York: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-41176-4.
- NATO, 2010. *CBRN Defence on Operations - ATP-3.8.1: Volume 1*. Edition A. Brussels: NATO Standardization Agency.
- NATO, 2015. *NATO Handbook for Sampling and Identification of Biological, Chemical and Radiological Agents (SIBCRA) - AEP-66*. Edition A. Brussels: NATO Standardization Agency.
- NUVIA, 2013. *Výroba scintilačních detektorů*. Třebíč: NUVIA a.s. Dostupné také z: http://www.nuvia.cz/ke-stazeni/cs/produkty/radiometricke-systemy/envinet_kl-dtd-cz-a4_20130829.pdf
- ORDELA, 2011. *ORDELA Model 8600A-LB Datasheet*. Oak Ridge. Dostupné také z: <http://www.ordela.com/PDF/8600A-LB.pdf>
- ORTEC, 2012. *Introduction to Charged-Particle Detectors*. Oak Ridge. Dostupné také z: <http://www.ortec-online.com/download/introduction-charged-particle-detectors.pdf>

- ORTEC, 2014. *Alpha/Beta Counting Automatic Systems*. Oak Ridge. Dostupné také z: <http://www.ortec-online.com/download/AB-Automatic.pdf>
- RADAL, 2009. *Rychlé stanovení celkové aktivity alfa a beta*. VF, a.s. Výzkum metod odběru a úprav radioaktivních vzorků vhodných pro polní analytické metody.
- SAHA, Gopal B., 2006. *Physics and radiobiology of nuclear medicine*. 3rd ed. New York: Springer. ISBN 978-0387-30754-1.
- SÁNCHEZ, A. B., A. SÁNCHEZ a J. PÉREZ, 2013. On the use of different scintillation cocktails for determining gross alpha and beta activities in water samples. *Applied Radiation and Isotopes*. **81**, 175-178. DOI: 10.1016/j.apradiso.2013.03.038. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969804313001280>
- SAS, D., P. SLÁDEK a J. JANDA. 2010. Measuring alpha and beta activity of filter and swab samples with LSC. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **286**(2), 513-517. DOI: 10.1007/s10967-010-0754-7. ISSN 0236-5731.
- SCARPITTA, Salvatore C., Robert P. MILTENBERGER, Robert GASCHOTT a Nina CARTE, 2003. Rapid analytical technique to identify alpha emitting isotopes in water, air-filters, urine, and solid matrices using a Frisch Grid detector. *Health Physics*. **84**(4), 492-501. DOI: 10.1097/00004032-200304000-00009.
- SILL, C. W., 1992. *Rapid monitoring of soil, smears, and air dusts by direct large-area alpha spectrometry*. Washington: US Govt. Printing Office Dep. U.S. DoE Report.
- SILVA, Dutra R., 2015. Ionizing Radiation Detectors. In: NENOI, Mitsuru (ed.). *Evolution of Ionizing Radiation Research*. s. 189-209. ISBN 978-953-51-2167-1.
- THERMO, 2012. *RadEye Selection Guide: Handheld Detection for Any Scenario*. Thermo Fisher Scientific Inc. Dostupné také z: <http://www.thermoscientific.com/en/products/portables.html>
- TURNER, James E., 2007. *Atoms, radiation, and radiation protection*. 3rd ed. New York: Wiley-VCH. ISBN 978-3-527-40606-7.
- VAJDA, Nora, Paul MARTIN a Chang-Kyu KIM., 2012. Alpha Spectrometry. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 363-422. ISBN 978-0-12-384873-4.
- VERPLANCKE, J., P. FETTWEIS, R. VENKATARAMAN, B. YOUNG a H. SCHWENN, 2012. Semiconductor Detectors. In: L'ANNUNZIATA, Michael F. (ed.). *Handbook of Radioactivity Analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier, s. 299-362. ISBN 978-0-12-384873-4.

6 Seznam obrázků a tabulek

Obrázek 1 Braggova křivka ionizace ^{210}Po a ^{214}Po v závislosti na doletu ve vzduchu	19
Obrázek 2 Graf závislosti počtu iontových párů na pracovním napětí	21
Obrázek 3 Obecné schéma scintilačního detektoru	27
Obrázek 4 Obecné schéma procesu zhášení	31
Obrázek 5 Triathler TM Liquid Scintillation Counter a PC se softwarem ComFiler	34
Obrázek 6 Odparek na měřící misce (vlevo) a miska pro měření pozadí (vpravo)	35
Obrázek 7 Kontrola pH	36
Obrázek 8 Vzorek se sorbentem	36
Obrázek 9 Filtrační aparatura	37
Obrázek 10 Sorbent po filtraci	37
Obrázek 11 Sorbent před přenosem do scintilační lahvičky	37
Obrázek 12 Alfa spektra ^{241}Am a ^{238}Pu v závislosti na množství vzorku (1 000 Bq/l)	41
Obrázek 13 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (1 000 Bq/l)	43
Obrázek 14 Alfa spektra s a bez přítomnosti filtračního papíru	44
Obrázek 15 Alfa spektra 5 ml vzorku s ^{241}Am a ^{238}Pu (100 Bq/l)	46
Obrázek 16 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (100 Bq/l)	47
Obrázek 17 Alfa spektra 5 ml vzorku s ^{241}Am a ^{238}Pu (A = 20 Bq/l)	48
Obrázek 18 Alfa spektra měření aktivity extrakčního sorbentu (20 Bq/l)	49
Obrázek 19 Porovnání alfa spekter vzorku bez úpravy s různým pH	51
Obrázek 20 Alfa spektrum sorbentu po extrakci překyseleného vzorku	52
Obrázek 21 Alfa/beta spektrum smíšeného vzorku	53
Obrázek 22 2D spektrum vzorku s vysokou alfa aktivitou, 5 ml mix (PLI 320)	54
Obrázek 23 Sorbent Diphonix ve scintilačním koktejlu	55
Obrázek 24 2D spektrum rozloženého sorbentu Diphonix (PLI 128)	56

Tabulka 1 Minimální detekovatelné aktivity.....	39
Tabulka 2 Měření vzorku bez úpravy (A = 1 000 Bq/l).....	40
Tabulka 3 Měření aktivity extrakčního sorbentu (A = 1 000 Bq/l)	42
Tabulka 4 Měření aktivity extrakčního sorbentu a filtračního papíru	43
Tabulka 5 Měření vzorku bez úpravy (A = 100 Bq/l).....	45
Tabulka 6 Měření aktivity extrakčního sorbentu (A = 100 Bq/l).....	46
Tabulka 7 Měření vzorku bez úpravy (A = 20 Bq/l)	47
Tabulka 8 Měření aktivity extrakčního sorbentu (A = 20 Bq/l).....	49
Tabulka 9 Vliv pH stanovovaného vzorku.....	50

7 Seznam příloh

Příloha A Přehled vojensky významných alfa radionuklidů

Příloha B Příklady vhodných přístrojů pro detekci a spektrometrii záření alfa

Příloha C Ukázka nastavení hodnoty alfa/beta diskriminace (PLI)

Příloha D Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 1 000 Bq/l

Příloha E Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 100 Bq/l

Příloha F Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 20 Bq/l

Příloha G Ukázka 2D spekter ze zkoumání vlivu pH stanovovaného roztoku

Příloha H Ukázka 2D spektra extrakčního sorbentu po extrakci z kyselého prostředí

Příloha I Ukázka 2D spekter ze zkoumání vlivu přítomnosti beta radionuklidu

Příloha J Nejvyšší přípustné úrovně radioaktivní kontaminace potravin

Příloha K Metodika stanovení sumární aktivity alfa radionuklidů

Příloha A Přehled vojensky významných alfa radionuklidů

Radionuclide	Half-Life	Energy (E) [keV]	Emission probability (P _r)
U-234	2.457 10 ⁵ a	4774.8	0.725
		4722.6	0.275
U-235	7.037 10 ⁸ a	4597	0.05
		4556	0.04
		4400	0.57
		4368	0.18
		4344	0.02
		4324	0.05
		4216	0.07
U-234	2.457 10 ⁵ a	4774.8	0.725
		4722.6	0.275
U-235	7.037 10 ⁸ a	4597	0.05
		4556	0.04
		4400	0.57
		4368	0.18
		4344	0.02
		4324	0.05
		4216	0.07
U-238	4.468 10 ⁹ a	4197	0.77
		4150	0.23
Pu-238	87.7 a	5499.07	0.715
		5456.3	0.285
Pu-239	2.411 10 ⁴ a	5156.6	0.733
		5143.8	0.151
		5105.0	0.115
Pu-240	6.563 10 ³ a	5168.17	0.7351
		5123.68	0.2639
Pu-242	3.735 10 ⁵ a	4900.5	0.770
		4856.2	0.230
Am-241	433.0 a	5485.60	0.852
		5442.90	0.131
Cm-242	162.94 d	6112.77	0.738
		6069.42	0.262
Cm-244	18.10 a	5804.82	0.764
		5762.70	0.236

Tabulka A1 Vojensky významné alfa radionuklidy

Zdroj: NATO (2015)

Příloha B Příklady vhodných přístrojů pro detekci a spektrometrii záření alfa



Obrázek B1 Ionizační komora s Frischovou mřížkou ORDELA Model 8210A

Zdroj: ORDELA, Inc.; dostupné z <http://www.ordela.com/pics/8210a.jpg>



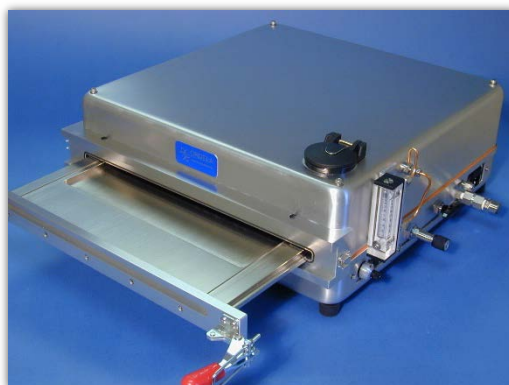
Obrázek B2 MicroCont II

Zdroj: vlastní



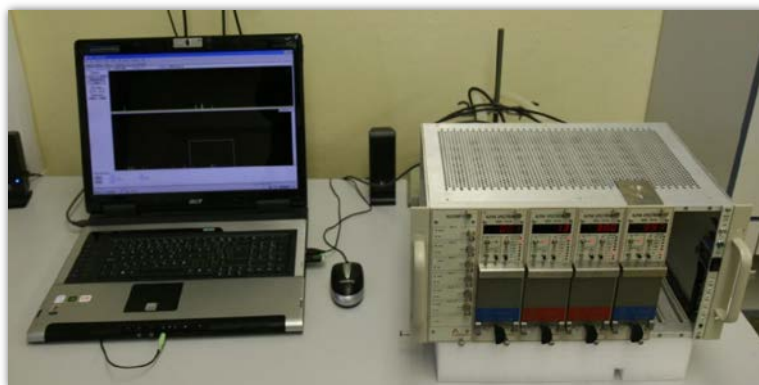
Obrázek B3 Sonda HGZ k MicroCont II

Zdroj: vlastní



Obrázek B4 ORDELA Model 8600A-LB

Zdroj: ORDELA, Inc. Dostupné z: <http://www.ordela.com/pics/8600A-LB.jpg>



Obrázek B5 Alfa spektrometr Model 7401VR se čtyřmi alfa detekčními komorami

Zdroj: vlastní



Obrázek B6 iSolo® Alpha/Beta Counting Systém

Zdroj: Canberra Industries, Inc.;

dostupné z: http://www.canberra.com/products/radiochemistry_lab/alpha-beta-counters.asp



Obrázek B7 Prototyp Easy Count HPIC 2014

Zdroj: Savannah River Nuclear Solutions, LLC.;

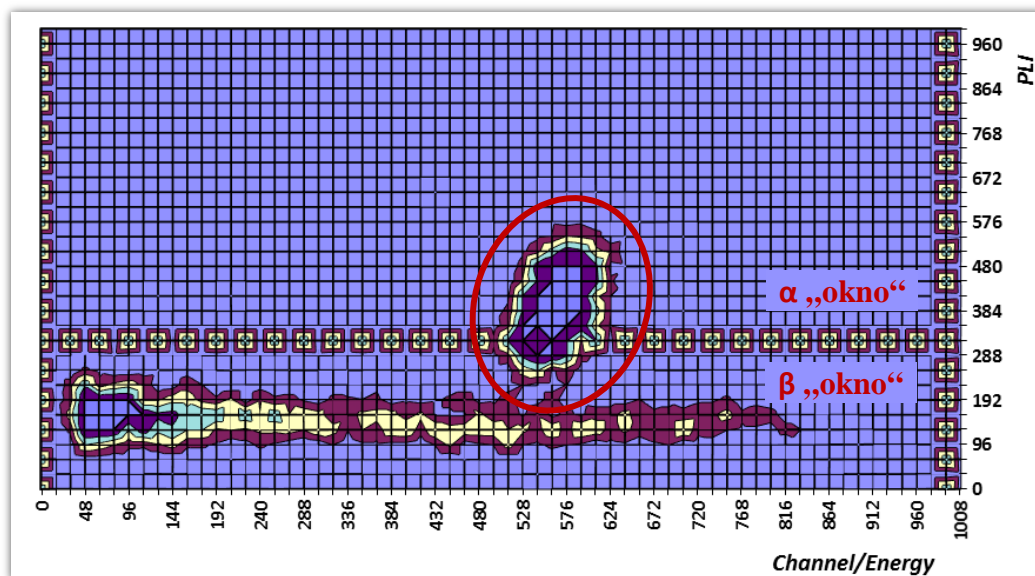
dostupné z: <http://hpicorg.com/downloads/Easy%20Count%20HPIC%202014>



Obrázek B8 Alpha/Beta Counter HandECount

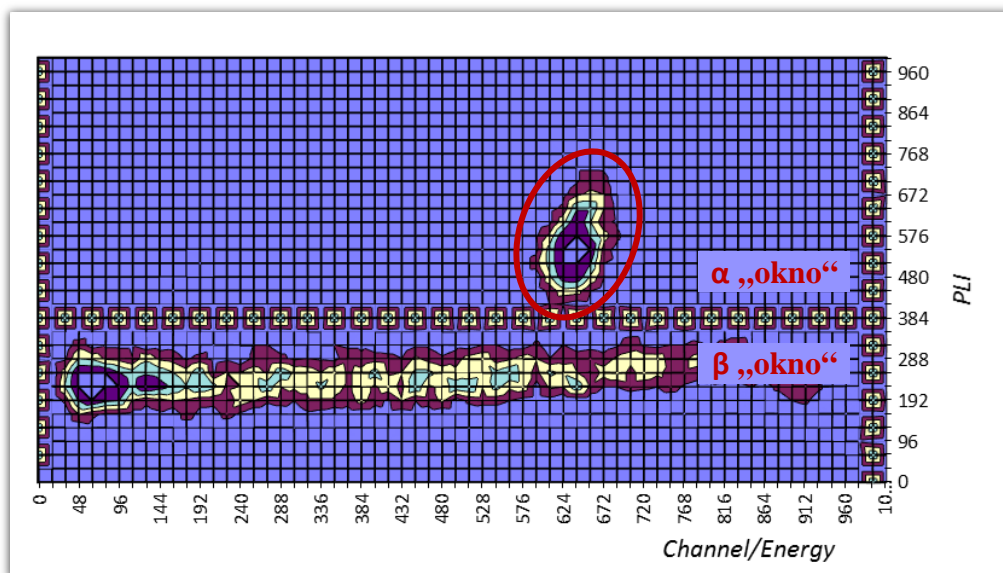
Zdroj: vlastní

Příloha C Ukázka nastavení hodnoty alfa/beta diskriminace (PLI)



Obrázek C1 Nevhodně zvolená hladina alfa/beta diskriminace (PLI)

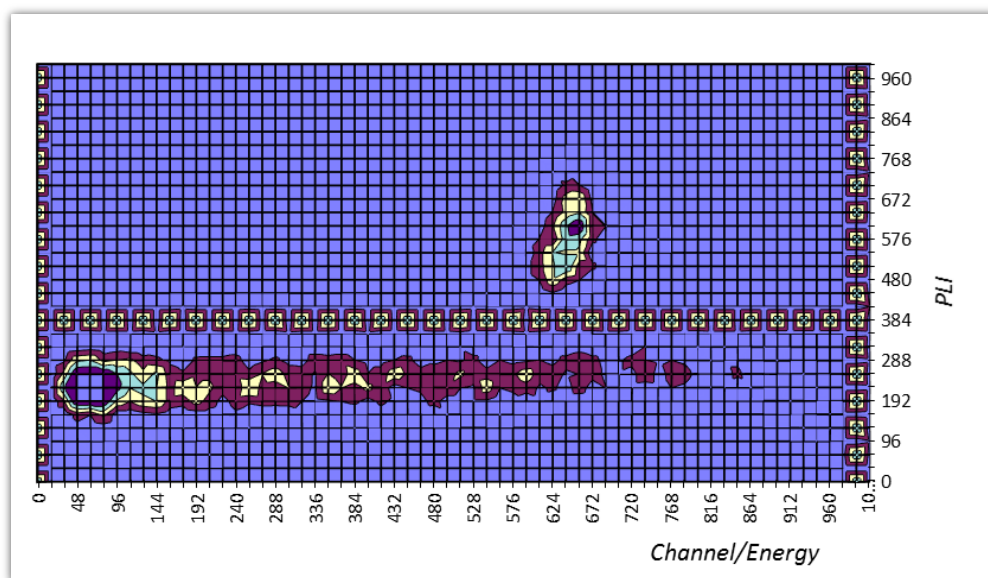
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek C2 Vhodně zvolená hladina alfa/beta diskriminace (PLI)

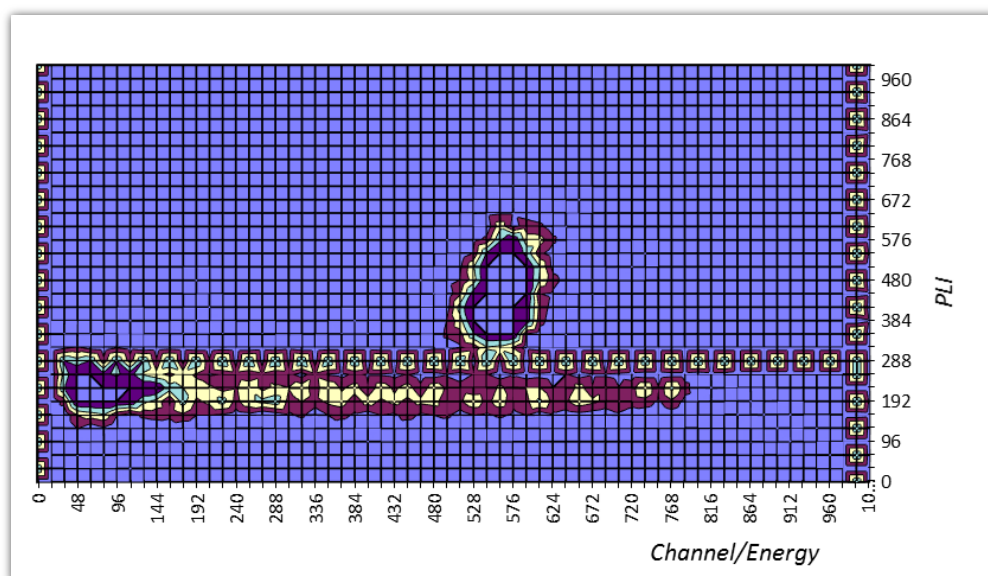
Zdroj: vlastní výzkum

Příloha D Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 1 000 Bq/l



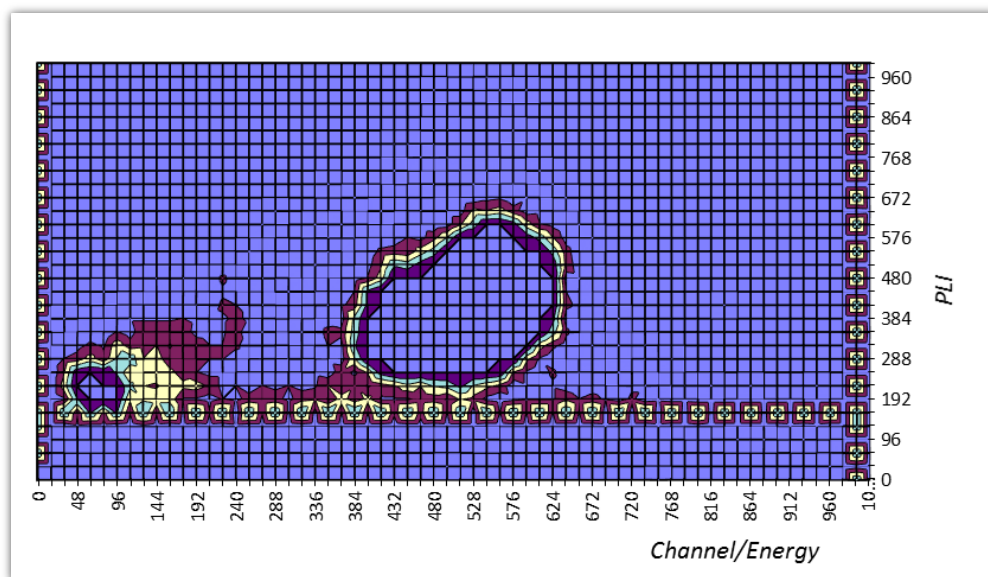
Obrázek D1 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 1 ml, ^{241}Am (PLI 384)

Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek D2 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{241}Am (PLI 288)

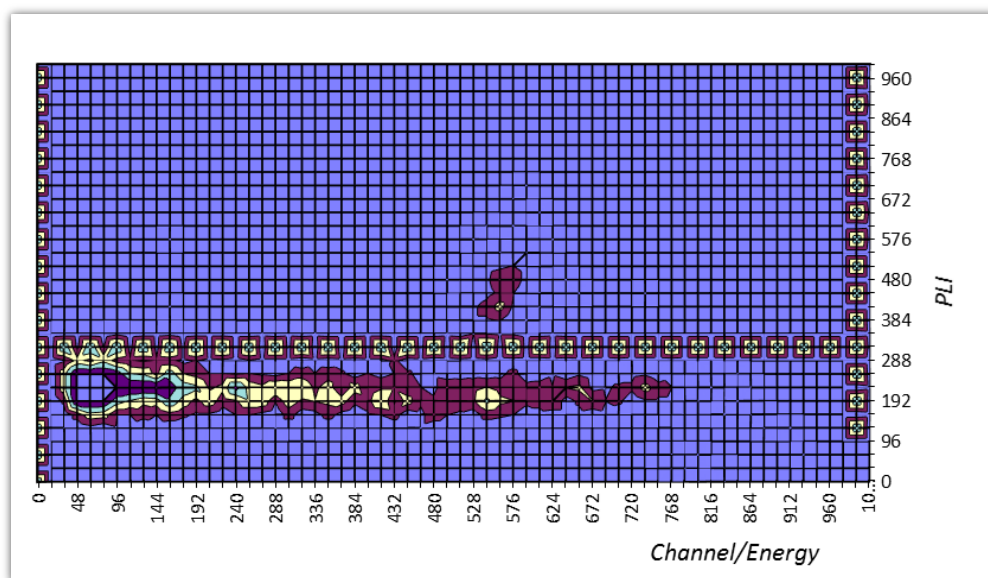
Zdroj: vlastní výzkum



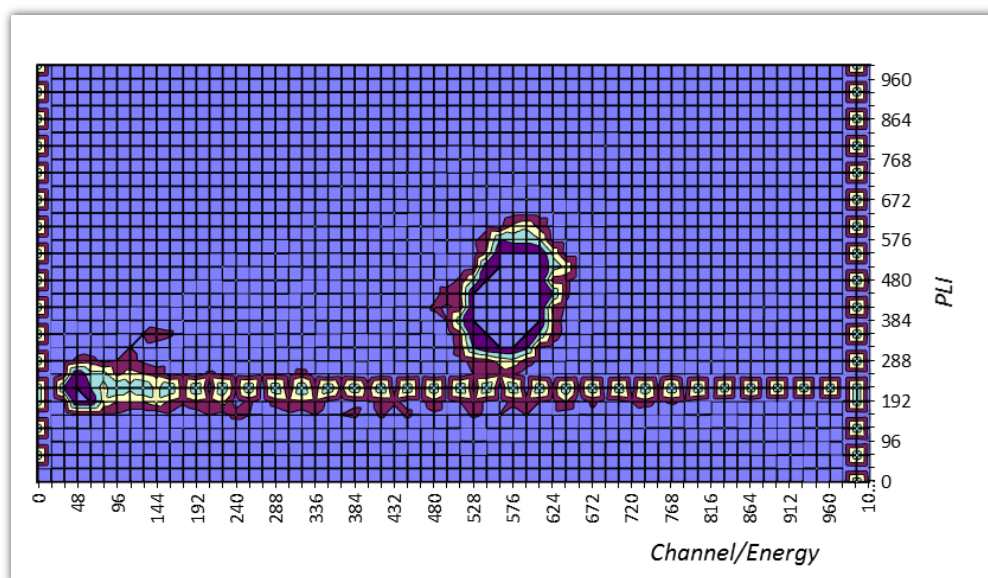
Obrázek D3 2D spektrum měření extrakčního sorbentu - extrakce 30 min, ^{241}Am (PLI 160)

Zdroj: vlastní výzkum

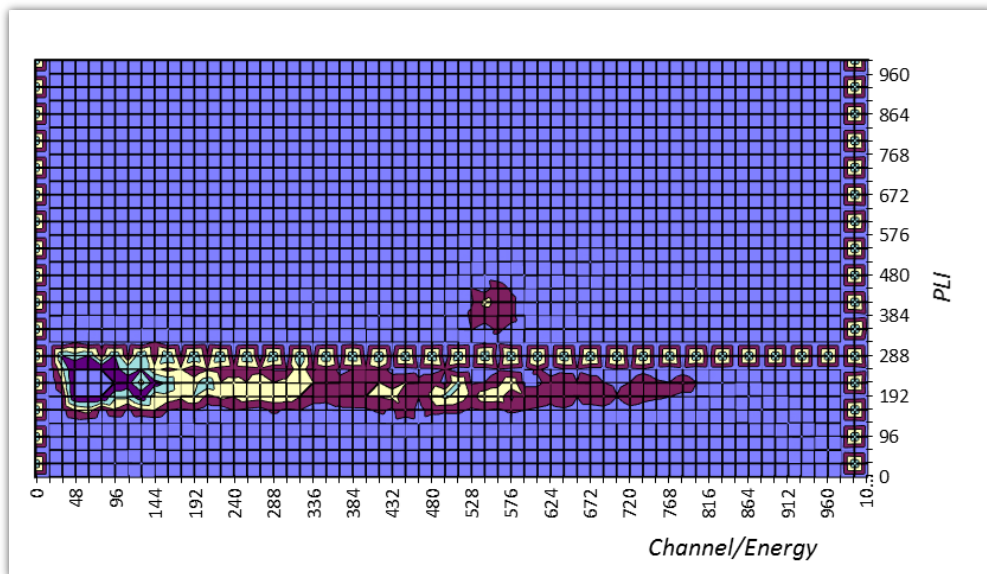
Příloha E Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 100 Bq/l



Obrázek E1 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{241}Am (PLI 320)
Zdroj: vlastní výzkum

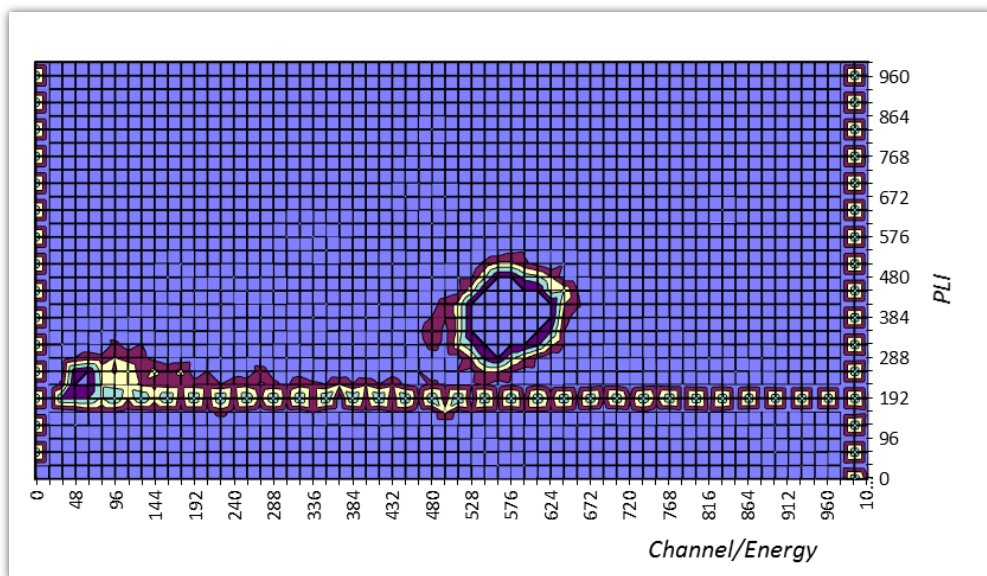


Obrázek E2 2D spektrum měření extrakčního sorbentu - extrakce 30 min, ^{241}Am (PLI 224)
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek E3 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{238}Pu (PLI 288)

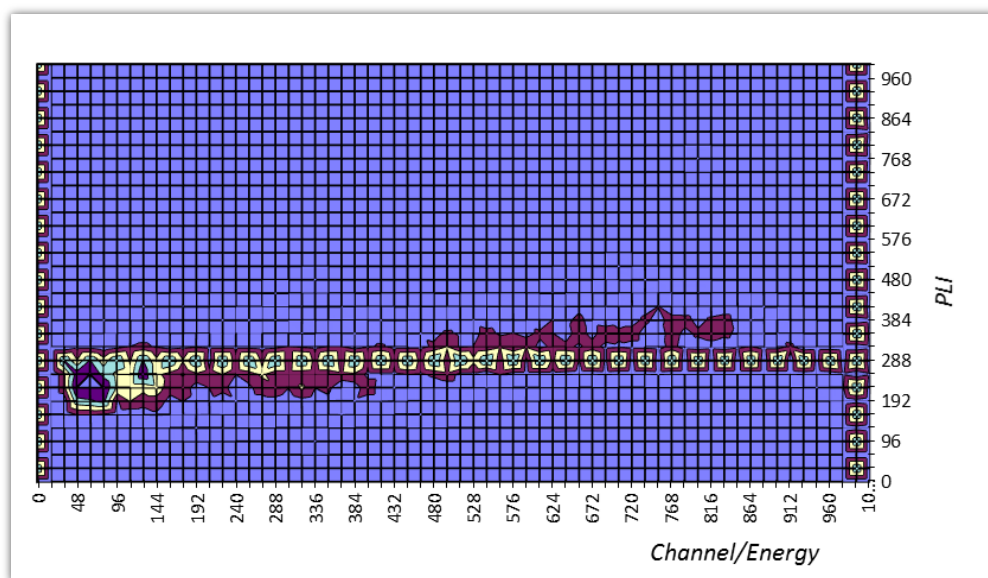
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek E4 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{238}Pu (PLI 192)

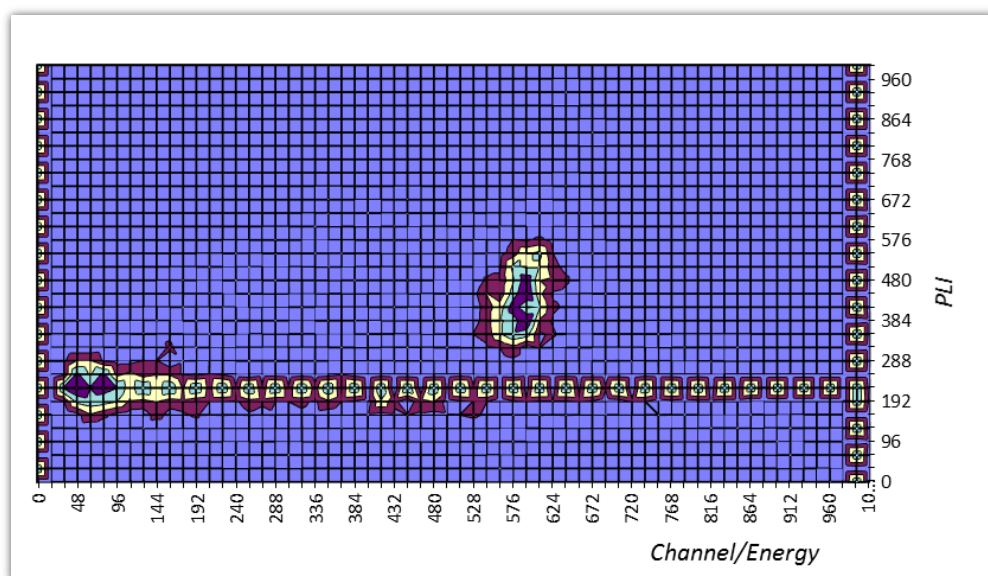
Zdroj: vlastní výzkum

Příloha F Ukázka a porovnání 2D spekter u sledované aktivity 20 Bq/l



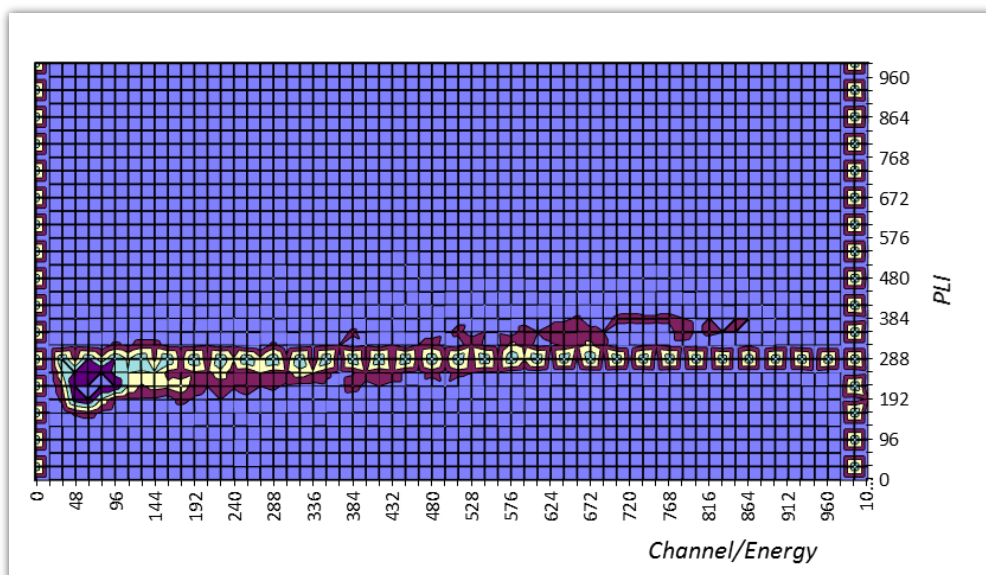
Obrázek F1 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{241}Am (PLI 288)

Zdroj: vlastní výzkum



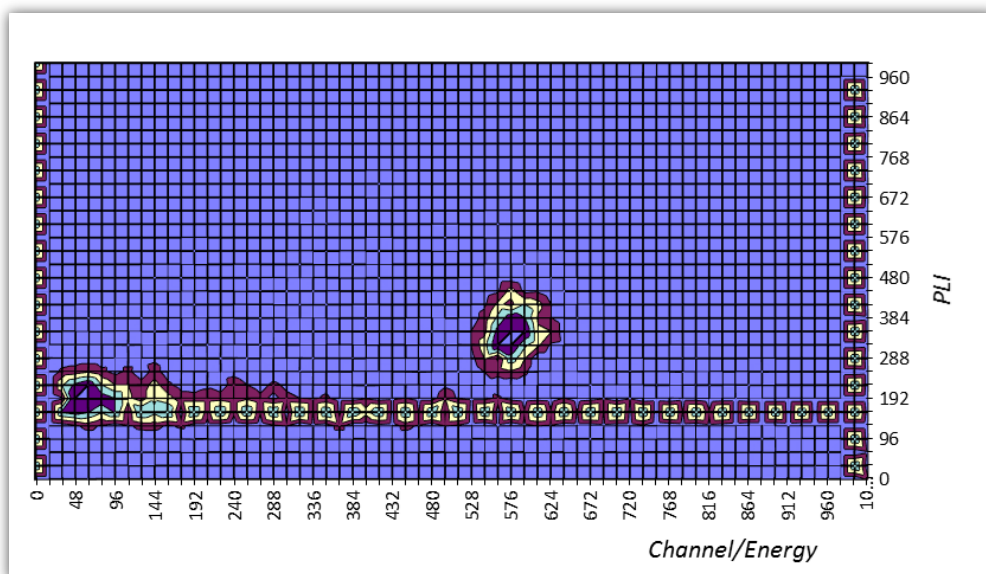
Obrázek F2 2D spektrum měření extrakčního sorbentu - extrakce 30 min, ^{241}Am (PLI 224)

Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek F3 2D spektrum měření vzorku bez úpravy - 5 ml, ^{238}Pu (PLI 288)

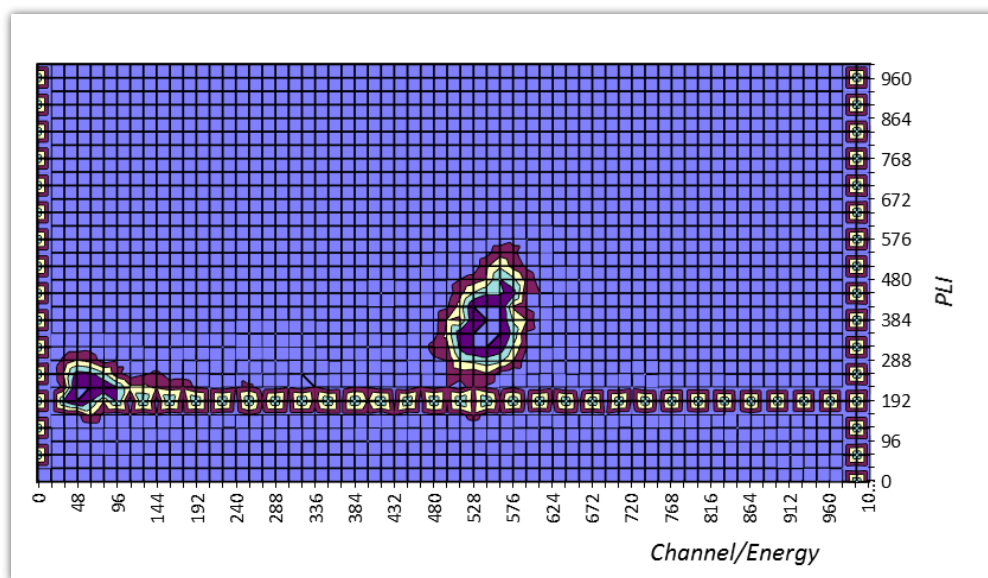
Zdroj: vlastní výzkum



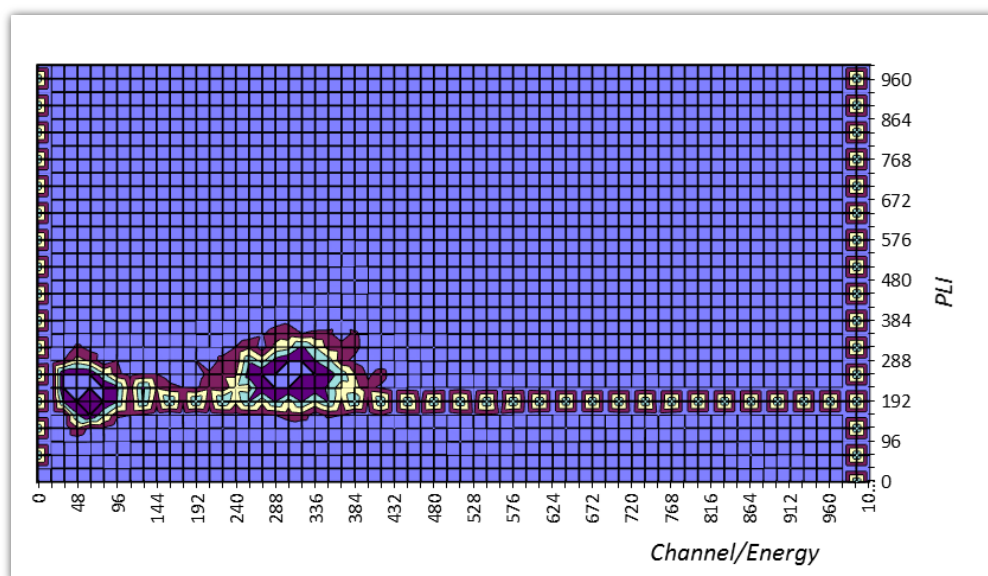
Obrázek F4 2D spektrum měření extrakčního sorbentu - extrakce 30 min, ^{238}Pu (PLI 160)

Zdroj: vlastní výzkum

Příloha G Ukázka 2D spekter ze zkoumání vlivu pH stanovovaného roztoku

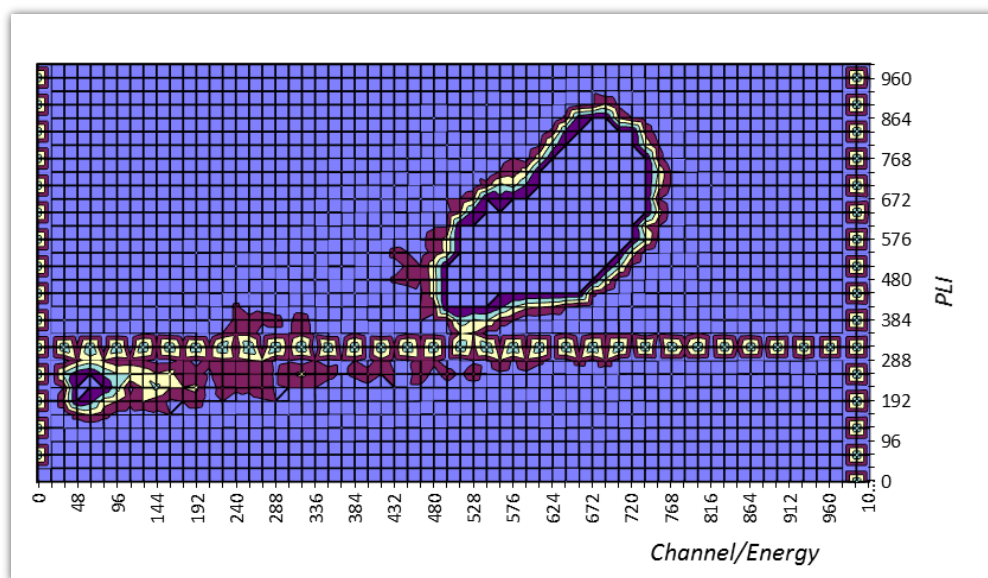


Obrázek G1 2D spektrum měření při optimálním pH, 5 ml mix $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ (PLI 192)
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek G2 2D spektrum měření při velmi nízkém pH, 5 ml mix $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am}$ (PLI 192)
Zdroj: vlastní výzkum

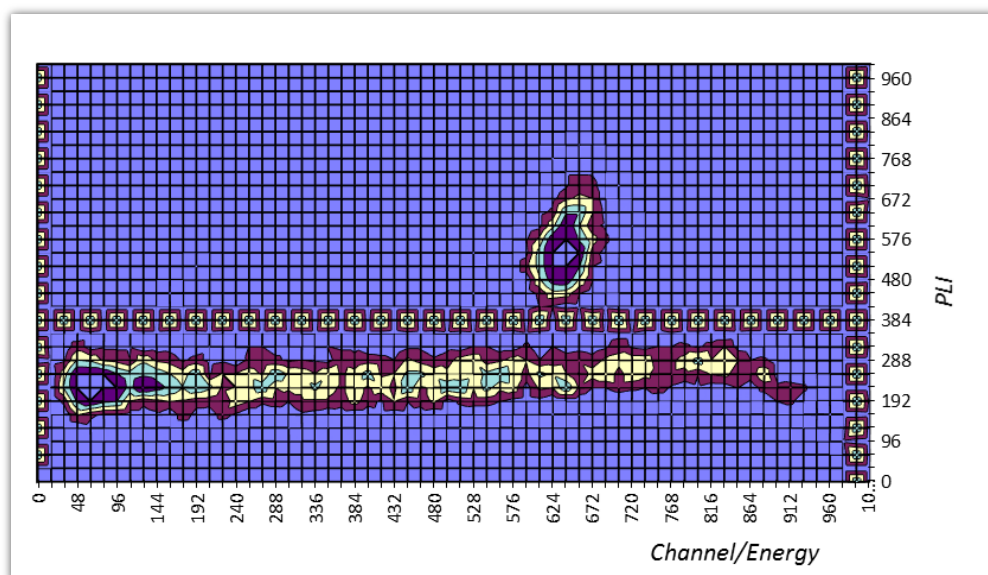
Příloha H Ukázka 2D spektra extrakčního sorbentu po extrakci z kyselého prostředí



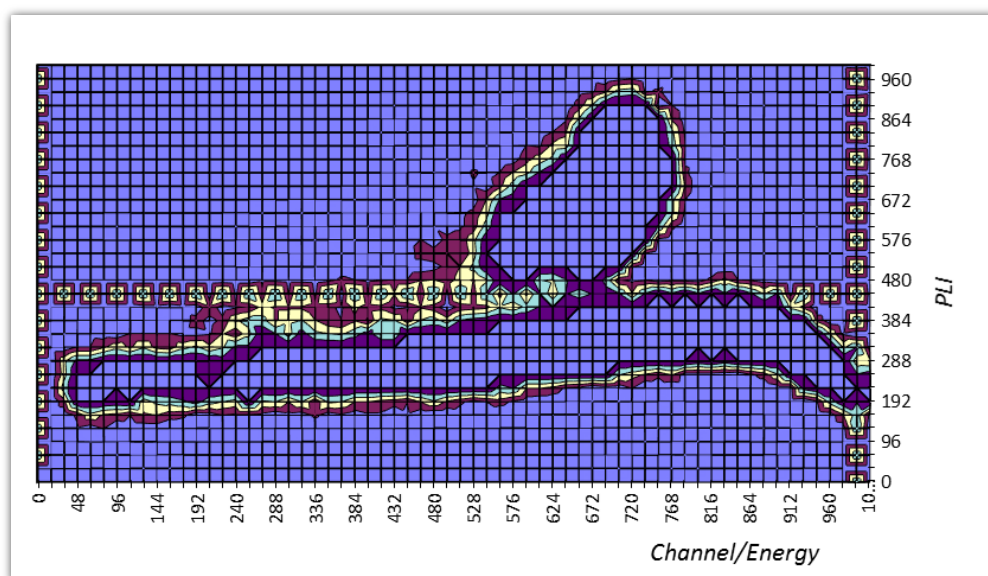
Obrázek H1 2D spektrum měření extrakčního sorbentu, extrakce 60 min, mix (PLI 192)

Zdroj: vlastní výzkum

Příloha I Ukázka 2D spekter ze zkoumání vlivu přítomnosti beta radionuklidu



Obrázek I1 2D spektrum smíšeného vzorku, 1 ml mix $^{238}\text{Pu}/^{241}\text{Am} + ^{90}\text{Sr}$ (PLI 384)
Zdroj: vlastní výzkum



Obrázek I2 2D spektrum extrakčního sorbentu, extrakce 60 min, mix (PLI 448)
Zdroj: vlastní výzkum

Příloha J Nejvyšší přípustné úrovně radioaktivní kontaminace potravin

Nejvyšší přípustné úrovně, které se použijí pro potraviny, nesmějí překročit tyto:

Skupina izotopů/skupina potravin	Potraviny (Bq/kg) ⁽¹⁾			
	Potraviny pro kojence ⁽²⁾	Mléko a mléčné výrobky ⁽³⁾	Jiné potraviny, s výjimkou méně významných potravin ⁽⁴⁾	Tekuté potraviny ⁽⁵⁾
Souhrn izotopů stroncia, zejména Sr-90	75	125	750	125
Souhrn izotopů jódu, zejména I-131	150	500	2 000	500
Souhrn izotopů plutonia a transplutoniových prvků vysílajících záření alfa, zejména Pu-239 a Am-241	1	20	80	20
Souhrn všech ostatních nuklidů s poločasem přeměny překračujícím 10 dnů, zejména Cs-134 a Cs-137 ⁽⁶⁾	400	1 000	1 250	1 000

⁽¹⁾ Úroveň použitelná pro koncentráty nebo dehydratované produkty je vypočtena na základě rozředěného produktu připraveného ke spotřebě. Členské státy mohou doporučit podmínky ředění tak, aby byly dodrženy nejvyšší přípustné úrovně stanovené v tomto nařízení.

⁽²⁾ Potraviny pro kojence jsou definovány jako potraviny určené pro výživu kojenců v průběhu prvních dvanácti měsíců života, které samy o sobě splňují nutriční požadavky pro tuto kategorii osob a do maloobchodního prodeje jsou uváděny v baleních, která jsou jasně určena a označena jako potraviny pro kojence.

⁽³⁾ Mléčné výrobky jsou definovány jako výrobky následujících kódů KN, v případě potřeby, včetně jakýchkoli úprav, které by mohly být provedeny později: 0401, 0402 (kromě 0402 29 11).

⁽⁴⁾ Méně významné potraviny a odpovídající úrovně použitelné pro tyto potraviny jsou stanoveny v příloze II.

⁽⁵⁾ Tekuté potraviny jsou definovány v položce 2009 a v kapitole 22 kombinované nomenklatury. Hodnoty jsou vypočteny s ohledem na spotřebu vodovodní vody, přičemž stejné hodnoty by mohly být použity na dodávky pitné vody podle uvážení příslušných orgánů členských států.

⁽⁶⁾ Uhlík 14, tritium a draslík 40 nejsou do této skupiny zahrnuti.

Obrázek J1 Nejvyšší přípustné úrovně radioaktivní kontaminace potravin

Zdroj: Euroatom (2016)

METODIKA ANALÝZY VZORKU

EXTRAKČNÍ METODA STANOVENÍ SUMÁRNÍ ALFA AKTIVITY

- VZORKY VODY -

Verze 1.1
2016

I. ROZSAH A URČENÍ METODIKY

Metodika je určena pro rychlé stanovení sumární alfa aktivity kapalného vzorku, přednostně vodného, který je upraven pomocí separační metody.

Je vhodná pro přesnější stanovení vzorku vykazující nízké sumární alfa aktivity, které jsou v řádové blízkosti minimální detekovatelné aktivity rychlých metod analýzy.

II. PODSTATA STANOVENÍ

Stanovení je založeno na extrakci alfa radionuklidů, přednostně aktinoidů v tri-, tetra- a hexavalentních oxidačních stavech, z kapalného vzorku pomocí extrakčního sorbentu Actinide Resin (Eichrom Technologies, LLC). Sorbent je převeden do scintilační lahvičky se scintilačním koktejlem a přímo měřen metodou kapalinové scintilace.

III. RUŠIVÉ VLIVY

Extrakční vlastnosti sorbentu jsou silně ovlivněny hodnotou pH stanovovaného vzorku. Je proto nutné dodržet stanovenou hodnotu pH.

Extrakční sorbent Actinide Resin vykazuje vysokou afinitu ke kovovým iontům v uvedených oxidačních stavech, např. Al(III), Ti(IV), Bi(III) a Fe(III). S rostoucím obsahem těchto látek ve vodě může dojít ke snížení účinnosti extrakce.

Sorbent Actinide Resin vykazuje určitou míru zhášení scintilačního koktejlu.

IV. BEZPEČNOSTNÍ OPATŘENÍ

Při práci musí být dodržovány všechny bezpečnostní opatření ve vztahu k nakládání s radioaktivními vzorky a nebezpečnými chemikáliemi.

Analýza musí být provedena v souladu se správnou laboratorní praxí, za zachování kontroly kvality a laboratorních standardů.

V. PŘÍSTROJE A POMŮCKY

- kapalinový scintilační detektor se schopností alfa/beta diskriminace
- 20 mL scintilační lahvičky
- analytické váhy
- magnetická míchačka a míchadla
- filtrační zařízení pro filtraci za sníženého tlaku
- kádinky o různých objemech
- petriho miska nebo hodinové sklo s dostatečným průměrem pro filtr
- hodinové sklo
- filtrační papír, porozita 0,45 μm

VI. CHEMIKÁLIE

- Actinide resin
- deionizovaná voda
- kyselina chlorovodíková 37% (bez As)
- scintilační koktejl (AquaLight, Ultima Gold nebo ekvivalent)

Pozn.: všechny používané chemikálie musí být v čistotě p.a. Metodika byla experimentálně ověřována s využitím scintilačního koktejlu AquaLight (Hidex) ve 20 mL HDPE scintilační lahvičce (Wheaton).

Prostor pro poznámky:

VII. PRACOVNÍ POSTUP

KROK 1 - PŘÍPRAVA VZORKU VODY

- Případný sediment nebo nečistoty odfiltrovat na filtračním zařízení, pevný podíl analyzovat podle odpovídající metodiky.
- Alikvotních 100 mL vzorku převést do kádinky o vhodné velikosti.
- Zkontrolovat hodnotu pH; v případě potřeby upravit vzorek pomocí koncentrované HCl na hodnotu 2.

KROK 2 - EXTRAKCE ALFA RADIONUKLIDŮ POMOCÍ SORBENTU

- Do okyseleného vzorku přidat 0,5 g sorbentu Actinide Resin.
- Do kádinky vložit magnetické míchadlo a kádinku umístit na magnetickou míchačku. Za stálého míchání ponechat po extrakční dobu 30 nebo 60 min, v závislosti na požadované rychlosti a přesnosti.

Minimální výtěžnosti byly experimentálně zjištěny pro dobu extrakce:

30 min - 91 % pro ^{241}Am , respektive 90 % pro ^{238}Pu

60 min - 98 % pro ^{241}Am , respektive 95 % pro ^{238}Pu

KROK 3 - ZPRACOVÁNÍ SORBENTU

- Z kádinky vyjmout magnetické míchadlo a roztok zfiltrovat za sníženého tlaku ve filtračním zařízení s filtrem o porozitě 0,45 μm .
- Sorbent propláchnout vodou.
- Přenést filtrační papír se sorbentem na hodinové sklo nebo petriho misku a lehce sušit pod infralampou nebo v horkovzdušné sušárně po dobu přibližně 15 minut.
- Opatrně kvantitativně přenést lehce vysušený sorbent z filtračního papíru do připravené scintilační lahvičky za použití 1 mL 0,5M-HCl.
- Do scintilační lahvičky přidat 10 mL scintilačního koktejlu a intenzivně protřepat, nejlépe za použití kontaktní třepačky (vortex apod.).
- Připravit slepý vzorek pomocí 10 mL scintilačního koktejlu, 0,5 g sorbentu Actinide Resin a 1 mL 0,5M-HCl.

KROK 4 - MĚŘENÍ AKTIVITY EXTRAČNÍHO SORBENTU

- Změřit celkový počet impulsů sorbentu a slepého vzorku pomocí kapalinového scintilačního detektor se schopností alfa/beta diskriminace.

Poznámky k nastavení instrumentace:

- při experimentálním ověřování metodiky byl použit LSC analyzátor Triathler™ se softwarem ComFiler (v2.07)
- měření probíhalo 300 s
- Alpha window bylo nastaveno na hodnotu 0 - 1 000 keV z důvodu vyšetřování celého alfa spektra
- hodnota diskriminace (PLI) v průběhu experimentálního ověřování nejčastěji dosahovala 160 (5). Následně bylo provedeno vyhodnocení 2D spektra a v případě potřeby provedena korekce hodnoty PLI a vzorky opakovaně proměřeny.

VIII. KALKULACE SUMÁRNÍ ALFA AKTIVITY VZORKU

- Provést výpočet sumární alfa aktivity podle vztahu:

$$A [Bq \cdot L^{-1}] = \frac{CNT_S \cdot CNT_B}{t_S \cdot t_B \cdot E \cdot V}, \text{ kde}$$

CNT_S je celkový počet impulsů vzorku;

CNT_B je celkový počet impulsů slepého vzorku;

t_S je doba měření vzorku v [s];

t_B je doba měření slepého vzorku v [s];

E je detekční účinnost (efektivita) detektoru;

V je objem vzorku v [L].

Prostor pro poznámky: