Zdravotně sociální fakulta
Faculty of Health and Social Studies

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

Posouzení rušivých vlivů na přesnost stanovení objemových aktivit tritia v odpadních vodách vypouštěných do vodotečí z JE Temelín

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Studijní program:
OCHRANA OBYVATELSTVA

Autor: Martin Řeháček

Vedoucí práce: Mgr. Jiří Havránek

České Budějovice 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci s názvem ***„Posouzení rušivých vlivů na přesnost stanovení objemové aktivity tritia v odpadních vodách vypouštěných do vodotečí z JE Temelín“*** 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. května 2017 .....

Martin Řeháček

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval Mgr. Jiřímu Havránkovi, vedoucímu mé bakalářské práce, za cenné rady a věcné připomínky při zpracování bakalářské práce.

Mé poděkování patří též ing. Miroslavovi Martykánovi za vstřícný přístup a poskytnutí odborných konzultací k problematice LSC.

Posouzení rušivých vlivů na přesnost stanovení objemové aktivity tritia v odpadních vodách vypouštěných z JE Temelín

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je posoudit významnost vybraných rušivých vlivů na přesnost stanovení tritia v odpadních vodách metodou kapalinové scintilační spektrometrie. V práci byly zkoumány tři rušivé vlivy: pH vzorku, osvit vzorku UV zářením a zvýšené pozadí při měření vzorku způsobené vzorky s obsahem radionuklidů emitujících beta a gama záření umístěnými uvnitř analyzátoru.

K výzkumu byl použit měřicí analyzátor TriCarb 2910TR a scintilační koktejl Ultima Gold XR. Pro výzkum byly připraveny čtyři vzorky s objemovými aktivitami tritia: < 3,7 Bq/l, 199,1 ± 4,1 Bq/l, 20 298,2 ± 73,5 Bq/l a 2 659 078,8 ± 6555,2 Bq/l. Každý vzorek byl ovlivňován rušivými vlivy se vzrůstající intenzitou. Pro experiment s vlivem pH byla připravena řada 12 vzorků s pH v rozsahu 1–12. K osvitu vzorků byla využita místnost osvětlená zářivkami, které jsou kromě viditelného záření také zdroji UV záření. Pro zkoumání vlivu zvýšeného pozadí byly připraveny tři vzorky obsahující izotopy cesia ^{134}Cs a ^{137}Cs emitující beta a gama záření. Každý vzorek byl postupně těmito rušivými faktory ovlivňován a měřen desetkrát. Takto naměřená data byla statisticky zpracována a vyhodnocena.

Provedeným experimentem a statistickým zpracováním výsledků s přihlédnutím k přesnosti přístroje bylo zjištěno, že rušivé vlivy zvýšeného pozadí beta i gama záření a osvit UV zářením mají významný vliv pouze u vzorků s velmi nízkými aktivitami tritia. U vzorků s vysokými aktivitami tritia je tento vliv nevýznamný. Zkoumáním vlivu pH bylo potvrzeno, že použitý scintilační koktejl vykazuje vyhovující stabilitu účinnosti konverze beta záření na fotony v rozsahu hodnot pH 2–12.

Klíčová slova

kapalinová scintilační spektrometrie; osvit; pH; rušivý vliv; scintilátor; tritium; zvýšené pozadí

An assessment of interferences influence on tritium volume activities measurement in liquid discharges of Temelin NPP

Abstrakt

The aim of this bachelor thesis is to evaluate the importance of selected disturbance effects on the accuracy of tritium determination in wastewater by means of liquid scintillation spectrometry. The thesis studies three disturbance effects: the pH of the sample, the UV radiation illumination of the sample and increased background in sample measurement caused by samples containing beta and gamma radiation emitting radionuclides placed inside the analyzer.

The TriCarb 2910TR measuring analyzer and Ultima Gold XR scintillation cocktail were used for the study. Four samples with the following tritium volume activity were prepared for the study: < 3,7 Bq/l, 199,1 ± 4.1 Bq/l, 20 298,2 ± 73,5 Bq/l and 2 659 078,8 ± 6555,2 Bq/l. Each sample was influenced by disturbance effects of increasing intensity. For the experiment with the pH effect, a set of 12 samples with a pH ranging from 1 to 12 was prepared. For the illumination of samples, a room illuminated with fluorescent lamps, which are also a source of UV radiation besides visible radiation, was used. To examine the effect of increased background, three samples containing isotopes of caesium ^{134}Cs and ^{137}Cs emitting beta and gamma rays were prepared. Each sample was gradually affected by these disturbance factors and measured ten times. The measured data were statistically processed and evaluated.

The conducted experiment and the statistical processing of the results, taking into account the accuracy of the instrument, revealed that the disturbance effects of the increased background of beta and gamma radiation and UV light exposure only have a significant effect on samples with very low tritium activity. In samples with high tritium activity, this effect is insignificant. The examination of the effect of the pH confirmed that the scintillation cocktail used showed satisfactory stability of the efficiency of the conversion of beta radiation to photons in the pH range of 2–12.

Keywords

liquid scintillation spectrometry; illumination; pH; disturbance effect; scintillator; tritium; increased background

Obsah

ÚVOD 8
1 TEORETICKÁ ČÁST 10
1.1 Současný stav stanovení objemové aktivity tritia na ETE 10
1.2 Uvádění radionuklidů do životního prostředí 10
1.2.1 Radiační monitorování výpustí na ETE 11
1.2.2 Způsob stanovení objemové aktivity tritia na ETE 11
1.3 Tritium 12
1.3.1 Přírodní zdroje tritia 12
1.3.2 Umělé zdroje tritia 13
1.3.3 Tvorba tritia na JE Temelín 13
1.4 Kapalinová scintilační spektrometrie 15
1.5 Rušivé vlivy v kapalinové scintilační spektrometrii 16
1.5.1 Pozadí 16
1.5.2 Zhášení 17
1.5.3 Směs radionuklidů 18
1.5.4 Luminiscence 18
1.5.5 Statická elektřina 18
1.5.6 Stěnový efekt 19
1.6 Analyzátor TriCarb 2910 TR 19
1.6.1 Metrologické charakteristiky přístroje 20
1.6.2 Kalibrace a normalizace 20
1.6.3 IPA 21
1.6.4 Mez stanovitelnosti 21
1.6.5 Minimální detekovatelná objemová aktivita tritia 22
1.6.6 Správnost měření a nejistoty 23
1.6.7 Výpočet objemové aktivity tritia 23
2 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZA 25
2.1 Cíl práce 25
2.2 Hypotéza 25
3 METODIKA VÝZKUMU 26
3.1 Použitá instrumentace 27
3.2 Použité chemikálie a radionuklidy 27

3.3 Pracovní postupy ... 28
3.4 Statistický výpočet ... 30
4 VÝSLEDKY ... 32
4.1 Rušivý vliv pH ... 32
4.2 Rušivý vliv osvitem (UV) ... 37
4.3 Rušivý vliv zvýšeného pozadí (β + γ) ... 44
5 DISKUSE ... 51
5.1 Rušivý vliv pH ... 51
5.2 Rušivý vliv osvitem (UV) ... 52
5.3 Vliv zvýšeného pozadí (β + γ) ... 54
6 ZÁVĚR ... 57
7 POUŽITÉ ZDROJE ... 59
8 SEZNAM ZKRATEK ... 63
9 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK ... 64
10 SEZNAM PŘÍLOH ... 66

ÚVOD

Jako hlavní téma bakalářské práce jsem si zvolil problematiku stanovení objemové aktivity tritia v odpadních vodách vypouštěných z elektrárny Temelín (ETE) do životního prostředí metodou kapalinové scintilační spektrometrie. Tato radioanalytická metoda patří v dnešní době mezi hojně používané a rozvíjené metody detekce a stanovení radionuklidů podléhajícím jaderným přeměnám alfa a beta. V řadě laboratoří je metoda využívána především z důvodu svých vhodných vlastností, mezi než patří především její vysoká citlivost měření záření alfa a beta, jež je možné stanovovat také současně. Zde je výhodou její relativně nízká citlivost na záření gama. Nelze ani opomenout rychlost a jednoduchost této metody. Také díky těmto vlastnostem patří k velmi vyhledávaným a používaným metodám s nízkými provozními náklady, na které je v dnešní době a konkurenčním prostředí kladen stále větší důraz.

Cílem bakalářské práce je prozkoumat vybrané rušivé vlivy, které mají negativní dopad na přesnost stanovení objemové aktivity tritia ve vodách vypouštěných z Jaderné elektrárny Temelín do životního prostředí. Jako každá jiná analytická metoda má i kapalinová scintilační spektrometrie řadu nevýhodných vlastností, které je nutné brát v úvahu a jejich negativní vlivy eliminovat nebo aspoň co nejvíce potlačovat. Řada těchto rušivých vlivů je popsána v teoretické části práce a na některé vybrané vlivy se v mé práci zaměřuji. O problematiku stanovení tritia metodou kapalinové scintilační spektrometrie se zajímám především z pracovních důvodů. Pracuji v radiochemické laboratoři na pozici technika radiochemické kontroly a stanovení tritia patří k hlavním úkolům mé pracovní náplně. Především z tohoto důvodu jsem se rozhodl věnovat problematice stanovení tritia a jeho rušivým vlivům. Ve své praxi při měření objemové aktivity tritia jsem se setkával s případy, při kterých docházelo k neočekávaným naměřeným hodnotám. Tyto situace následně vedly k opakovaným analýzám pro potvrzení anebo vyvrácení správnosti naměřených výsledků. Velmi časově náročná byla především potřeba provedení opakovaných odběrů vzorků a případně následné hledání příčin takto chybně naměřených hodnot. Některé vybrané možné příčiny, nebo lépe řečeno rušivé faktory, jsem se rozhodl blíže prozkoumat ve své bakalářské práci s cílem potvrdit nebo vyvrátit jejich negativní vlivy na přesnost stanovení aktivity tritia. Při potvrzení negativního vlivu bylo mým cílem především zhodnotit, zda tyto vlivy mají významný vliv na přesnost naměřených výsledků ve vztahu k odpadním vodám, jejichž aktivity tritia jsou provozovatelem elektrárny při vypouštění do životního prostředí přísně sledovány a limitovány

autorizovanými limity. Cílem průzkumu problematiky vybraných rušivých vlivů bylo takto zjištěné výsledky využít v praxi. Znamená to tedy učinit taková opatření, která by působení zkoumaných negativních vlivů eliminovala nebo alespoň minimalizovala. Způsoby zavedení takových opatření by mohly být například poučení osob obsluhujících přístroj na měření tritia nebo přímo zapracování získaných poznatků do dokumentace pracovního postupu chemie pro stanovení objemové aktivity tritia.

Bakalářskou práci jsem rozdělil na teoretickou část a výzkumnou část. V teoretické části je popsána problematika měření objemové aktivity tritia. Je zde vysvětlen princip metody kapalinové scintilační spektrometrie a jsou popsány známé rušivé vlivy, které negativně ovlivňují stanovení tritia. S ohledem na zaměření práce je zmíněna tvorba tritia vznikajícího přírodními procesy a antropogenní činností. Neméně důležitý je také osud tohoto radionuklidu v přírodě a cesty vstupu do organismu a jeho působení na lidské zdraví.

1 TEORETICKÁ ČÁST

V teoretické části je popsána problematika tvorby tritia na ETE, způsob monitorování tohoto radionuklidu a jeho uvádění do životního prostředí. V dalších kapitolách je charakterizována metoda kapalinové scintilační spektrometrie, jejíž pomocí se na ETE stanovuje objemová aktivita tritia. Jsou popsány rušivé vlivy, které negativně působí na přesnost měření. Uvedena je také stručná charakteristika analyzátoru TriCarb 2910TR, jenž byl použit k měření při výzkumu působení vybraných rušivých vlivů.

1.1 Současný stav stanovení objemové aktivity tritia na ETE

V radiochemických laboratořích ETE je tritium, obsažené ve vypouštěných odpadních vodách, měřeno metodou kapalinové scintilační spektrometrie přístrojem vyrobeným firmou PerkinElmer se softwarovým vybavením QuantaSmart. Vyhodnocovací program dokáže svým nastavením eliminovat většinu rušivých vlivů, které mohou mít dopad na správnost naměřených hodnot. Přístroj je kalibrován za standardních provozních podmínek a není proto schopen naměřené výsledky korigovat s ohledem na některé nahodilé rušivé vlivy. Tyto vlivy mohou být způsobeny různorodostí měřených vzorků pocházejících z několika technologických okruhů s odlišnými chemickými a fyzikálními podmínkami.

1.2 Uvádění radionuklidů do životního prostředí

Uvádění radionuklidů životního prostředí se řídí zákonem č. 263/2016 Sb., atomový zákon, ve kterém se pojednává o optimalizaci radiační ochrany obyvatel. Podle § 82 tohoto zákona je provozovatel jaderného zařízení povinen zajistit, aby byla použita dávková optimalizační mez pro reprezentativní osobu 0,05 mSv/rok pro výpusti do povrchových vod a 0,2 mSv/rok do ovzduší.

Uvádění tritia do životního prostředí, resp. jeho vypouštění do povrchových vod z ETE, je regulováno vodohospodářským rozhodnutím Okresního úřadu v Českých Budějovicích č.j. Vod. 6804/93/Si k povolení k nakládání s vodami pro JE Temelín ve znění změny tohoto povolení č.j. KUJCK 18 378/20/2005 OZZL Ža ze dne 22. 1. 2007, kterým je mimo jiné povoleno vypouštět tritium do vodotečí. V tomto rozhodnutí jsou

přímo stanoveny hodnoty ukazatelů pro vypouštění tritia do vodního toku Vltavy v profilu Kořensko (OÚ Č. Budějovice, 1993; KÚ Jihočeský kraj, 2007)

Z roční zprávy o stavu bezpečnosti JE Temelín (ČEZ, 2017) vyplývá, že podíl tritia na výpustech všech radionuklidů vypouštěných do vodotečí v roce 2016 dosahuje cca 99,9 %. Tritium je tedy významným zdrojem radioaktivity, který se dostává do životního prostředí. Tento fakt je jistým problémem, kterým se vedení elektrárny vážně zabývá.

1.2.1 Radiační monitorování výpustí na ETE

Program monitorování výpustí je jedním ze čtyř programů monitorování, který je na jaderné elektrárně realizován za účelem omezení radiační zátěže osob. Tato povinnost pro provozovatele jaderných elektráren vyplývá přímo z § 81 odst. 2 písm. a) zákona č. 263/2016 Sb., atomový zákon. Pro ETE Státní úřad pro jadernou bezpečnost (SÚJB) povolil uvádění radionuklidů do životního prostředí ve formě výpustí do ovzduší a vodotečí a v příslušném rozhodnutí stanovil tzv. autorizované limity, které vyjadřují součet úvazku efektivní dávky z vnitřního ozáření a efektivní dávky z vnějšího ozáření pro reprezentativní osobu za kalendářní rok (SÚJB, 2015). Pro ETE platí limity pro plynné výpusti 40 μSv/rok a pro kapalné výpusti 3 μSv/rok. Na ETE je toto monitorování řízeno dokumentem Program monitorování výpustí z ETE (Pospíchal, 2016). Účelem tohoto dokumentu je stanovit rozsah, frekvenci a metody monitorování plynných a kapalných výpustí z ETE.

1.2.2 Způsob stanovení objemové aktivity tritia na ETE

Stanovení objemové aktivity tritia je v radiochemické laboratoři na ETE realizováno metodou kapalinové scintilační spektrometrie za pomoci analyzátoru Tricarb model 2910TR vyrobeným firmou PerkinElmer. Vyhodnocení naměřených dat je prováděno softwarem QuantaSmart. Přesný postup měření tritia na tomto přístroji je zpracován v interním dokumentu pracovního postupu chemie ČEZ_PCH_042r03 – Stanovení objemové aktivity tritia (Raindl, 2014).

1.3 Tritium

Tritium (značka **^{3}H** nebo méně často **T**) je významným radioizotopem vodíku. Jeho atomové jádro se skládá z jednoho protonu a dvou neutronů. Rozpadá se výhradně radioaktivní přeměnou β^- (vztah 1) na stabilní izotop helia ^{3}He (EPRI, 2005). Jeho přesné jaderné charakteristiky jsou uvedeny v Tabulce 1. Tritium se může vyskytovat jako plyn, ale častěji se v přírodě nachází v kapalné formě, kdy reaguje s kyslíkem za vzniku tzv. tritiové vody. Tritiová voda má téměř shodné chemické a fyzikální vlastnosti jako běžná voda a oddělit tritium od vody je běžnými metodami téměř nemožné. Z tohoto důvodu je tritium jediným radionuklidem, který nelze na jaderné elektrárně používanou čistící technologií z odpadních vod odstranit a je tudíž vypouštěn přímo do vodotečí (EPRI, 2005).

$$^{3}H \rightarrow {}^{3}He + e^{-} + \bar{\nu}_e \qquad (1)$$

Tabulka 1 Jaderné a toxikologické charakteristiky tritia

Poločas rozpadu	12,33 let
Rozpadová konstanta	$1{,}781 \times 10^{-9}\ s^{-1}$
Typ jaderné přeměny	β^- (100 %)
Maximální β^- energie	18,59 keV
Průměrná β^- energie	5,69 keV
Účinný průřez tepelných neutronů	0,52 milibarns
Účinný průřez rezonančních neutronů	0,23 milibarns

Zdroj: ITU, 2017 (Nucleonica)

1.3.1 Přírodní zdroje tritia

Z celkového počtu vodíku v přírodě připadá na normální vodík 99,985 %. Chybějící část tvoří jeho izotopy deuterium ^{2}H a tritium ^{3}H. Tritium vzniká ve vrchních vrstvách atmosféry reakcí kosmického záření resp. sekundárně vzniklých neutronů s atomy kyslíku ^{16}O a dusíku ^{14}N (Braniš a Hůnová, 2009). Tritium se v přírodě vyskytuje ve třech základních formách (CSNC, 2010):

- Plynná forma (HT) – v tomto stavu se vyskytuje v malém množství a vstupuje zvolna v koloběhu vody do kapalného stavu.

- Kapalná forma (HTO) – tzv. tritiová nebo těžká voda, která se nachází v přírodě v nejhojnější formě.
- Organicky vázané tritium (OBT) – tritium je vázáno ve tkáních organismu a můžeme rozlišovat mezi volně a silně vázaným tritiem s biomolekulami:
  - Volně vázané tritium – atomy tritia jsou slabě vázány na atomy kyslíku, síry nebo dusíku, chemické vazby jsou velmi nestabilní a snadno podléhají změnám.
  - Silně vázané tritium – tritium je vázáno silnou kovalentní vazbou na uhlík a pokud je takto navázáno na stabilnější biomolekulu (např. DNA), je doba setrvání tritia v organismu velmi dlouhá.

Výměnné mechanismy tritia jsou společné pro všechny organismy, ať už rostlinného nebo živočišného původu. Rychlost eliminace tritia z organismu závisí mimo jiné také na rychlosti metabolismu, příjmu tritia a typech organicky vázaných atomů tritia ve tkáních (IRSN, 2016).

1.3.2 Umělé zdroje tritia

Tritium se do životního prostředí dostává také antropogenní činností. Mezi hlavní zdroje kontaminace atmosféry a hydrosféry patří vzdušné zkoušky jaderných zbraní, které probíhaly velmi intenzivně v 50. a 60. letech 20. století, než byla v roce 1963 v Moskvě podepsána Smlouva o zákazu pokusů s jadernými zbraněmi v ovzduší, v kosmickém prostoru a pod vodou. V Česku je tato smlouva začleněna do právního řádu vyhláškou č. 90/1963 Sb. o Smlouvě o zákazu pokusů s jadernými zbraněmi v ovzduší, v kosmickém prostoru a pod vodou. Dalším významným zdrojem jsou reakce probíhající v jaderných reaktorech (Shaver, 2010).

1.3.3 Tvorba tritia na JE Temelín

Na ETE je podle Kopy (2010) a Váchy (2013) tritium generováno následujícími způsoby a jadernými reakcemi:

Kyselina boritá H_3BO_3, která slouží v chladivu primárního okruhu jako absorbátor neutronů, obsahuje přírodní bór, který je složen ze dvou isotopů (^{10}B – 19,9 %, ^{11}B – 80,1 %). Především ^{10}B má vysoký účinný průřez pro produkci tritia. Majoritní reakcí je (2):

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \rightarrow 2^{4}_{2}\alpha + ^{3}_{1}H \quad (2)$$

Lithium, resp. jeho izotop ^{6}Li, se do chladiva primárního okruhu dostává jako příměs chemikálií vytvářející chemický režim chladiva, přičemž podléhá neutronové reakci, která je znázorněna vztahem (3):

$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{4}_{2}He + ^{3}_{1}H \quad (3)$$

Deuterium ^{2}H je také zdrojem tvorby tritia (4), které však přispívá k celkové produkci pouze cca 1 %.

$$^{2}_{1}H + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{3}_{1}H + \gamma \quad (4)$$

Trojné štěpení je největším zdrojem tritia (5), avšak probíhá přímo v palivu a přes těsné pokrytí palivových proutků neprojde do chladiva primárního okruhu, tudíž téměř nepřispívá k jeho aktivitě (Andrieu, 2005).

$$^{235}_{92}U + n \rightarrow {}^{A}_{x}X + {}^{B}_{Y}Y + {}^{3}_{1}H \quad (5)$$

Sekundární neutronové zdroje nebyly donedávna uvažovány jako jeden z hlavních zdrojů tritia. Jejich možným příspěvkem k produkci tritia se zabýval ve své práci při hledání příčin zvýšené produkce tritia na ETE Vácha (2013), který svými výpočty a závěry tuto hypotézu v podstatě potvrdil. Příspěvek těchto zdrojů pramení z chemického složení sekundárních neutronových zdrojů. Tyto zdroje jsou tvořeny tyčemi obsahující směs 50/50 antimon-berylliových pelet, které po aktivaci rychlými neutrony podléhají reakcím znázorněnými vztahy (6), (7) a (8):

$$^{121/123}_{51}Sb + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{122/124}_{51}Sb \quad (6)$$

$$^{122/124}_{51}Sb \xrightarrow{t_{1/2} \sim dny} ^{122/124}_{51}Sb + \gamma \quad (7)$$

$$^{9}_{4}Be + \gamma \rightarrow ^{8}_{4}Be + ^{1}_{0}n \quad (8)$$

Z beryllia ^{9}Be, jež je součástí sekundárních zdrojů, níže popsanými reakcemi (9), (10) a (11) dále vzniká lithium ^{6}Li, jenž je, jak již bylo zmíněno výše, významným zdrojem tritia.

$$^{9}_{4}Be + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{6}_{2}He \quad (9)$$

$$^{6}_{2}He \xrightarrow{t_{1/2}=807ms} ^{0}_{-1}\beta + ^{6}_{3}Li \quad (10)$$

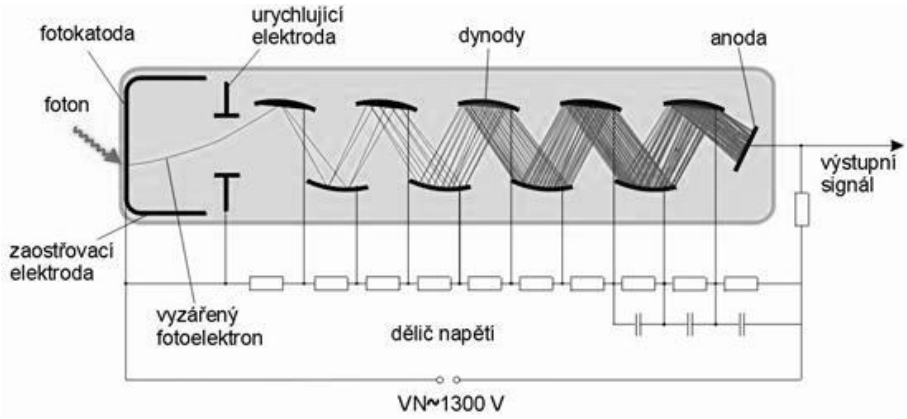
$$^{6}_{3}Li + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{4}_{2}\alpha + ^{3}_{1}H \quad (11)$$

Jelikož jsou Sb-Be pelety pórovité, vzniklé tritium se snadno dostává do styku s pokrytím neutronových zdrojů, které je tvořeno nerezovou ocelí, jenž je pro vodík a potažmo pro tritium vysoce propustná a dostává se takto do chladiva primárního okruhu (Van Engen, 1984).

1.4 Kapalinová scintilační spektrometrie

Kapalinová scintilační spektrometrie (LCS) patří k významným a velmi účinným způsobům detekce ionizujícího záření α a β v kapalných vzorcích. Je využívána především k detekci a kvantifikování nízkoenergetických zářičů α a β, ale také slabého záření γ, Čerenkova záření či detekci Augerových elektronů pro svoji jednoduchost a rychlost (L'Annunziata, 2012). Princip detekce emitovaných částic v LSC je založen za konverzi energie ionizujícího záření na energii záření v oblasti viditelného nebo ultrafialového energetického spektra. Tuto přeměnu energií umožňují scintilační látky (v našem případě látky kapalné), jejichž molekuly jsou excitovány absorbovaným ionizujícím zářením (α, β), přičemž se této energie zbavují deexcitací formou emise fotonů. Tyto požadované vlastnosti splňují kapalné látky založené na organické bázi. Ve velké míře se zde uplatňují směsi aromatických uhlovodíků (Ross et al., 1991). Směs těchto organických látek tzv. koktejl je složen z organického rozpouštědla, scintilátoru a povrchově aktivní látky. K scintilačním látkám obsažených v koktejlech patří tzv. primární scintilátory (např. 2,5-diphenyloxazole (PPO), 2-phenyl-5-biphenyl-1,3,4,-oxadiazole (PBD), 4-tert-butylphenyl)-5(4-biphenylyl)-1,3,4-oxadiazole (Butyl-PBD) a sekundární scintilátory (např. 1,4-(di-2-(5-phenyloxazolyl))-benzol (POPOP), p-bis-(ortho-methylstyryl)-benzen (bis-MSB). Směsi těchto látek pokrývají oblasti vlnových délek emitovaných kvant záření tak, aby byla účinnost fotonásobičů co nejvyšší (Edler, 2015a). Smícháním vzorku se scintilačním koktejlem se tak vytvoří homogenní a stálá směs, čímž se zajistí stabilní podmínky pro měření (Sánchez et al., 2013).

V konečné fázi detekce jsou emitované fotony zachycovány na fotocitlivé vrstvě fotonásobiče, přičemž se vytvoří proudový impuls. Takto vzniklé impulsy jsou vyhodnoceny mnohokanálovým analyzátorem. Schéma fotonásobiče je znázorněno na Obrázku 1. Fotonásobič je složen z fotocitlivé vrstvy, na které dochází ke konverzi dopadajících fotonů na elektrony (fotoelektrický jev). Takto vzniklé elektrony jsou dále urychlovány soustavou dynod, na něž je přivedeno vysoké kladné napětí. Na každé další dynodě je zavedeno vyšší napětí nežli na té předchozí. Výsledkem tohoto procesu je dva a vícenásobné zmnožení počtu elektronů. Na poslední dynodě je tak z původně jednoho elektronu zaznamenáno 10^5–10^8 elektronů. Celkový náboj takto vzniklých elektronů již plně dostačuje k zaznamenání vzniklého elektrického impulsu (Ullmann, 2002).



Obrázek 1 Schéma fotonásobiče
Zdroj: http://fyzika.jreichl.com (upraveno)

1.5 Rušivé vlivy v kapalinové scintilační spektrometrii

Způsobů negativních účinků při měření v kapalinové scintilační spektrometrii je celá řada. Ke zmírnění těchto rušivých vlivů či jejich eliminaci je používáno několik postupů. V následujících kapitolách se zmíním o šesti základních rušivých vlivech (L'Annunziata et al., 2012), které mají nezanedbatelný účinek na detekci sledovaného radioaktivního rozpadu, a o některých možnostech vedoucí k potlačení jejich vlivu.

1.5.1 Pozadí

Při procesu měření kapalinovou scintilační metodou mohou být naměřená spektra ovlivňována vysokoenergetickým zářením kosmického původu. Jistý vliv mohou mít

také radionuklidy primordiálního původu, které se v malé míře nacházejí ve stavebních materiálech. K potlačení tohoto vlivu je detekční část přístroje odstíněna od okolního prostoru silnou vrstvou olova. Pro eliminaci vlivu pozadí na měření se změří prázdná měřicí nádobka (tzv. vialka) prostá sledovaného radionuklidu. K zajištění kvality měření je nutné pozadí kontrolovat v pravidelných intervalech (L'Annunziata et al., 2012).

1.5.2 Zhášení

Existence procesu zhášení je problémem, který snižuje účinnost detekce. Tento jev je způsoben látkami obsaženými v měřeném vzorku, které interferují s použitým scintilátorem a ovlivňují tak nezanedbatelným způsobem detekci (Knoll, 2010).
Proces zhášení je způsoben několika příčinami. Rozlišujeme mezi tzv. chemickým a barevným zhášením (Copia, 2015).

- Chemické zhášení – způsobují ho chemické látky obsažené ve vzorku, které pohlcují energii emitovanou stanovovanými radionuklidy a brání tak tím přenosu energie na scintilátor.
- Barevné zhášení – je způsobeno barevným zbarvením vzorků, které negativně ovlivňuje detekci emitovaných scintilačních fotonů a přispívá tím také ke snižování účinnosti detekce.

Oba dva výše uvedené způsoby zhášení nezanedbatelně snižují výslednou naměřenou aktivitu vzorku. Z tohoto důvodu je nutné provádět korekci zhášení. Zhášecí kalibrační křivka, za tímto účelem vytvořená, se vypočítá po změření série vzorků o standardizované aktivitě s přidaným zhášecím činidlem s rostoucí koncentrací. Vypočítaná kalibrační křivka potom vyjádří vztah mezi stupněm zhášení a účinností měření (Thomson, 2014).

Závislost mezi účinností, rozpady a naměřenými impulsy je vyjádřena vztahem (12):

$$\text{účinnost}\ [\%] = \frac{CPM}{DPM} \times 100 \qquad (12)$$

kde:
DPM ..... rozpady na minutu
CPM ..... impulsy za minutu

1.5.3 Směs radionuklidů

K rušení může docházet také ve směsi radionuklidů v měřeném vzorku, jejichž emitovaná energetická spektra se překrývají. Zvláště velký význam může mít tento vliv při energiích začínajících od 0 eV do maxima 18 keV. Této interferenci se lze vyhnout separací stanovovaného radionuklidu. V našem případě při měření tritia lze úpravu provést destilací vzorku (Thomson, 2014).

1.5.4 Luminiscence

Luminiscencí se zde jako rušivým vlivem zamýšlejme nad vzniklými scintilačními fotony, které nemají svůj původ z energií jaderných reakcí. Známe dva typy luminiscence (L'Annunziata et al., 2012):

- Fotoluminiscence – vzniká, je-li scintilační směs před měřením osvícená UV zářením. Emise takto vzniklých fotonů trvá několik minut, proto je vhodné nechat vzorek před měřením nechat tzv. vysvítit 10–15 minut. Nejlepší ochranou je však zajistit, aby k ozáření vůbec nemohlo dojít.
- Chemiluminiscence – při promíchání vzorku se scintilátorem mohou probíhat chemické reakce, v jejichž důsledku vznikají jednotlivé fotony. Takto vzniklé fotony lze odfiltrovat při vyhodnocování detekovaných impulsů vhodným nastavením elektroniky přístroje.

1.5.5 Statická elektřina

Za určitých podmínek, zejména při nízké relativní vlhkosti vzduchu, může docházet k hromadění elektrostatického náboje na stěnách měřicí nádobky. Při vložení vialky do přístroje může následně docházet k elektrostatickým výbojům, které jsou manifestovány viditelnými záblesky. Takto vzniklé fotony jsou poté detekovány a nepříznivě tím ovlivňují správnost měření. Eliminací vlivu tohoto jevu se zabývali ve své práci Gullet a Smith (1969), kteří si svůj způsob odstraňování elektrostatického náboje a nečistot z povrchu nádobky nechali patentovat v roce 1969 v USA.

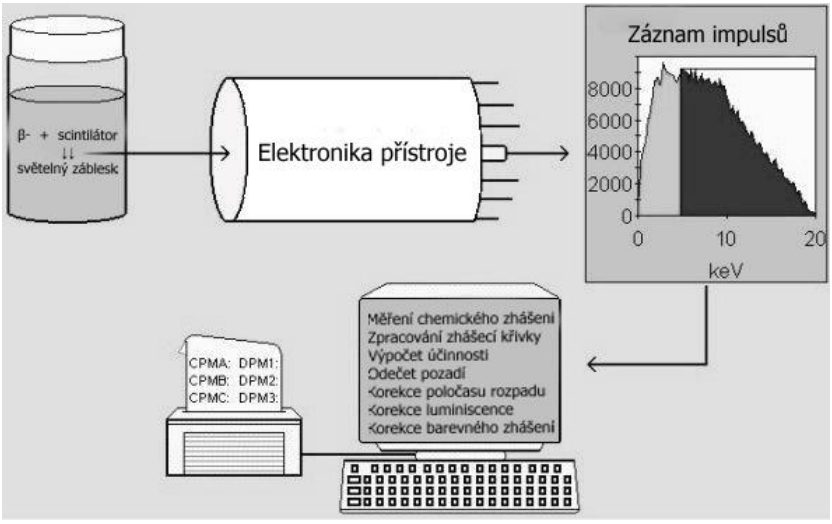
1.5.6 Stěnový efekt

Stěnový efekt má nepříznivý vliv na účinnost detekce emitovaných beta částic (Mann et al., 1991). Sledované radionuklidy se sorbují na vnitřní stěnu měřicí vialky a nelze tak zajistit, aby byl radionuklid plně obklopen scintilačními látkami. Dochází tak k úniku emitovaných elektronů mimo měřicí nádobku a nepředání energie scintilátoru (Šimek et al., 2009). Nezanedbatelný vliv má také penetrace scintilátoru do stěny lahviček. Tento jev se projevuje především v plastových měřicích lahvičkách. K zohlednění tohoto rušivého vlivu a vlivu zhášení se používá externí zářič, v našem případě izotop barya ^{133}Ba, který ozařuje vzorek před samotným procesem měření. Výsledkem tohoto procesu je výpočet zhášení vzorku a parametru označovaného zkratkou tSIE, přičemž oba slouží ke korekci výpočtu výsledné naměřené aktivity (Edler, 2015b).

1.6 Analyzátor TriCarb 2910 TR

Analyzátor TriCarb 2910TR (Obrázek 2) je přístroj využívající k měření tritia kapalinovou scintilační metodu. Jeho provoz je řízený počítačem a slouží k detekci záření alfa a beta. Princip této metody je popsán v kapitole 1.3. V radiochemických laboratořích umístěných v kontrolovaném pásmu elektrárny je používán výhradně k měření objemové aktivity tritia v odpadních vodách vypouštěných do vodotečí a ke sledování aktivity tritia v technologických vodách. V následujících kapitolách budou popsány základní částí přístroje a jeho funkce. Základní schéma funkce přístroje je znázorněno na Obrázku 3.

Obrázek 2 TriCarb 2910TR
Zdroj: http://www.perkinelmer.com



Obrázek 3 Přehled scintilačního procesu
Zdroj: Reference Manual, PerkinElmer (upraveno)

1.6.1 Metrologické charakteristiky přístroje

Pracovní rozsah přístroje TriCarb 2910TR je nastaven v rozsahu měření pro energetický interval 0–18,6 keV, jenž odpovídá spojitému energetickému spektru emitovaných β částic tritia, a pro měření objemové aktivity tritia v rozsahu 10^1–10^7 Bq/l (Jaroš, 2007). V rámci systému laboratorních měření je přístroj zařazen do kategorie stanovených měřidel (tj. měřidla stanovená výměrem Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví k povinnému ověřování). Měřicí přístroj podléhá povinnosti ověřování měřidla. Tato povinnost přímo vyplývá z přílohy vyhlášky Ministerstva průmyslu a obchodu č. 345/2002 Sb., kterou se stanoví měřidla k povinnému ověřování a měřidla podléhající schválení typu. Dle této vyhlášky je nutné provádět ověřování měřidla každé dva roky. Proces schvalování typu měřidla včetně ověřování spadá plně do pravomocí Českého metrologického institutu (ČMI) dle zákona č. 505/1990 Sb., o metrologii. ČMI podle tohoto zákona vydává za tímto účelem certifikát typového schválení měřidla, ověřovací list a ověřovacími značkami označí stanovené měřidlo.

1.6.2 Kalibrace a normalizace

Před začátkem používání přístroje k měření je nutné přístroj kalibrovat a normalizovat. Cílem kalibrace a normalizace (SNC) je seřízení napětí přivedené na

fotonásobiče tak, aby jejich odezva byla synchronizována. Tento proces je důležitý pro zajištění přesnosti kvantifikace energií emitovaných β částic. Kalibrace přístroje se provádí standardizovanou zhášecí sadou. Tato sada se skládá z 10 skleněných měřicích lahviček obsahující zhášecí látku vzrůstající koncentrace současně s obsahem přídavku standardizované aktivity tritia. Po změření této sady dojde k výpočtu kalibrační zhášecí křivky (PerkinElmer, 2008). Při kalibraci je kalibrační roztok měřen ve stejné geometrii jako reálné vzorky. Měřící čas je nastaven tak, aby byla statistická chyba < 0,5 % pro hladinu významnosti dvě sigma, k čemuž je třeba napočítat 160 000 impulsů (Raindl, 2014).

1.6.3 IPA

Měřením pozadí, citlivosti, účinnosti načítání a reprodukovatelnosti načítáním vzorku se oceňují výkonnostní parametry přístroje (IPA). Tyto procedury se provádějí pravidelně a jsou automaticky spuštěny po uplynutí 23 hodin od posledního měření SNC/IPA. Během procedury IPA jsou měřeny parametry počtu impulsů pozadí, účinnost načítání, citlivost a statistika pro opakovatelnost (χ^2– chí kvadrát test). Po každé proběhlé proceduře IPA je vygenerována zpráva s výsledky měření a vytištěna připojenou tiskárnou. Takto naměřená a vypočítaná data se vnášejí do přehledných grafů a tabulek, kterými lze sledovat trendy stability měření přístroje. Velký význam zde má stav účinnosti přístroje. Účinnost u měřicího přístroje klesá přibližně lineárně s časem (PerkinElmer, 2008).

1.6.4 Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti je určena jako desetinásobek směrodatné odchylky opakovaného slepého stanovení za standardních podmínek. Tyto podmínky jsou uvedeny v Tabulce 2. Mez stanovitelnosti objemové aktivity tritia pro odpadní, povrchové, podzemní a technologické vody, při nejistotě 10 % (dle doporučení Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii – IUPAC) a při daných podmínkách je pro Tricarb 2910TR 10 ml scintilátoru a 5 ml vzorku 1,9 Bq/l (Jaroš, 2007).

Tabulka 2 Podmínky pro mez stanovitelnosti

Měřicí zařízení	TriCarb 2910TR
Měřicí nádobky	Super polyethylen (resp. polyethylen)
Doba měření	120 minut
Scintilační roztok	Ultima Gold XR
Objem měřicí nádobky	20 ml
Objem vzorku v nádobce	5 ml
Objem scintilačního roztoku	10 ml

Zdroj: Jaroš, 2007

1.6.5 Minimální detekovatelná objemová aktivita tritia

Minimální detekovatelná objemová aktivita tritia (MDA) v měřených vzorcích odpadních vod je pro dané podmínky měření na intervalu spolehlivosti 95 %. Pro Tricarb 2910TR při měření vzorku 5 ml je tato hodnota vypočtena na 3,7 Bq/l. Níže uvedený vzorec (13) vyjadřuje výpočet MDA (Jaroš, 2007).

$$c_{\min} = \frac{k^2 + 2 \cdot k \cdot n \cdot t_g \cdot \sqrt{\frac{r_0}{n} \cdot \left(\frac{1}{t_g} + \frac{1}{t_0} \right)}}{V \cdot \varepsilon \cdot f_g \cdot n \cdot t_g \cdot \left(1 - k^2 \cdot u_{rel}^2(w)\right)} \tag{13}$$

kde:

- c_{min} je minimální detekovatelná objemová aktivita tritia [Bq/ l]
- k kvantil normálního rozdělení 1,65
- r_0 průměrná četnost impulsů pozadí při n opakováních [imp/s]
- n počet opakování měření pozadí
- t_g celková doba měření vzorku [s]
- t_0 celková doba měření pozadí [s]
- f_g účinnost detekce
- f zhášecí koeficient
- u_{rel} (w) rozšířená standardní nejistota
- V objem vzorku [l]

1.6.6 Správnost měření a nejistoty

Směrodatná odchylka vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti pro izotop tritia je uvedena v Tabulce 3:

Tabulka 3 Směrodatná odchylka

Izotop	Energie [keV]	Aktivita [Bq/l]	Směrodatná odchylka
^{3}H	18,6	150	5,6
^{3}H	18,6	100 000	1,3

Zdroj: Jaroš, 2007

Jevy, které přispívají k nejistotě a způsobují, že výsledek měření nemůže být charakterizován pouze jedním číslem, jsou nazývány zdroji nejistot. Celková nejistota je tedy definována několika dílčími nejistotami (Jaroš, 2007):

- Aktivitou kalibračního etalonu,
- měřením počtu impulsů etalonu,
- stanovením indexu zhášení etalonu,
- pipetováním vzorku, přidáním scintilátoru a homogenizací vzorku.

1.6.7 Výpočet objemové aktivity tritia

Objemová aktivita tritia v měřených vzorcích se vypočítává z naměřených hodnot rozpadů za minutu (DPM). Při přepočtu hodnot DPM na objemovou aktivitu tritia ve vzorcích vody se zanedbává změna hustoty vzorku vlivem rozdílných teplot. Tento rozdíl vzniká vlivem kontinuálního chlazení měřicí komory přístroje pro snížení rušivého šumu elektroniky. Pro výpočet je použita hustota vody 1,0 kg/l. Výpočet objemové aktivity tritia A_V se provádí podle vzorce (14):

$$A_V = \frac{A_{vzorku} \times 1000}{60 \times V} \quad \text{[Bq/l]} \tag{14}$$

kde:

A_{Vzorku}	četnost rozpadů ve vzorku
1000	přepočet na 1 litr
60	přepočet na sekundy
V	objem měřeného vzorku vody [5 ml]

O tento výpočet se stará software přístroje QuantaSmart dodávaný společně s přístrojem TriCarb 2910TR. V ostatních případech, kdy se použijí k měření vzorky upravované ředěním, se tento vzorec upraví použitím dalších parametrů jako jsou hustota, hmotnost navážky vzorku a vody a hmotnost naředěného vzorku (Jaroš, 2007).

Výsledky naměřené objemové aktivity tritia jsou vyjádřeny v Bq/l. Naměřené hodnoty menší než MDA se uvádějí jako minimální detekovaná objemová aktivita „< MDA“.

2 CÍL PRÁCE A HYPOTÉZA

2.1 Cíl práce

Cílem práce bylo posoudit možnost ovlivnění přesnosti stanovení objemové aktivity tritia metodou kapalinové scintilační spektrometrie přístrojem PerkinElmer TriCarb 2910TR vybranými rušivými vlivy.

2.2 Hypotéza

Pro splnění cíle byla formulována následující hypotéza:
Vybrané rušivé vlivy nemají významný vliv na přesnost stanovení objemové aktivity tritia.

3 METODIKA VÝZKUMU

Cílem práce bylo posouzení vlivu rušivých faktorů na měření aktivity tritia v odpadních vodách, které jsou před vypuštěním z ETE do vodotečí čištěny na čisticí lince formou destilace a následného přečištění katexovými a anexovými filtry. Tímto způsobem čištění jsou odpadní vody zbaveny rozpuštěných i nerozpuštěných látek a výsledkem čistícího procesu je tak čistá destilovaná voda. Z tohoto důvodu byla pro přípravu vzorků nižších objemových aktivit použita demineralizovaná voda a vzorek standardu se známou objemovou aktivitou tritia. Pro přípravu vzorku o nejvyšší aktivitě tritia byl použit reálný vzorek z jedné již změřené a vypuštěné kontrolní nádrže. Takto připravené vzorky v podstatě odpovídají chemickému složení skutečných vypouštěných odpadních vod. Pro vlastní měření byly připraveny čtyři vzorky o objemových aktivitách tritia, které přibližně reprezentují škálu aktivit tritia běžně se vyskytující ve vypouštěných kontrolních nádržích odpadních vod. Objem měřicí nádobky byl 20 ml a použita měřicí geometrie UG15 (tj. 5 ml vzorku + 10 ml scintilačního koktejlu). Doba měření byla nastavena na 120 minut nebo do dosažení kumulovaného počtu impulsů 160 000, aby byla statistická chyba < 0,5 % pro hladinu významnosti dvě sigma (Tabulka 4). Tato hodnota reprezentuje procento neurčitosti v hodnotě hrubého počtu impulsů a je počítána softwarem QuantaSmart, jež je součástí přístroje podle vztahu (15) (PerkinElmer, 2008).

$$\%2sigma = \frac{200}{\sqrt{kumulované\ počty\ impulsů}} \qquad (15)$$

Tabulka 4 Parametr 2 sigma %

Neurčitost 2 sigma [%]	Kumulované počty impulsů
0,4	250 000
0,5	**160 000**
0,8	62 500
1,0	40 000
1,5	17 778
2,0	10 000

Zdroj: PerkinElmer, 2008

Zájmovými vybranými rušivými vlivy byly určeny následující faktory:

(1) pH vzorku

(2) osvit zářivkou (UV záření)

(3) zvýšené pozadí (β + γ záření)

Vliv pH byl vybrán pro ověření stability účinnosti scintilátoru v rozsahu pH 1–12, jelikož vzorky odpadních vod měřených v laboratoři mají velmi široký rozsah pH.

Osvitu zářivkou, jehož negativní vliv je znám, se nelze v podmínkách provozu laboratoře zcela vyhnout. Osvit byl vybrán ke zkoumání pro zjištění jeho možného vlivu během homogenizace vzorku.

Vliv zvýšeného pozadí je jedním z faktorů, který v podmínkách provozu laboratoře nelze udržovat na stabilní přijatelné úrovni, proto byl také vybrán ke zkoumání.

Při měření každého jednotlivého rušivého faktoru byly vzorky měřeny desetkrát pro zpřesnění výsledků. Výsledná vypočtená střední hodnota byla následně porovnána s výsledkem měření vzorku neovlivněného sledovaným rušivým vlivem resp. referenční hodnotou aktivity použitého vzorku. Naměřené výsledky byly porovnány za pomoci jejich grafického znázornění. K výpočtům statistické významnosti rozdílů naměřených středních hodnot byla použita analýza rozptylu (ANOVA test).

3.1 Použitá instrumentace

K vlastnímu měření byl použit analyzátor TriCarb 2910 TR, jehož obecná charakteristika je uvedena v kapitole 1.6. K promíchání vzorku se scintilátorem pro zajištění homogenity koktejlu byla použita třepačka HS501.

3.2 Použité chemikálie a radionuklidy

Pro měření byl použit scintilační koktejl Ultima Gold XR (PerkinElmer, 2007a), který je standardně používán v laboratoři pro své vhodné vlastnosti k měření vodných roztoků o širokém rozpětí aktivit. Jako zdroj tritia byl použit vzorek připravený a dodaný Českým metrologickým institutem (ČMI) a jenž je v laboratoři používán jako etalon pro kontrolní stanovení aktivity tritia. Pro objemové aktivity tritia potřebné k výzkumu byl tento vzorek dále naředěn na nižší aktivity. Z důvodu nedostatku referenčního certifikovaného vzorku o vysoké objemové aktivitě tritia (cca $2{,}1 \times 10^7$ Bq/l) byl použit

reálný vzorek odpadní vody pro přípravu vzorku o vysoké aktivitě jeho ředěním. K přípravě vzorků škály pH byla použita kyselina dusičná HNO_3 65%, v čistotě p.a. dodaná firmou PENTA, a.s. a hydroxid sodný NaOH 50% vodný roztok, fa PENTA, a.s.

3.3 Pracovní postupy

Měření objemové aktivity tritia bylo realizováno analyzátorem TriCarb 2910 TR. Použitý pracovní měřicí postup byl proveden v souladu s Českou technickou normou pro stanovení objemových aktivit tritia (ČSN EN IS0 9698, 2011).

Pro posouzení vlivu rušivých faktorů byly připraveny čtyři referenční vzorky, které reprezentují objemové aktivity tritia běžně se vyskytující ve vodách kontrolních nádrží vypouštěných z ETE. Analýzou naměřených dat objemových aktivit tritia ve zmíněných nádržích z posledních pěti let bylo zjištěno, že aktivity vypouštěných kontrolních nádrží se pohybovaly v rozmezí cca 10 Bq/l – $2{,}8 \times 10^7$ Bq/l. Pro pokrytí rozpětí těchto aktivit byly proto připraveny vzorky s objemovými aktivitami tritia, jež jsou uvedeny v Tabulce 5. Názorné ukázky z přípravy a měření jsou obsahem Přílohy D.

Tabulka 5 Přehled připravených vzorků k ovlivnění rušivými vlivy

Aktivity vzorků ovlivňované rušivými vlivy		
Vzorek A	< 3,7 (MDA)	Bq/l
Vzorek B	199,1 ± 4,1	Bq/l
Vzorek C	20 298,2 ± 73,5	Bq/l
Vzorek D	2 659 078,8 ± 6555,2	Bq/l

Zdroj: Vlastní výzkum

(1) Měření s použitím rušivého vlivu rozdílného pH ve vzorku

K přípravě vzorků s rozdílným pH bylo připraveno 12 roztoků pro každý vzorek (Vzorky B, C a D) v rozmezí hodnot pH 1–12. K tomu bylo zapotřebí připravit zásobní roztoky o koncentracích 0,5 mol/l a 0,0005 mol/l HNO_3 a roztoky NaOH o koncentracích 0,5 mol/l a 0,0005 mol/l. Každý referenční vzorek byl podle Tabulky 6 reprezentován 12 vzorky o pH 1–12. Takto připravené vzorky byly naředěny 5×. Ve výsledcích měření bylo kalkulováno s hodnotami 5× nižšími z důvodu jejich naředění. K posouzení možného vlivu pH zde nebylo nezbytně nutné tyto hodnoty přepočítávat.

Tabulka 6 Příprava roztoků škály pH 1–12

koncentrace	z 0,5 mol/l HNO_3			z 0,0005 mol/l HNO_3				z 0,0005 mol/l NaOH			z 0,5 mol/l NaOH	
pH [-]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
V vzorku [ml]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
V H_2O [ml]	30	39	39,9	30	39	39,9	40	39,9	39	30	39,9	39
V HNO_3 [ml]	10	1	0,1	10	1	0,1	0	0	0	0	0	0
V NaOH [ml]	0	0	0	0	0	0	0	0,1	1	10	0,1	1
V vzorku [ml]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50

Zdroj: Vlastní výzkum

Bylo připraveno celkem 36 vzorků a každý z nich byl změřen desetkrát. Čas jednoho měření byl nastaven na 120 minut, anebo aby byla statistická chyba < 0,5 % pro hladinu významnosti dvě sigma (je třeba napočítat 160 000 impulsů). Vypočtené střední hodnoty všech měřených vzorků byly následně porovnány graficky a vyhodnoceny statistickým výpočtem.

(2) Měření s použitím rušivého vlivu osvitem zářivkou (UV)

Zkoumání rušivého vlivu osvitem připraveného vzorku (smíchaného se scintilátorem) viditelným a UV zářením je podpořeno pozorováním a v neposlední řadě také teoriemi, kterými bylo dokázáno, že takto lze negativně ovlivnit správnost naměřených hodnot (Peng et al., 1980 a L'Annunziata et al., 2012).

K měření byly použity jako v předchozích případech připravené čtyři vzorky o známých objemových aktivitách tritia (Vzorek A, B, C a D). Každý vzorek byl jednotlivě ovlivněn osvitem pod zářivkami v měřicí místnosti, která je bez oken a tudíž je trvale zářivkami osvětlena. Vzorky bylo nutné před každým měřením nechat protřepat na třepačce pro dosažení potřebné homogenity vzorku a scintilátoru. Dle pracovního postupu (Jaroš, 2007) je stanovena doba třepání na cca 5 minut. Pro účely zkoumání vlivu osvitu takto ovlivňovaného vzorku byla stanovena doba, po kterou byly vzorky vystaveny osvitu. Postupně byly zkoumané vzorky, umístěné v třepačce, vystaveny účinkům viditelného a ultrafialového záření na 5, 10, 20 a 30 minut pod zářivkami trvale osvětlující místnost. Vzorky byly takto ovlivňovány uvedeným zářením a po uplynutí stanovené doby byly ihned vloženy do přístroje k měření. Takto byl každý vzorek ovlivňován a měřen desetkrát po sobě pro lepší statistické zpracování naměřených dat.

(3) Měření s použitím rušivého vlivu zvýšeného pozadí β + γ

Ke zkoumání rušivého vlivu zvýšeného pozadí β + γ byly připraveny vzorky, jež byly použity ke zvýšení pozadí o takových aktivitách β a γ, které by reprezentovaly výskyt vzorků v reálných podmínkách provozu. K tomuto účelu byla provedena analýza naměřených aktivit aktivních vzorků z předešlých pěti let. Touto analýzou bylo zjištěno, že aktivita (β + γ) vzorků, které by mohly mít potenciál rušivého vlivu zvýšením pozadí, se ve zkoumaném období pohybovala v rozmezí cca 2 kBq/l – 7 MBq/l. K tomuto účelu byly připraveny pro vytvoření rušivého efektu tři roztoky o různých aktivitách. K přípravě těchto vzorků byl použit odpadní koncentrát s vysokým obsahem radionuklidů ^{134}Cs a ^{137}Cs vzniklý zpracováním odpadních vod o celkové aktivitě cca $7{,}8 \times 10^8$ Bq/l. K přípravě potřebných aktivit vzorků tedy plně vyhovoval. Z tohoto vzorku byly ředěním připraveny tři vzorky o požadovaných aktivitách. Vyloučením krajních hodnot a vypočtením střední hodnoty byly stanoveny a následně připraveny roztoky o těchto přibližných objemových aktivitách γ:

I.	**2,2**	**kBq/l**
II.	**0,29**	**MBq/l**
III.	**5,15**	**MBq/l**

Z výše uvedených roztoků byly následně nachystány vzorky připravené stejným postupem jako reálné vzorky pro stanovení tritia. Vzorky s obsahem radionuklidu emitující záření β a γ byly smíchány se scintilátorem a následně vloženy do měřicího přístroje do blízkosti sledovaných vzorků. Simuloval se tak případ, kdy v reálných podmínkách dochází k situacím, při kterých se vedle sebe v přístroji ocitají vzorky rozdílných charakterů a to konkrétně odpadních vod s rozdílnými aktivitami tritia současně se vzorky vod z nádrží určeným ke zpracování na čisticí lince o vysokých aktivitách β a γ. Tímto způsobem byly postupně ovlivňovány všechny čtyři vzorky A, B, C a D.

3.4 Statistický výpočet

Pro statistické zpracování naměřených dat bylo potřeba zvolit metodu umožňující porovnání více než dvou souborů. Pro tento účel byl zvolen test ANOVA, pomocí něhož lze provést porovnání více souborů a určit tak, je-li testovaný faktor, v našem případě rušivý vliv, statisticky významný. Jednofaktorový test ANOVA porovnává pomocí

analýzy rozptylů střední hodnoty sledovaných souborů. Cílem statistické analýzy je zjistit, jestli se alespoň jedna střední hodnota liší od ostatních (Budíková et al., 2010). F- testem je testována statistická významnost, přičemž nulová hypotéza $\mathbf{H_0}$ říká, že jsou **„V*šechny střední hodnoty stejné*“** a alternativní hypotéza $\mathbf{H_1}$ říká, že ***„Alespoň jedna střední hodnota se liší“***. Testovací statistika F představuje základ při analýze rozptylu. Obecně lze zapsat výpočet F- statistiky v analýze rozptylu vztahem (16) (Budíková et al., 2010):

$$F = \frac{rozptyl\ "mezi\ skupinami"}{rozptyl\ "unitř\ skupin"} \tag{16}$$

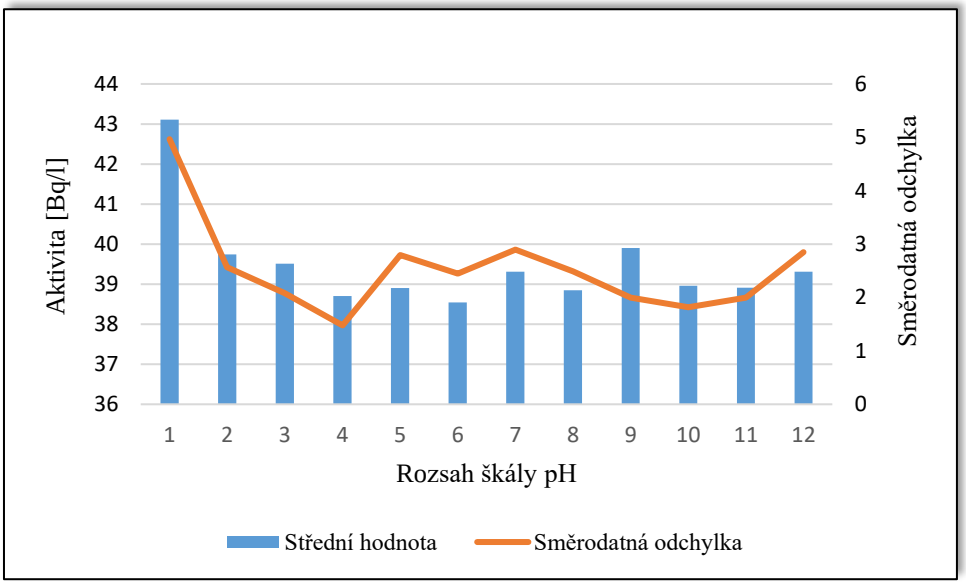
Vypočtené kritérium F se následně porovnává s tabulkovou hodnotou. Pokud vypočtená hodnota F-statistiky překročí kritickou hodnotu, hypotézu o shodě rozptylů zamítneme (Budíková et al., 2010).

4 VÝSLEDKY

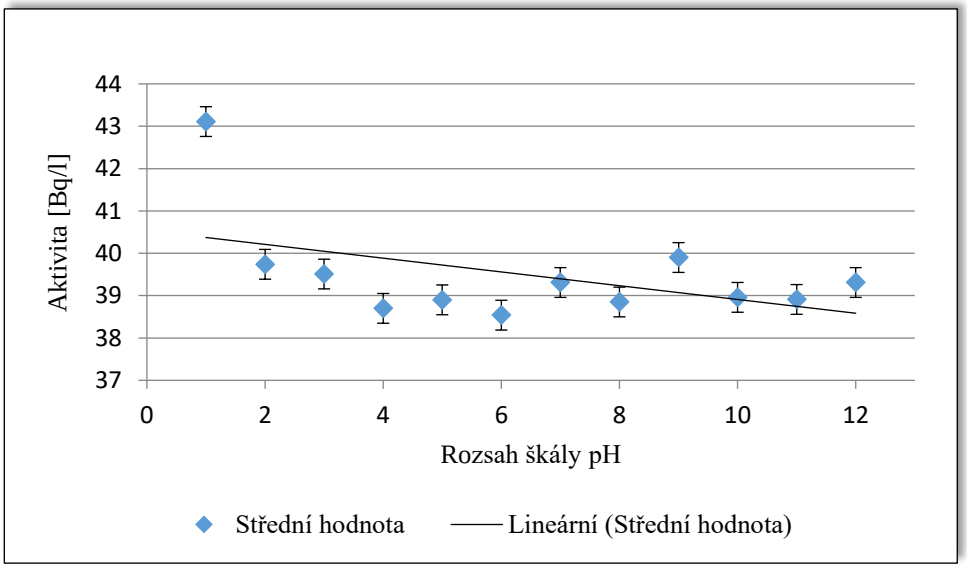
4.1 Rušivý vliv pH

Pro sledování vlivu rozdílného pH ve vzorku byly použity tři vzorky se známými objemovými aktivitami tritia: Vzorek B, Vzorek C a Vzorek D. V tomto experimentu nebyl použit Vzorek A. Primární naměřená data jsou součástí Přílohy A.

Střední hodnoty a směrodatné odchylky naměřených dat **Vzorku B** jsou znázorněny na Obrázcích 4 a 5. Statistické výpočty a data jsou uvedeny v Tabulkách 7 a 8



Obrázek 4 Vliv pH – Vzorek B_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 5 Vliv pH – Vzorek B_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 7 Vliv pH – Vzorek B výpočet ANOVA

Test 12 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
4,500	$1{,}39 \times 10^{-05}$	1,878
Test 11 vzorků (hodnota pH~1 vyloučena)		
F – výpočet	Hodnota P	F-krit.
0,3106	0,9768	1,927

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 7 – ANOVA test):

Test 12 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší. P - hodnota < α ($1{,}39 \times 10^{-05} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

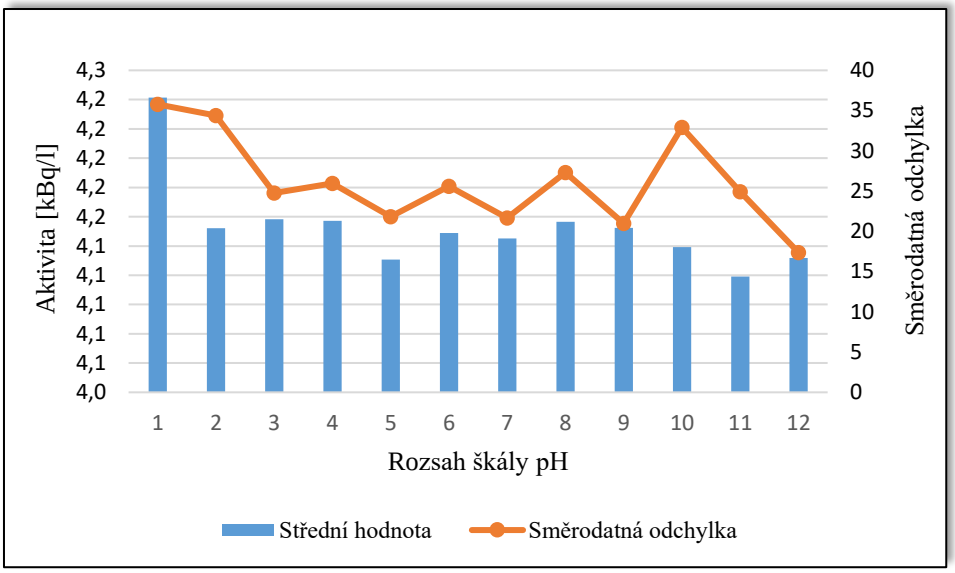
Test 11 vzorků: F < F krit → Platí H_0, střední hodnoty se významně neliší. P - hodnota > α ($0{,}9768 > 0{,}05$) → přijmeme H_0.

Tabulka 8 Vliv pH – Vzorek B statistická data

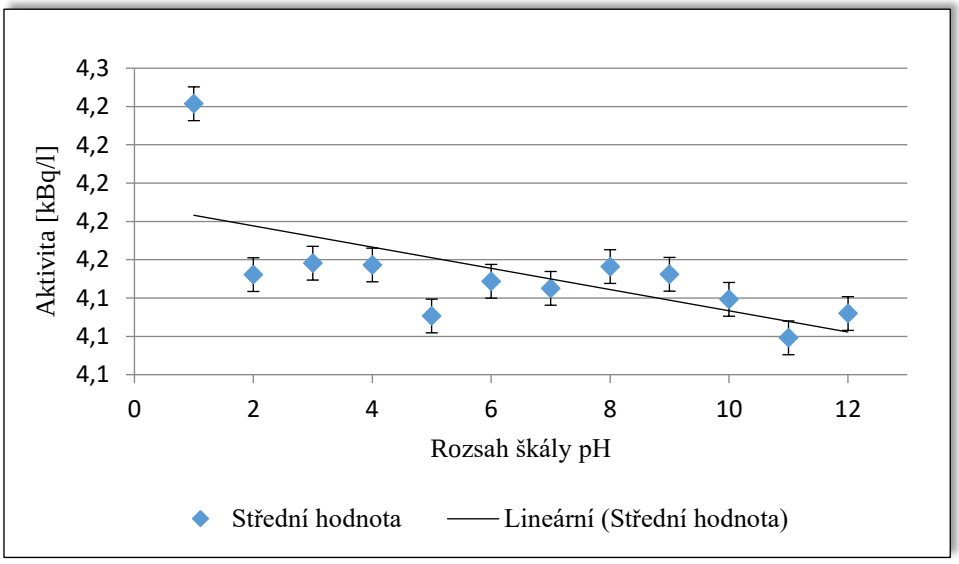
pH	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
1	10	451,1	45,1	15,9
2	10	397,4	39,7	7,3
3	10	395,1	39,5	4,8
4	10	387,0	38,7	2,4
5	10	389,0	38,9	8,7
6	10	385,4	38,5	6,7
7	10	393,1	39,3	9,3
8	10	388,5	38,9	6,9
9	10	399,0	39,9	4,4
10	10	389,6	39,0	3,7
11	10	389,1	38,9	4,4
12	10	393,1	39,3	9,0

Zdroj: Vlastní výzkum

Výsledky měření **Vzorku C**, jeho střední hodnoty a směrodatné odchylky jsou graficky znázorněny na Obrázcích 6 a 7. Statistické výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 9 a 10.



Obrázek 6 Vliv pH – Vzorek C_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 7 Vliv pH – Vzorek C_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 9 Vliv pH – Vzorek C výpočet ANOVA

Test 12 vzorků		
F – výpočet	Hodnota P	F-krit
11,758	$3{,}57 \times 10^{-14}$	1,878
Test 11 vzorků (hodnota pH~1 vyloučena)		
F – výpočet	Hodnota P	F-krit.
2,25	0,021	1,927

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 9 – ANOVA test):

Test 12 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší. P - hodnota < α ($3{,}57 \times 10^{-14} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

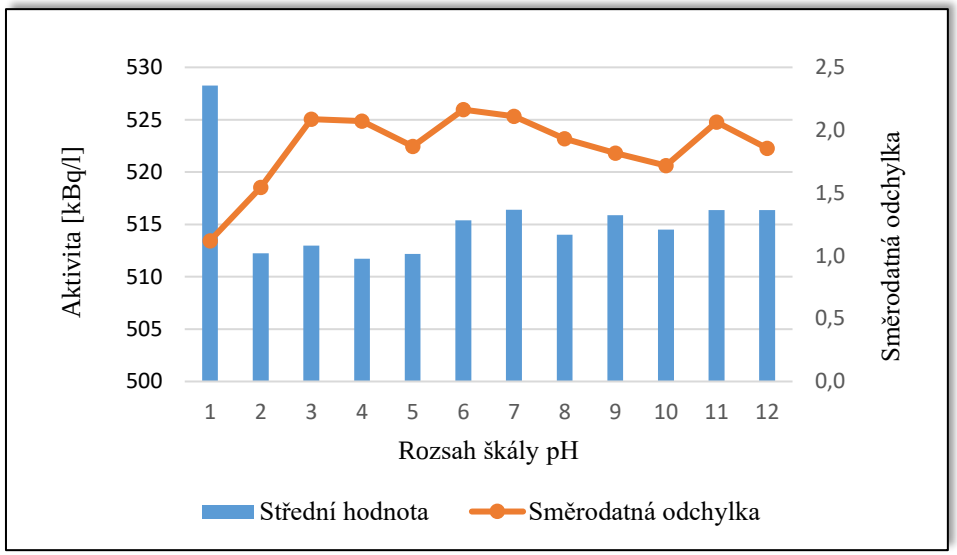
Test 11 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší. P - hodnota < α ($0{,}021 < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Tabulka 10 Vliv pH – Vzorek C statistická data

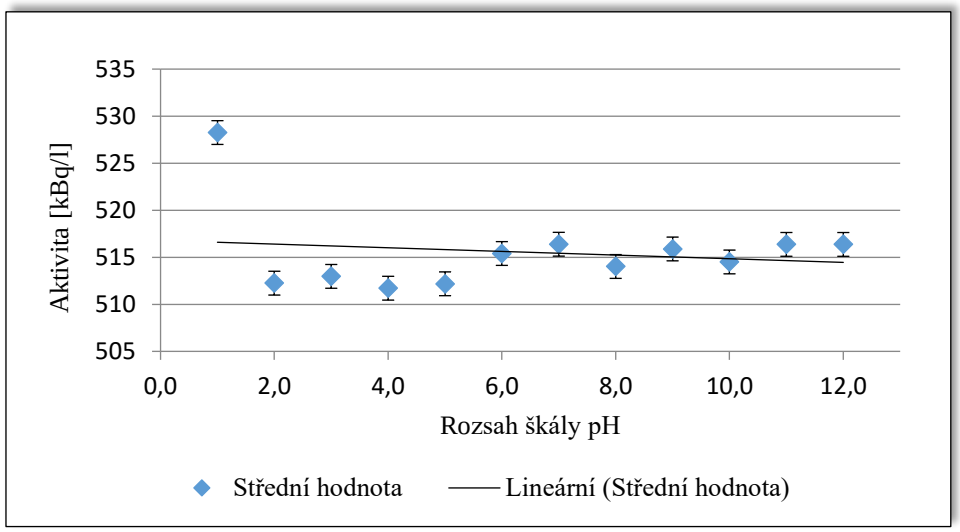
pH	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
1	10	42414,2	4241,4	1422,0
2	10	41522,2	4152,2	1313,9
3	10	41582,0	4158,2	680,8
4	10	41572,7	4157,3	748,9
5	10	41306,3	4130,6	528,2
6	10	41487,6	4148,8	727,9
7	10	41450,7	4145,1	521,6
8	10	41564,3	4156,4	828,7
9	10	41524,0	4152,4	489,6
10	10	41393,2	4139,3	1204,4
11	10	41192,1	4119,2	690,8
12	10	41319,0	4131,9	335,3

Zdroj: Vlastní výzkum

Na následujících Obrázcích 8 a 9 jsou graficky znázorněny střední hodnoty a směrodatné odchylky měření **Vzorku D.** Vypočítaná statistická data jsou uvedena v Tabulkách 11 a 12.



Obrázek 8 Vliv pH – Vzorek D_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 9 Vliv pH – Vzorek D_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 11 Vliv pH – Vzorek D výpočet ANOVA

Test 12 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
48,511	$1{,}08 \times 10^{-36}$	1,878
Test 11 vzorků (hodnota pH~1 vyloučena)		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit.
8,098	$1{,}95 \times 10^{-9}$	1,927

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 11 – ANOVA test):

Test 12 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší. P - hodnota < α ($1{,}08 \times 10^{-36} < 0{,}05$) → zamítneme nulovou hypotézu.

Test 11 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší. P - hodnota < α ($1{,}95 < 0{,}05$) → zamítneme nulovou hypotézu.

Tabulka 12 Vliv pH – Vzorek D statistická data

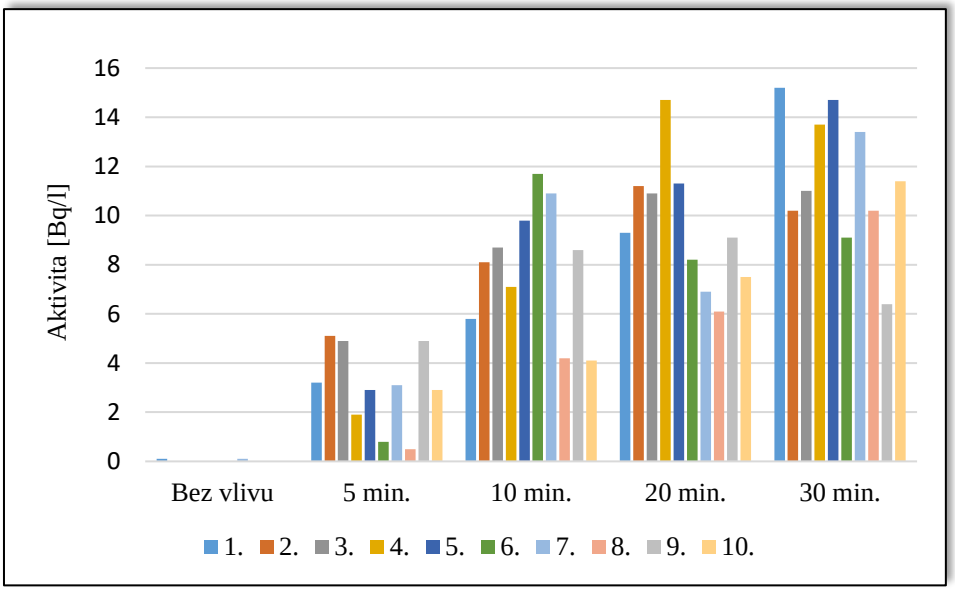
pH	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
1	10	5282563,4	528256,3	1394028,2
2	10	5122531,2	512253,1	2650872,3
3	10	5129724,1	512972,4	4844271,8
4	10	5117153,8	511715,4	4775578,0
5	10	5121813,7	512181,4	3884827,4
6	10	5154019,3	515401,9	5200834,4
7	10	5163873,6	516387,4	4953282,7
8	10	5140223,2	514022,3	4147241,5
9	10	5158848,1	515884,8	3665496,9
10	10	5145040,7	514504,1	3281529,0
11	10	5163717,9	516371,8	4736067,2
12	10	5163691,0	516369,1	3829946,3

Zdroj: Vlastní výzkum

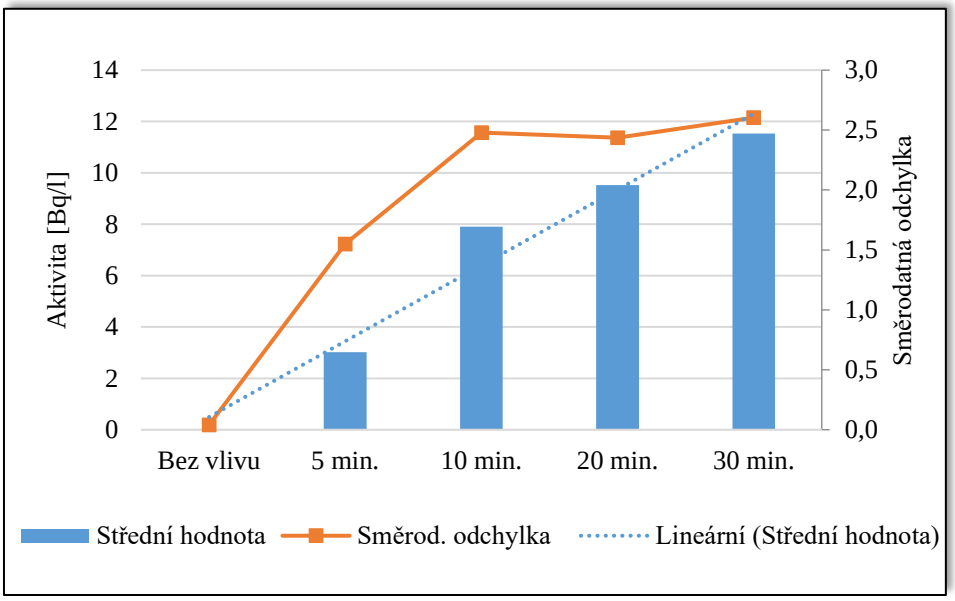
4.2 Rušivý vliv osvitem (UV)

Pro sledování rušivého vlivu osvitem vzorku byly použity čtyři vzorky o známých objemových aktivitách tritia: Vzorek A, Vzorek B, Vzorek C a Vzorek D. Primární naměřená data jsou součástí Přílohy B.

Graficky znázorněné naměřené hodnoty o deseti opakování a vypočítané střední hodnoty **Vzorku A** jsou uvedené v Obrázcích 10 a 11. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 13 a 14.



Obrázek 10 Vliv osvitem – Vzorek A_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 11 Vliv osvitem – Vzorek A_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 13 Vliv osvitem – Vzorek A výpočet ANOVA

Test 5 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
47,868	$1{,}18 \times 10^{-15}$	2,578

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 13 – ANOVA test):

Test 5 vzorků: F > F krit. → Platí $H_{A,}$ alespoň dvě střední hodnoty se liší.

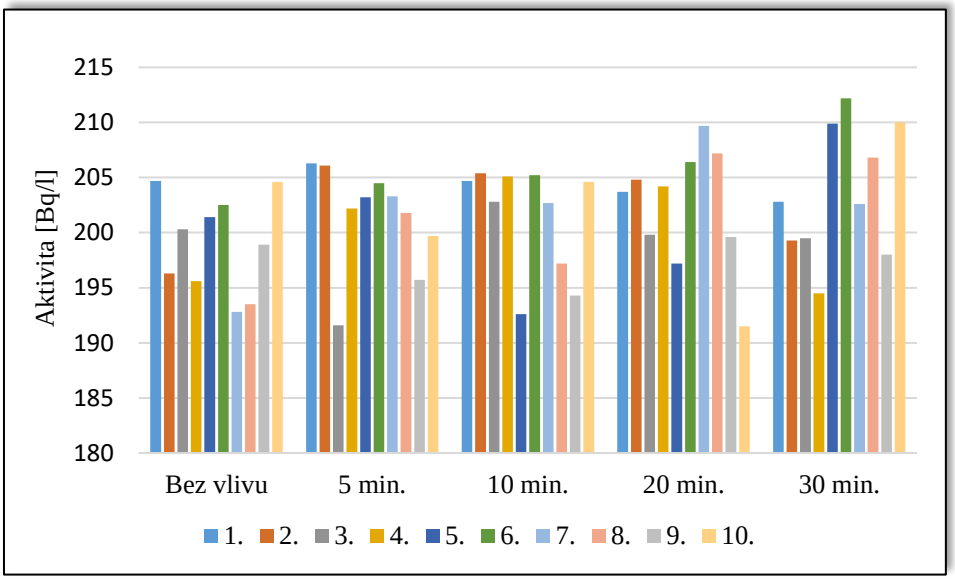
P - hodnota < α ($1{,}18 \times 10^{-15} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Tabulka 14 Vliv osvitem – Vzorek A statistická data

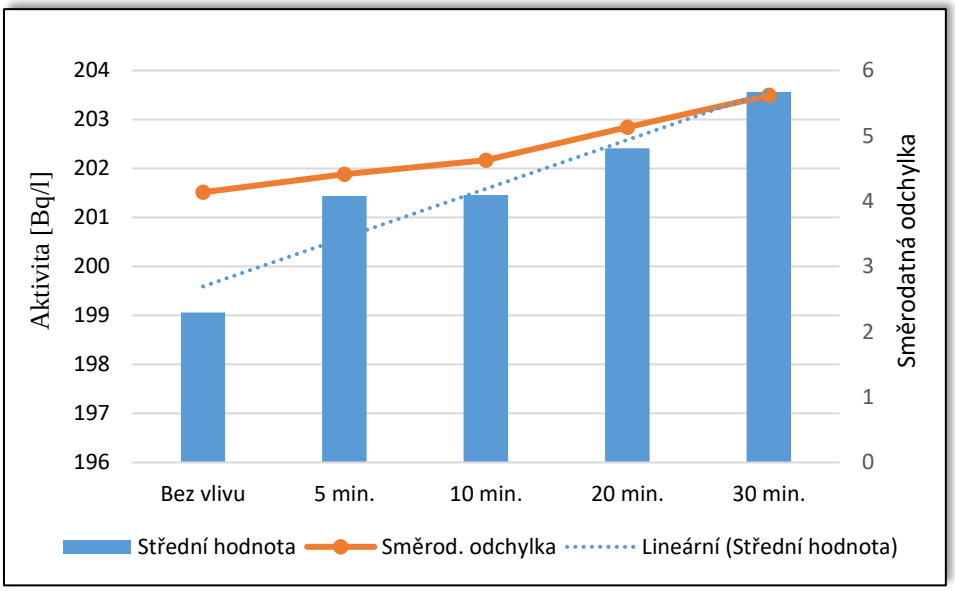
	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	0,2	0	0
5 min.	10	30,2	3,0	2,7
10 min.	10	79,0	7,9	6,8
20 min.	10	95,2	9,5	6,6
30 min.	10	115,3	11,5	7,5

Zdroj: Vlastní výzkum

Graficky znázorněné střední hodnoty směrodatné odchylky **Vzorku B** jsou uvedené na Obrázcích 12 a 13. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 15 a 16.



Obrázek 12 Vliv osvitem – Vzorek B_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 13 Vliv osvitem – Vzorek B_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 15 Vliv osvitem – Vzorek B výpočet ANOVA

Test 5 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
1,066	0,384	2,578

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 15 – ANOVA test):

Test 5 vzorků: F < F krit. → Platí H_0, střední hodnoty se významně neliší.

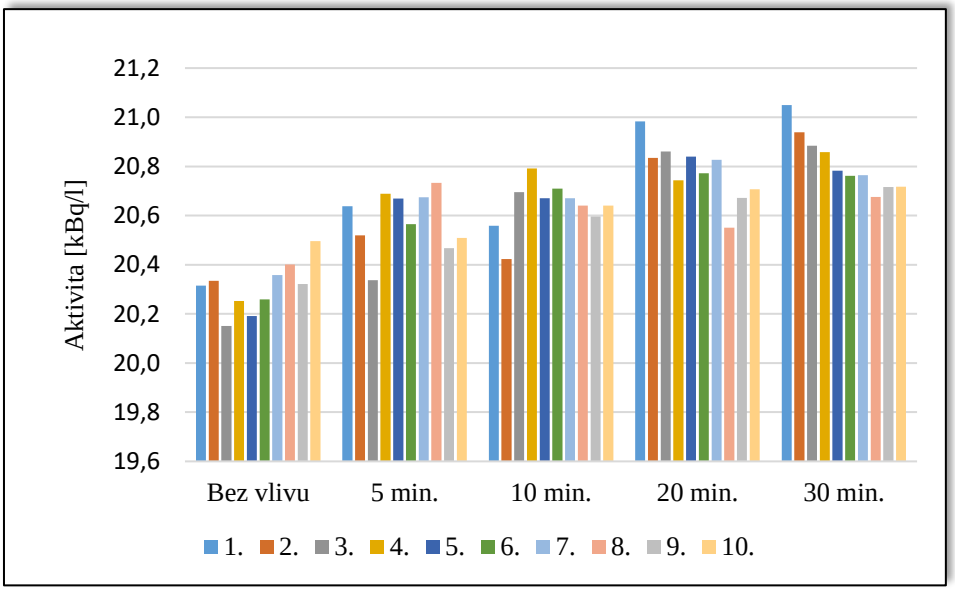
P - hodnota > α (0,384 > 0,05) → přijmeme H_0.

Tabulka 16 Vliv osvitem – Vzorek B statistická data

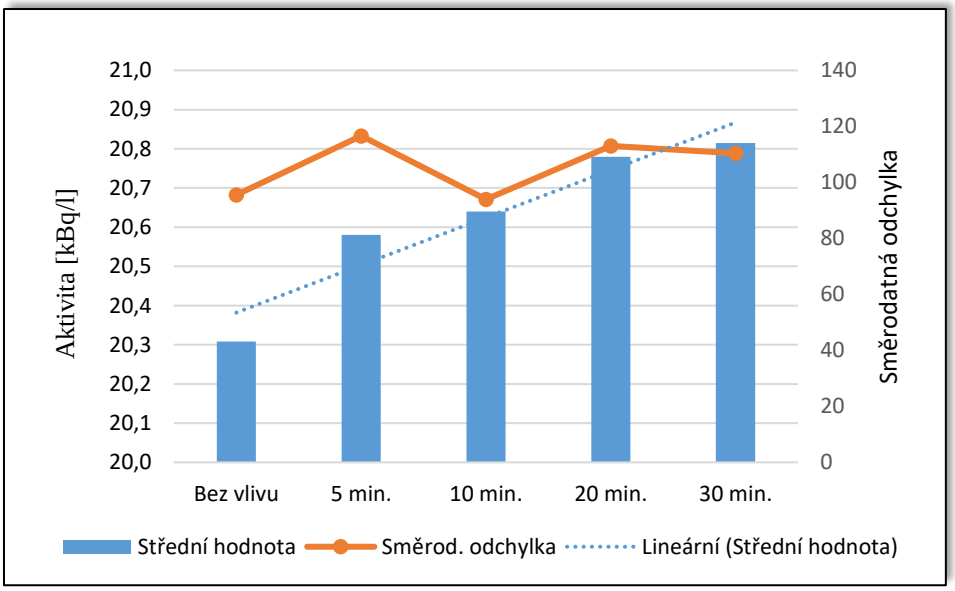
	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	1990,6	199,1	19,0
5 min.	10	2014,4	201,4	21,6
10 min.	10	2014,6	201,5	23,8
20 min.	10	2024,1	202,4	29,3
30 min.	10	2035,6	203,6	35,1

Zdroj: Vlastní výzkum

Graficky znázorněné střední hodnoty a směrodatné odchylky **Vzorku C** jsou uvedeny na Obrázcích 14 a 15. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 17 a 18.



Obrázek 14 Vliv osvitem – Vzorek C_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 15 Vliv osvitem – Vzorek C_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 17 Vliv osvitem – Vzorek C výpočet ANOVA

Test 5 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
32,335	$1{,}03 \times 10^{-12}$	2,578

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 17 – ANOVA test):

Test 5 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší.

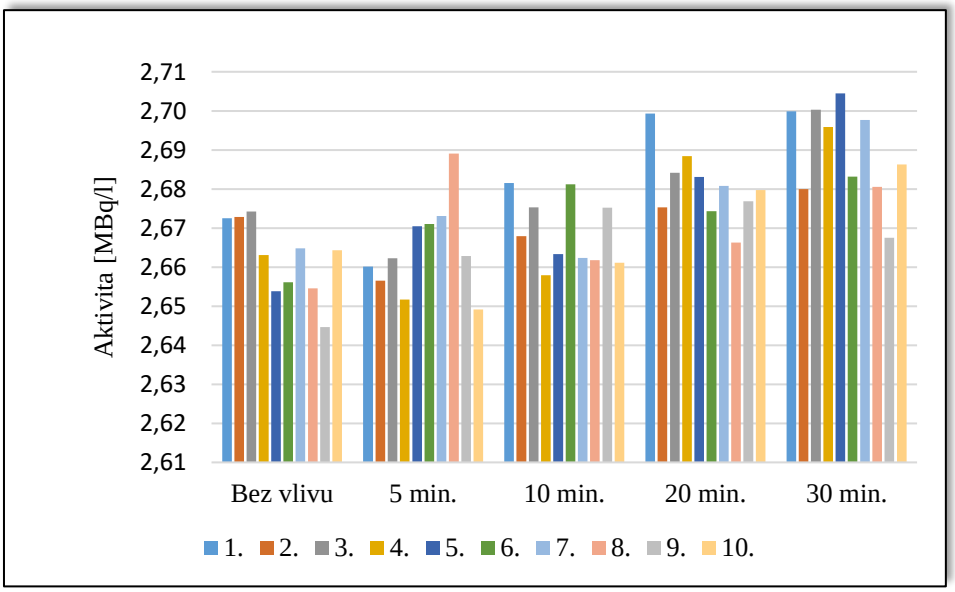
P - hodnota < α ($1{,}03 \times 10^{-12} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Tabulka 18 Vliv osvitem – Vzorek C statistická data

	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	203081,7	20308,2	10146,5
5 min.	10	205802,6	20580,3	15108,4
10 min.	10	206396,3	20639,6	9803,3
20 min.	10	207791,5	20779,2	14197,9
30 min.	10	208149,9	20815,0	13543,7

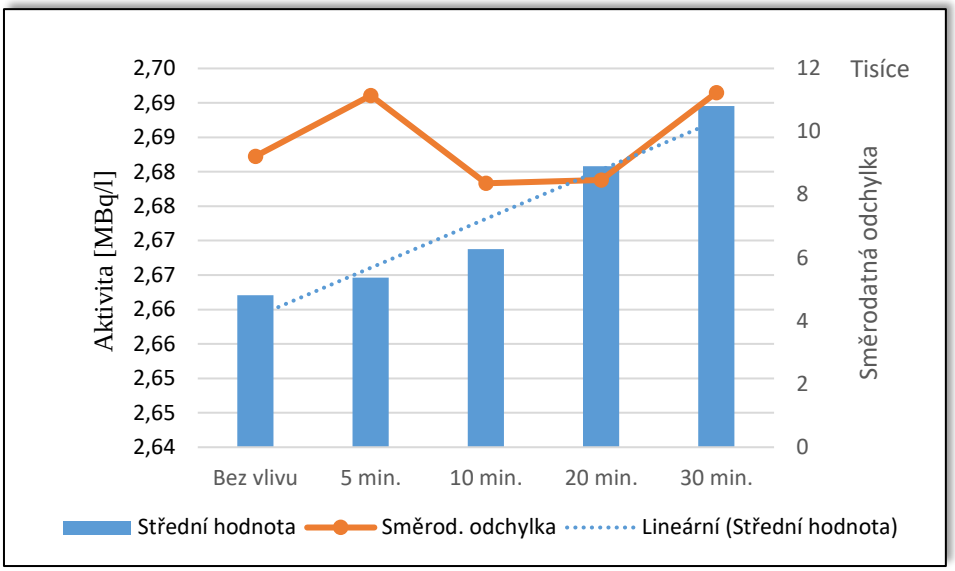
Zdroj: Vlastní výzkum

Graficky znázorněné střední hodnoty a směrodatné odchylky **Vzorku D** jsou uvedené na Obrázcích 16 a 17. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 19 a 20.



Obrázek 16 Vliv osvitem – Vzorek D_a

Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 17 Vliv osvitem – Vzorek D_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 19 Vliv osvitem – Vzorek D výpočet ANOVA

Test 5 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
12,793	$4{,}92 \times 10^{-7}$	2,578

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 19 – ANOVA test):

Test 5 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší.

P - hodnota < α ($4{,}92 \times 10^{-7} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Tabulka 20 Vliv osvitem – Vzorek D statistická data

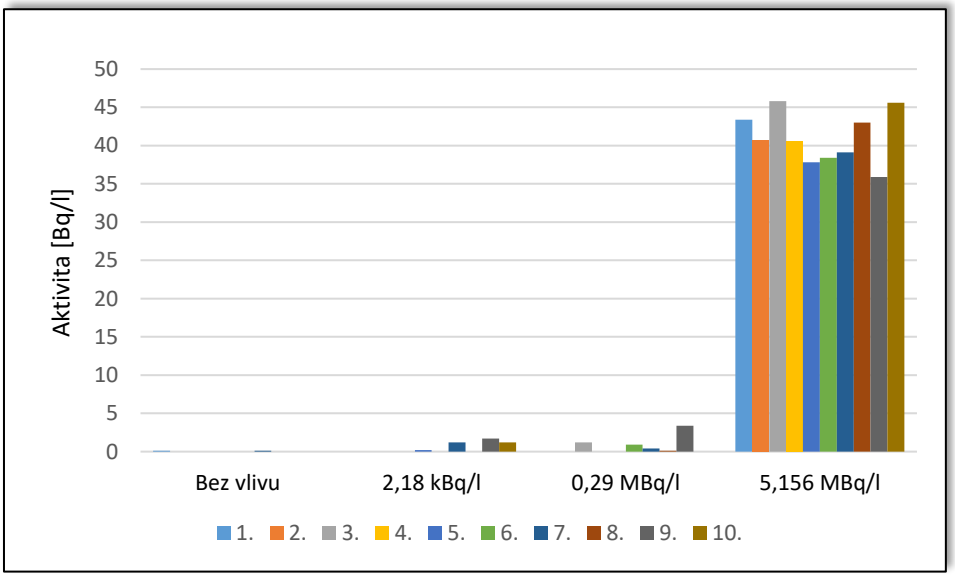
	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	26620787,5	2662078,75	94335250,5
5 min.	10	26646185,9	2664618,59	138088653,7
10 min.	10	26687563,3	2668756,33	77689573,57
20 min.	10	26808084,1	2680808,41	79692895,65
30 min.	10	26895570,4	2689557,04	140262853,2

Zdroj: Vlastní výzkum

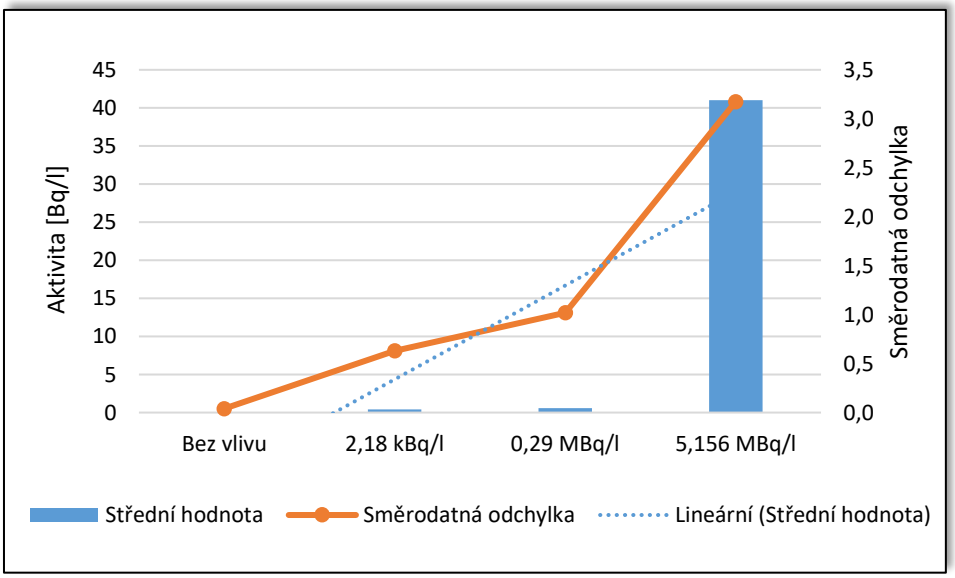
4.3 Rušivý vliv zvýšeného pozadí (β + γ)

Pro sledování vlivu zvýšeného pozadí při měření byly použity tyto čtyři vzorky: Vzorek A, B, C a D. Primární naměřená data jsou součástí Přílohy C.

Naměřené výsledky **Vzorku A** s použitím rušivého vlivu zvýšeným pozadím β + γ jsou graficky znázorněné prostřednictvím středních hodnot a směrodatných odchylek na Obrázcích 18 a 19. Výpočty a statistická data jsou uvedeny v Tabulkách 21 a 22. Primární naměřená data jsou součástí Přílohy C.



Obrázek 18 Vliv zvýšeným pozadím – Vzorek A_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 19 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 21 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A výpočet ANOVA

Test 4 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
1293,3	$1{,}07 \times 10^{-36}$	2,866
Test 3 vzorků (vyloučen vliv 5,15 MBq/l)		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
1,671	0,207	3,354

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 21 – ANOVA test):

Test 4 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší.

P - hodnota < α ($1{,}07 \times 10^{-36} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Test 3 vzorků: F < F krit → Platí H_0, střední hodnoty se významně neliší.

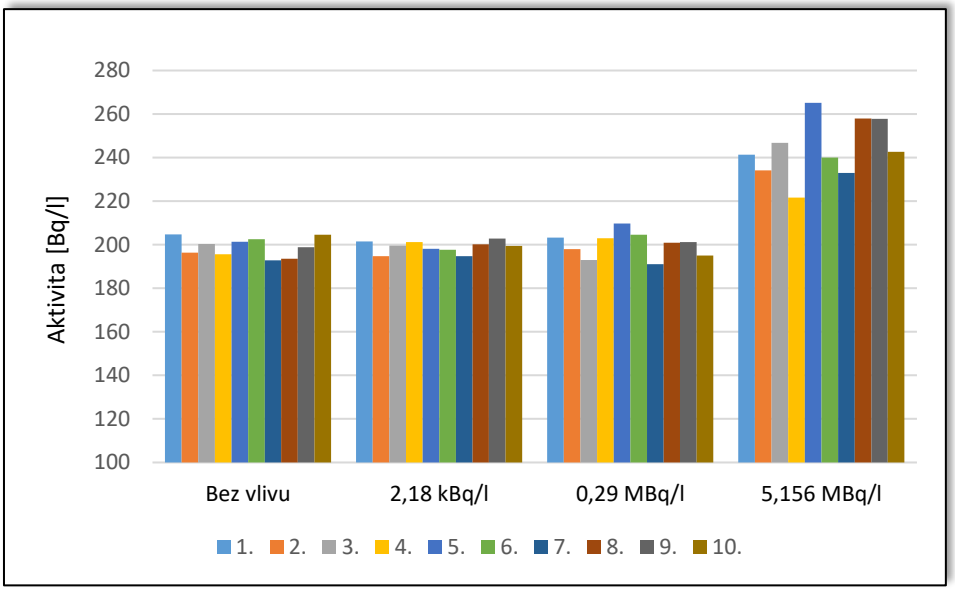
P - hodnota > α (0,207 > 0,05) → přijmeme H_0.

Tabulka 22 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A statistická data

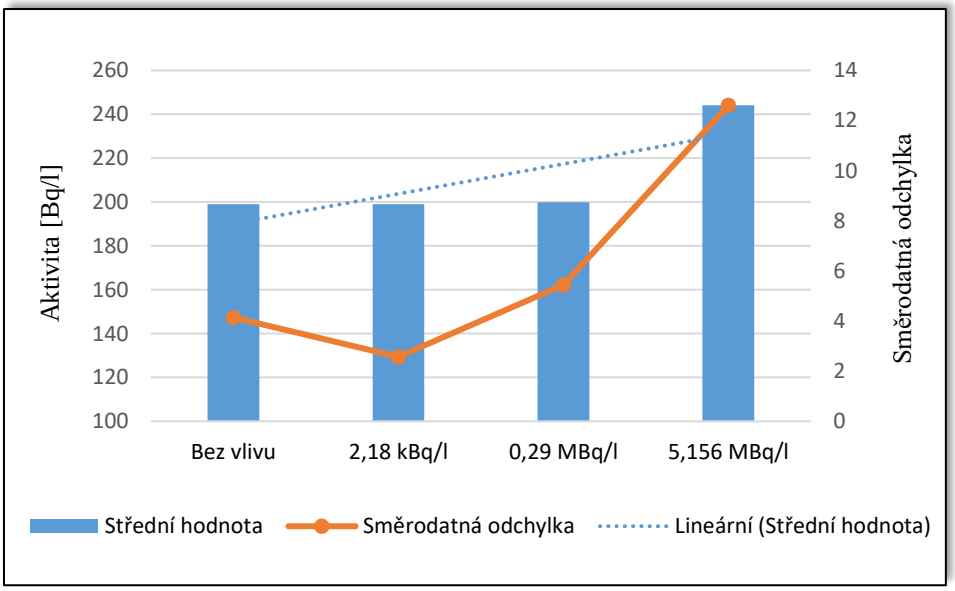
Aktivita β + γ	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
0 Bq/l	10	0,2	0,0	0,0
2,18 kBq/l	10	4,3	0,4	0,4
0,29 MBq/l	10	6,0	0,6	1,2
5,15 MBq/l	10	410,3	41,0	11,2

Zdroj: Vlastní výzkum

Naměřené výsledky použitím rušivého vlivu zvýšeným pozadím β + γ **Vzorku B** jsou graficky znázorněné prostřednictvím středních hodnot a směrodatných odchylek na Obrázcích 20 a 21. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 23 a 24.



Obrázek 20 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 21 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B_b

Tabulka 23 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B výpočet ANOVA

Test 4 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
84,824	$2{,}18 \times 10^{-16}$	2,866
Test 3 vzorků (vyloučen vliv 5,15 MBq/l)		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
0,144	0,866	3,354

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 23 – ANOVA test):

Test 4 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší.

P - hodnota < α ($2{,}18 \times 10^{-16} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Test 3 vzorků: F < F krit → Platí H_0, střední hodnoty se významně neliší.

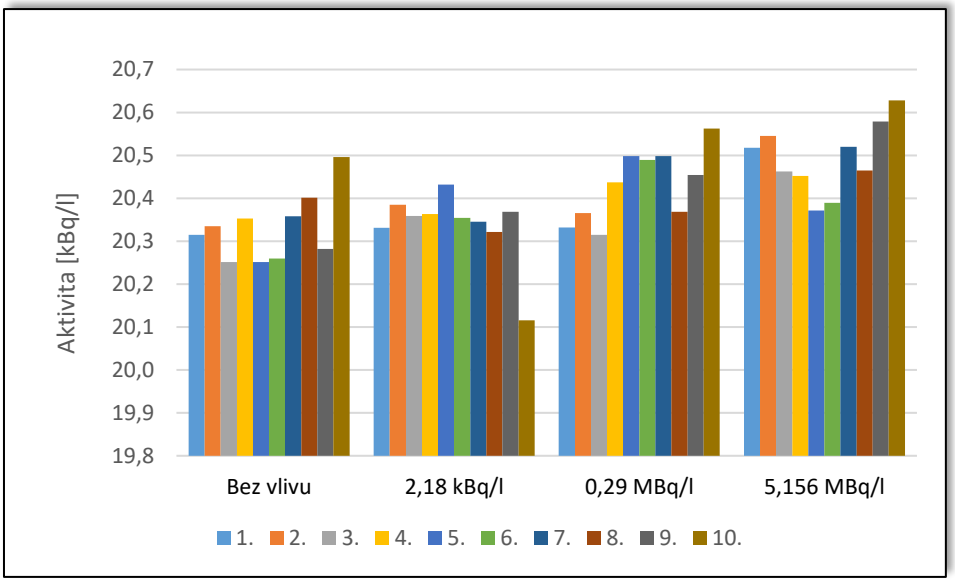
P - hodnota > α (0,866 > 0,05) → přijmeme H_0.

Tabulka 24 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B statistická data

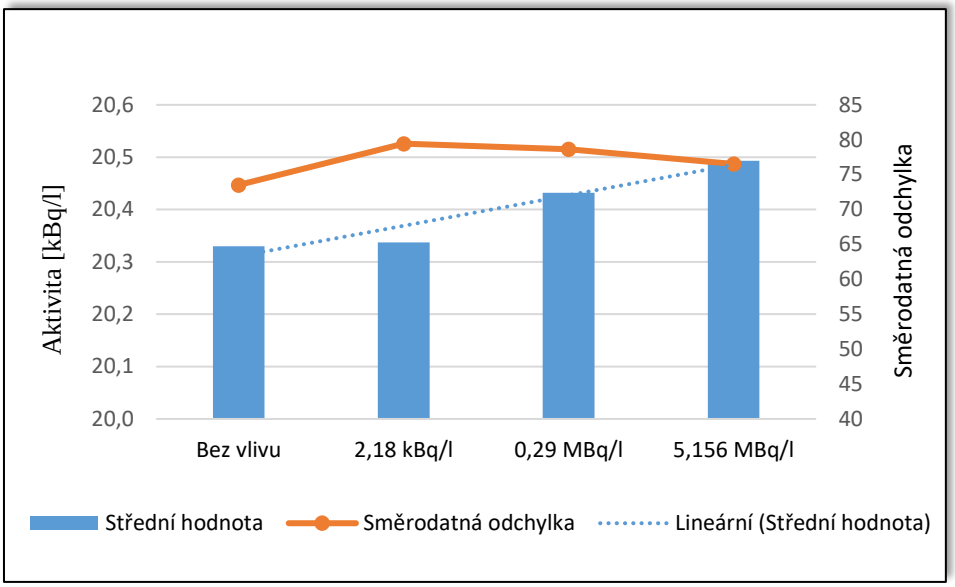
Aktivita β + γ	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
0 Bq/l	10	1990,6	199,1	19,0
2,18 kBq/l	10	1989,9	199,0	7,4
0,29 MBq/l	10	1999,5	200,0	33,0
5,15 MBq/l	10	2440,6	244,1	176,5

Zdroj: Vlastní výzkum

Naměřené výsledky použitím rušivého vlivu zvýšeným pozadím β + γ **Vzorku C** jsou graficky znázorněné prostřednictvím středních hodnot a směrodatných odchylek na Obrázcích 22 a 23. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 25 a 26.



Obrázek 22 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 23 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 25 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C výpočet ANOVA

Test 4 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
9,314	$1{,}08 \times 10^{-4}$	2,866

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 25 – ANOVA test):

Test 4 vzorků: F > F krit. → Platí H_A, alespoň dvě střední hodnoty se liší.

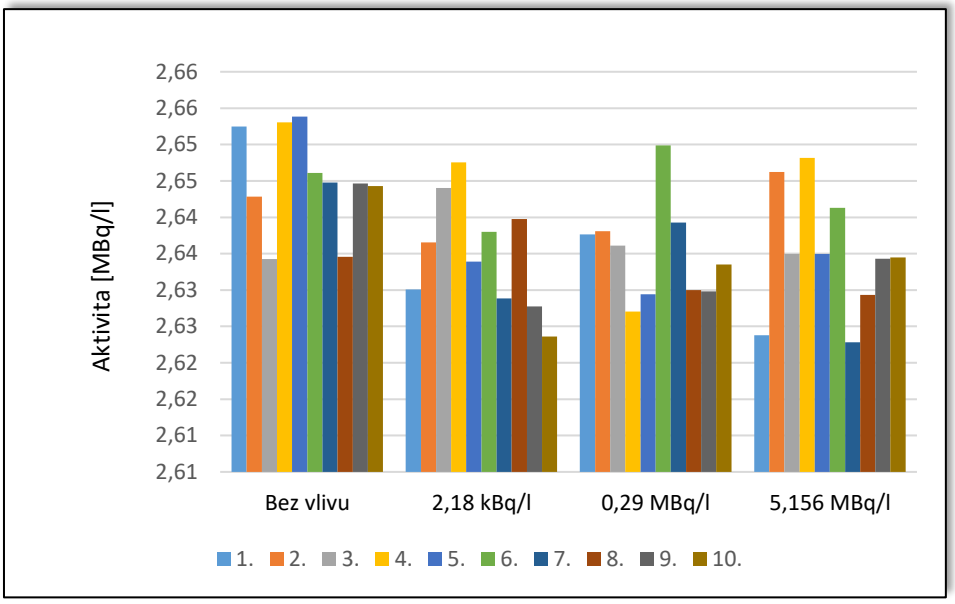
P - hodnota < α (1,08 > 0,05) → zamítneme H_0.

Tabulka 26 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C statistická data

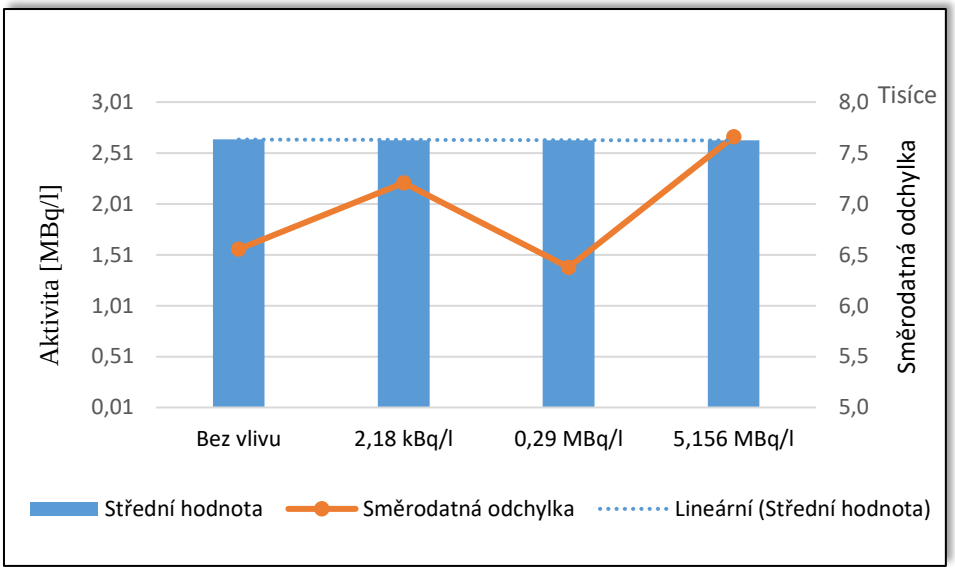
Aktivita β +γ	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	203301,7	20330,2	6006,7
2,18 kBq/l	10	203375,5	20337,6	7012,4
0,29 MBq/l	10	204319,8	20432,0	6873,6
5,15 MBq/l	10	204930,4	20493,0	6508,1

Zdroj: Vlastní výzkum

Naměřené výsledky použitím rušivého vlivu zvýšeným pozadím β + γ **Vzorku D** jsou graficky znázorněné prostřednictvím středních hodnot a směrodatných odchylek na Obrázcích 24 a 25. Statistická data a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 27 a 28.



Obrázek 24 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D_a
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek 25 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D_b
Zdroj: Vlastní výzkum

Tabulka 27 Vliv zvýšeného pozadí - Vzorek D výpočet ANOVA

Test 4 vzorků		
F-výpočet	Hodnota P	F-krit
4,539	$8{,}473 \times 10^{-3}$	2,866

Zdroj: Vlastní výzkum

Interpretace výsledku statistického výpočtu (Tabulka 27 – ANOVA test):

Test 4 vzorků: F > F krit. → Platí $H_{A,}$ alespoň dvě střední hodnoty se liší.

P - hodnota < α ($8{,}473 \times 10^{-3} < 0{,}05$) → zamítneme H_0.

Tabulka 28 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D statistická data

Aktivita β + γ	Počet měření	Součet	Průměr	Rozptyl
Bez vlivu	10	26450787,5	2645078,8	47744917,2
2,18 kBq/l	10	26350008,9	2635000,9	57678314,0
0,29 MBq/l	10	26350710,1	2635071,0	45186357,8
5,15 MBq/l	10	26350285,6	2635028,6	71721526,8

Zdroj: Vlastní výzkum

5 DISKUSE

5.1 Rušivý vliv pH

Statistickým testem ANOVA byly vyhodnoceny tři zkoumané vzorky B, C a D. Vzorek A v tomto experimentu nebyl použit z důvodu vysoké časové náročnosti testů. Použití pouze těchto tří vzorků však plně postačuje ke sledování případného projevu zkoumaného rušivého vlivu.

Vzorek B – 199,1 ± 4,1 Bq/l

Statistický výpočet s použitím všech 12 porovnávaných středních hodnot ukázal, že rozdíly mezi nimi lze považovat za statisticky významné (na hladině významnosti $\alpha = 0,05$). Jak je ovšem patrné z Tabulky 7, první vzorek v řadě o nejvyšší kyselosti (pH~1) výrazně vybočuje svou hodnotou z porovnávané řady. Tento nezanedbatelný nárůst hodnoty je jasně viditelný také na Obrázcích 4 a 5. Po vyřazení odlehlé hodnoty ze srovnávané řady následný výpočet prokázal, že porovnávané střední hodnoty lze považovat za shodné.

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

Vzorek C byl testován stejným způsobem jako vzorek B. Byl proveden statistický test zahrnující všech 12 středních hodnot a test 11 vzorků s vyloučením vzorku s pH~1. V případě vzorku C bylo možné u obou variant výpočtů přijmout alternativní hypotézu, která nám říká, že rozdíly alespoň dvou testovaných středních hodnot jsou statisticky významné. Použité hodnoty a výpočty jsou uvedeny v Tabulkách 9 a 10. Odlehlost hodnoty o pH~1 je patrná z Obrázků 6 a 7. Vyloučením této odlehlé hodnoty však výpočet ukázal, že se rozdíly středních hodnot značně snížily.

Vzorek D – 2 651 078,8 ± 6555,2 Bq/l

Statistickým výpočtem porovnání středních hodnot vzorku D bylo zjištěno (Tabulka 11), že alespoň dvě porovnávané střední hodnoty se liší. Také u tohoto vzorku bylo do testu zahrnuto v prvním případě všech 12 vzorků a ve druhém případě jen 11 vzorků bez vyloučeného vzorku o nejvyšší kyselosti (pH~1). Stejně jako v předchozím

případě u vzorku C, tak i zde se vyloučením odlehlé hodnoty z výpočtu výrazně snížil rozptyl mezi srovnávanými středními hodnotami.

Shrnutí rušivého vlivu pH

Výsledky zkoumání rušivého vlivu rozdílného pH u vzorku B ukázaly, že tento vliv můžeme považovat za statisticky nevýznamný, pouze vyloučíme-li z porovnání vzorek o pH~1. Ačkoliv u dalších zkoumaných vzorků C a D byly rozdíly statisticky vždy významné, lze se domnívat, že by tomu tak nebylo, pokud by bylo k dispozici více naměřených dat. Měření každého zkoumaného vzorku bylo z důvodu vysoké časové náročnosti (jedno měření 120 min.) opakováno pouze desetkrát, což se ukázalo při statistických výpočtech jako nedostatečné. Pokud tedy přihlédneme k této domněnce a vyloučíme-li zároveň vzorky o nejvyšší kyselosti (pH~1), jelikož se s takto kyselými vzorky odpadních vod prakticky nesetkáme, můžeme zde konstatovat, že stabilita pH použitého scintilačního koktejlu (Ultima Gold XR) ve vzorcích zásaditého charakteru plně koresponduje s údaji výrobce o jeho stabilitě v alkalické oblasti (PerkinElmer, 2007b). V oblasti kyselého prostředí s výjimkou nejvyšší kyselosti (pH~1) scintilátor rovněž plně vyhovuje požadavkům na stabilitu měření objemové aktivity tritia kapalných vzorků.

Zkoumáním rušivého vlivu pH na přesnost stanovení objemové aktivity tritia byla měřením a statistickými výpočty potvrzena stanovená hypotéza, že tento vliv můžeme považovat za nevýznamný.

5.2 Rušivý vliv osvitem (UV)

V experimentu s použitím osvitu vzorku jako rušivého faktoru byly použity čtyři připravené vzorky A, B , C a D. Tyto vzorky byly ovlivňovány osvitem zářivky v měřicí místnosti v předem určených časových intervalech (5, 10, 20 a 30 minut).

Vzorek A – < 3,7 Bq/l

Výpočet statistického testu naměřených dat ukázal, že porovnávané střední hodnoty se zde významně liší. Tento fakt je patrný také při pohledu na Obrázky 10 a 11, na nichž jsou znázorněny naměřené hodnoty a jejich střední hodnoty bez a s rušivým vlivem. Naměřené hodnoty aktivity tritia ve vzorku s aktivitou < MDA jasně dokazují, že faktor osvitu způsobuje falešné impulzy, které jsou chybně vyhodnocovány jako beta rozpady

tritia a navyšují zde aktivitu v řádu jednotek becquerel nad minimální detekovatelnou aktivitu (MDA = 3,7 Bq/l).

Vzorek B – 199,1 ± 4,1 Bq/l

Vyhodnocením statistického testu (Tabulka 15) vzorku B se ukázalo, že srovnávané střední hodnoty se zde významně nelišily. Z Obrázků 12 a 13 je však jasně patrný mírný postupný nárůst středních hodnot úměrně s vyšším časem ovlivnění vzorku.

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

U vzorku C statistický test ukázal (Tabulka 17), že alespoň dvě střední hodnoty se v porovnávaných souborech dat významně liší. Také zde lze pozorovat postupný nárůst porovnávaných průměrných hodnot v závislosti na růstu rušivého vlivu osvitem. Tento nárůst je zřejmý z Obrázků 16 a 17. Pokud bychom měli k dispozici více naměřených dat vstupujících do výpočtů, můžeme se i zde domnívat, že statické výpočty by pravděpodobně prokázaly nevýznamnost rozdílů porovnávaných středních hodnot.

Vzorek D - 2 651 078,8 ± 6555,2 Bq/l

Statistický test u vzorku D ukázal (Tabulka 19), že mezi porovnávanými středními hodnotami jsou alespoň dvě hodnoty, které se významně liší. Stejně jako ve všech předchozích případech i zde platí, že průměrné střední hodnoty rostou spolu se zvyšováním intenzity rušivého vlivu na vzorky. Tento trend lze pozorovat také v Obrázku 17, který graficky znázorňuje stoupající tendenci vlivu osvitu v závislosti na délce času ovlivnění vzorku osvitem.

Shrnutí rušivého vlivu osvitem

Ve všech sledovaných vzorcích byl zaznamenán rostoucí vliv v závislosti na prodlužování času použití vlivu osvitem. Výsledky vzorku A prostého tritia jasně prokázaly, že osvit zářivkou způsobuje ve vzorku v důsledku zpožděné luminiscence excitovaných atomů scintilátoru chybné vyhodnocení takto emitovaných fotonů. Ačkoliv je tento vliv velmi malý, detekovaná aktivita již převyšuje MDA. Negativní význam tohoto chybně detekovaného navýšení aktivity je nežádoucí především u technologických vod, které jsou prosté tritia a měření aktivity tritia zde slouží jako indikátor netěsnosti mezi primárním, sekundárním a případně také terciálním chladicím okruhem. Tyto

technologické vody primárně nebyly zahrnuty do cíle práce, nicméně tento poznatek můžeme aplikovat v praxi.

Při posuzování významnosti zkoumaného rušivého vlivu je však třeba brát v úvahu také přesnost stanovení použité metody měření. V pracovním postupu chemie pro metodu kapalinové scintilační spektrometrie je uvedena chyba měření 10 % . S výjimkou vzorku A, u kterého se z důvodu jeho aktivity tritia menší než MDA chybně a relativně výrazně navyšuje aktivita nad MDA, se rozdíly mezi referenčními hodnotami a maximálními naměřenými hodnotami aktivit tritia vzorků B, C a D pohybují v rozmezí 1–2,5 %. Z tohoto pohledu můžeme naměřené výsledky považovat za věrohodné a jejich rozdíly za nevýznamné.

Při posuzování, jestli byla provedeným výzkumem stanovená hypotéza potvrzena či nikoliv zde nelze jednoznačně odpovědět. Pokud se zaměříme na výsledky měření vzorků s aktivitami tritia od cca 10 Bq/l a více, můžeme konstatovat, že rušivý vliv zde nemá významný vliv na přesnost stanovení. Jiná situace však nastává u vzorků prostých tritia nebo s aktivitami tritia blízkých MDA. Zde je tento rušivý vliv významný a je třeba ho vzít v úvahu.

5.3 Vliv zvýšeného pozadí (β + γ)

Při experimentu zkoumání rušivého vlivu zvýšeného pozadí byly použity čtyři vzorky – Vzorek A, B, C a D. K jejich ovlivnění byly použity tři připravené vzorky o přibližných aktivitách γ (2,2 kBq/l, 0,29 MBq/l a 5,15 MBq/l).

Vzorek A – < 3,7 Bq/l

Ve vzorku A byly provedeny dva statistické testy, přičemž ve druhém testu byl vyloučen vzorek ovlivňovaný nejvyšší aktivitou γ 5,15 MBq/l. Ovlivnění vzorku nejvyšší aktivitou výrazně navýšilo detekovanou aktivitu tritia, jak je patrné z Obrázků 18 a 19, ve kterých jsou data graficky znázorněna. První statistický test (Tabulka 21) zahrnující všechny čtyři porovnávané střední hodnoty jasně ukázal, že rozdíl mezi nimi je velmi výrazný. Výsledek testu byl způsoben ovlivněním vzorku nejvyšší aktivitou 5,15 MBq/l. Druhý test, po vyloučení této vybočující hodnoty, prokázal, že k významnému rozdílu mezi porovnávanými středními hodnotami zde nedochází.

Vzorek B – 199,1 ± 4,1 Bq/l

Také u vzorku B byly provedeny dva statistické testy, přičemž ve druhém testu byl vyloučen vzorek ovlivňovaný nejvyšší aktivitou 5,15 MBq/l. První statistický test ukázal, že rozdíly mezi srovnávanými středními hodnotami jsou statisticky významné (Tabulka 23). Pro výpočet druhého testu byl vyloučen vzorek ovlivňovaný nejvyšší aktivitou. V tomto případě výsledek testu ukázal, že porovnávané hodnoty se významně neliší. Výrazný nárůst naměřených hodnot u vzorku ovlivňovaným nejvyšší aktivitou je také zřejmý při pohledu na Obrázky 20 a 21, ve kterých jsou výsledky graficky znázorněny.

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

Vzorek C byl podroben pouze jednomu statistickému testu, jehož výsledek je uveden v Tabulce 25. Výsledek testu prokázal, že se alespoň dvě srovnávané střední hodnoty statisticky významně liší. Také z dat graficky znázorněných v Obrázcích 22 a 23 je jasně viditelný trend nárůstu naměřených hodnost v závislosti nárůstu aktivity $\beta + \gamma$ použité ke zvýšení pozadí při měření.

Vzorek D – 2 651 078,8 ± 6555,2 Bq/l

Z výsledků měření a statistického testování vzorku D, jehož výsledky jsou uvedeny v Tabulkách 27 a 28, vyplývá, že alespoň dvě srovnávané střední hodnoty se liší. Na tomto místě je však také nutné připomenout, že stejně jako v některých předchozích případech by bylo vhodnější pro věrohodnější statistické výpočty zajistit větší počet naměřených dat. Provedení násobně většího množství měření by však bylo velmi časově náročné a nebylo to z praktických důvodů uskutečnitelné v rozumném čase. V tomto vzorku o nejvyšší aktivitě tritia jsou výsledné střední hodnoty porovnatelné, ačkoliv to statistický test nepotvrdil. Vzhledem k uvedené nejistotě přesnosti metody kapalinové scintilační spektrometrie (10 %) můžeme konstatovat, že rozdíly mezi jednotlivými porovnávanými středními hodnotami jsou nevýznamné.

Shrnutí rušivého vlivu zvýšeného pozadí

Z výsledků provedeného měření a jeho statistického zpracování vyplývá, že ke statisticky významnému ovlivnění naměřených hodnot dochází až při zvýšeném pozadí o nejvyšší aktivitě, tedy při ovlivnění aktivitou γ cca 5,15 MBq/l. Rovněž můžeme z naměřených výsledků usoudit, že se tento rušivý vliv významně projevuje u měření aktivit tritia vzorku A a B, tedy u vzorků prostých tritia resp. s nízkými aktivitami tritia.

Rušivý vliv zvýšeného pozadí byl předpokládán a výsledky zkoumání tohoto vlivu byly v podstatě potvrzeny.

Na otázku zda byla potvrzena či vyvrácena stanovená hypotéza, taktéž nelze jednoznačně odpovědět. Z výsledků zkoumání tohoto rušivého vlivu můžeme vyvodit závěr, že významnost posuzovaného vlivu, s přihlédnutém k přesnosti použitého měřicího přístroje, se projevuje pouze u vzorků s nízkými aktivitami tritia (objemové aktivity do cca 10^2 Bq/l), jsou-li měřeny společně se vzorkem obsahujícím radionuklidy o aktivitě γ v řádech MBq/l. V ostatních případech, tedy u vzorků s vysokými aktivitami tritia (cca > 10^3 Bq/l), jež jsou měřeny společně se vzorky vykazující aktivitu γ menší nežli cca 10^5 Bq/l, můžeme tento vliv považovat za nevýznamný.

6 ZÁVĚR

V předkládané bakalářské práci byly prozkoumány vybrané rušivé vlivy, které mají potenciál negativně ovlivňovat přesnost stanovení objemové aktivity tritia v odpadních vodách vypouštěných z ETE do vodotečí. Cílem práce bylo posoudit tyto vlivy při měření pomocí metody kapalinové scintilační spektrometrie na přístroji TriCarb 2910TR.

Ke zkoumání byly vybrány tyto tři rušivé vlivy: vliv pH, vliv osvitem a vliv zvýšeného pozadí od záření β a γ. Pro měření aktivit tritia byly připraveny čtyři vzorky se známou objemovou aktivitou tritia. Aktivity těchto vzorků byly určeny tak, aby reprezentovaly škálu aktivit reálných vzorků měřených v laboratoři při běžném provozu elektrárny. Byly připraveny vzorky těchto aktivit tritia: < 3,7 Bq/l, 199,1 ± 4,1 Bq/l, 20 298,2 ± 73,5 Bq/l a 2 659 078,8 ± 6555,2 Bq/l. Všechny vzorky byly při každém ovlivňování měřeny desetkrát pro snížení chyby měření. Jak se však při statistických testech ukázalo, ani desetinásobné opakování měření nepostačilo k tomu, abychom dosáhli přesnějších výsledků. Je však nutné zmínit, že délka jednoho měření byla nastavena na 120 minut, tudíž všechna měření byla velmi časově náročná.

V případě zkoumání rušivého vlivu pH bylo měřením zjištěno, že použitý scintilátor Ultima Gold XR má velice vhodné vlastnosti pro měření vodných vzorků a vykazuje výbornou stabilitu konverze beta částic na fotony ve velmi širokém rozsahu hodnot pH v měřených vzorcích. Výjimkou byl pouze vzorek o pH~1, který způsoboval významné navýšení naměřených hodnot.

Druhým zkoumaným rušivým vlivem byl osvit vzorku zářivkou. Jelikož je tento rušivý vliv znám, bylo cílem jeho zkoumání ověřit, jak velký je jeho příspěvek, respektive jak významný je jeho vliv na přesnost stanovení aktivity tritia. Výsledky zkoumání ukázaly, že jeho vliv je významný pouze u vzorků prostých tritia a u vzorků s velmi nízkými aktivitami tritia (cca $<10^2$ Bq/l), kdy jeho vliv roste spolu s časem ovlivňování vzorku osvitem. K eliminaci tohoto vlivu je tedy vhodné vzorek nevystavovat zbytečně dlouho osvitu a důsledně dodržovat čas homogenizace vzorku dle pracovního postupu. U vzorků s vyššími aktivitami tritia byl již tento vliv nevýznamný, ačkoliv i u těchto aktivit docházelo k nepatrnému nárůstu naměřených hodnot.

Při zkoumání rušivého vlivu zvýšeným pozadím byly připraveny tři vzorky s přibližnými aktivitami γ (2,2 kBq/l, 0,29 MBq/l, 5,15 MBq/l), které svými aktivitami γ reprezentovaly nejčastěji se vyskytující vzorky obsahující radionuklidy emitující β + γ záření. Takto se simulovaly podmínky, při kterých v nahodilých případech může

docházet k tomuto ovlivnění. Zjištěné poznatky o vlivu zvýšeného pozadí je potřeba brát v úvahu už při vkládání vzorků do přístroje. Tento rušivý vliv lze tedy predikovat a tím i eliminovat jeho případný negativní vliv na správnost naměřených hodnot.

Provedeným výzkumem rušivých faktorů byl jejich negativní vliv v některých případech zřejmý a v jiných případech nevýznamný. Významnost zkoumaných rušivých vlivů byla posuzována také s ohledem na chybu měření použité metody kapalinové scintilační spektrometrie. Chyba měření této metody je 10 % a rozdíly téměř všech porovnávaných středních hodnot se pohybovaly v intervalu 1–2,5 %. Drtivá většina naměřených hodnot tudíž byla hluboko pod touto chybou.

Zpracování bakalářské práce pro mě bylo rozhodně velkým přínosem, který spatřuji především ve svém profesním posunu v dané problematice, jež patří k náplni mé práce. Rovněž jsem si odpověděl na otázky, které jsem si kladl v případech, kdy docházelo k naměření neočekávaných hodnot aktivita tritia zdánlivě bez zjevných příčin. Přestože mnou zkoumané rušivé vlivy byly již v počátcích rozvoje metody kapalinové scintilační spektrometrie dostatečně zkoumány a podrobně popsány, praktickým měřením jsem si ověřil, jak velký resp. jak významný může být jejich příspěvek na správnost naměřených hodnot. Poznatky získané při zpracování bakalářské práce budou využity v praxi poučením pracovníků obsluhující přístroj na měření objemové aktivity tritia a doplněním těchto poznatků do dokumentace pracovního postupu pro stanovení objemové aktivity tritia.

7 POUŽITÉ ZDROJE

1. ANDRIEU, C., RAVEL, S., DUCROS, S., LEMAIGNAN, C., 2005. Release of Fission Tritium Through Zircaloy-4 Fuel Cladding Tubes: Journal of Nuclear Materials. Amsterdam, 347: 12-15.

2. BRANIŠ, M., HŮNOVÁ, I., (eds.), 2009. *Atmosféra a klima: Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Praha: Karolinum, s. 64-65. ISBN 978-80-246-1598-1.

3. BUDÍKOVÁ, M., KRÁLOVÁ M. a MAROŠ B., 2010. *Průvodce základními statistickými metodami*. Praha: Grada. Expert (Grada). ISBN 978-80-247-3243-5.

4. COPIA, L., 2015. *New Methodologies for Uranium, Radium and Tritium Groundwater Analysis* [online]. Rome [cit. 2017-02-22]. Disertace. ROMA TRE UNIVERSITY, Doctoral School in Mathematics and Physics. Vedoucí práce R. Raimondi. Dostupné z: http://www.matfis.uniroma3.it/dottorato/TESI/copia/PhDThesisLorenzoCopia.pdf.

5. ČEZ, a.s., 2017. *Zpráva o stavu bezpečnosti jaderné elektrárny Temelín – Rok 2016*. Temelín.

6. ČSN EN IS0 9698, *Jakost vod.: Stanovení objemové aktivity tritia. Kapalinová scintilační spektrometrie*., 2011. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.

7. EDLER, R., 2015a. *Cocktails for Liquid Scintillation Counting*. Rodgau-Jügesheim: PerkinElmer. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_Cocktails-for-Liquid-Scintillation-Counting-011940_01.pdf

8. EDLER, R., 2015b. *Available Quench Parameters in TriCarb LSC´s*. Rodgau-Jügesheim: PerkinElmer. Dostupné z: https://www.perkinelmer.com/liquidscintillation/images/APP_Available-Quench-Parameters_tcm151-171742.pdf

9. ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE (EPRI), *2005. Tritium Management Model: Project Summary Report* [online]. 2005. Palo Alto, California: [cit. 2016-11-22]. Dostupné z: http://www.epri.com/abstracts/Pages/ProductAbstract.aspx?ProductId=000000000001009903

10. GULLETT, R. C., SMITH, R. E., 1966. *Liquid scintillation counter having means for removing electrostatic charges on samples*. USA. US 3487219 A. Uděleno 30. prosinec 1969. Zapsáno 11. duben 1966. Dostupné z: http://www.freepatentsonline.com/3487219.pdf

11. INSTITUTE FOR TRANSURANIUM ELEMENTS *(ITU)*. 2007-2017. *Nusleonica* [online]. [cit.2017-03-04]. Dostupné z: http://www.nucleonica.com/index.aspx

12. PENG, Ch., D. HORROCKS, ALPEN, E. L., 1980. *Liquid scintillation counting: recent applications and development*. New York: Academic Press. ISBN 01-254-9902-7.

13. INSTITUT DE RADIOPROTECTION ET DE SURETÉ NUCLÉAIRE *(IRSN)*, 2016. *Tritium and the environment, IRSN* [online]. Last update on 9 August 2012 [cit. 2016-12-20]. Dostupné z: http://www.irsn.fr/EN/Research/publications-documentation/radionuclides-sheets/environment/Pages/Tritium-environment.aspx#11

14. JAROŠ, L., 2007., *ČEZ_PCH_601r00: Kapalinový scintilační analyzátor TriCarb*. Temelín.

15. KESSLER, M. J., ed., 2015. *Liquid Scintillation Analysis: Science And Technology* [online]. In: . Waltham: PerkinElmer [cit. 2017-02-23]. Dostupné z: http://www.lsc-international.org/conf/pfiles/lsc1989_complete.pdf

16. KNOLL, G. F., 2010. *Radiation detection and measurement*. 4th ed. Hoboken, N.J.: John Wiley. 830 s. ISBN 04-701-3148-9.

17. KOPA, R., MARTYKÁN M., 2012. *1TC013/1: PP PRO VODOCHEMICKÝ REŽIM I.O*. Temelín.

18. KÚ JIHOČESKÝ KRAJ, 2007. *Výrok o změně platného povolení k vypouštění odpadních vod z JE Temelín: KUJCK 18 378/20/2008/ OZZL Ža*. České Budějovice.

19. L'ANNUNZIATA, M. F., ed., 2012. *Handbook of radioactivity analysis*. 3rd ed. Oxford: Elsevier. 1379 s. ISBN 978-0-12-384873-4.

20. MANN, W. B., RYTZ, A., SPERNOL, A., MCLAUGHLIN, W. L., 1991. *Radioactivity measurements: principles and practice*. Rev. New York: Pergamon Press. ISBN 00-803-7037-3.

21. OÚ ČESKÉ BUDĚJOVICE, 1993. *Rozhodnutí o povolení k nakládábí s vodami pro JE Temelín: Č. j. Vod. 6804/93/Si*. České Budějovice.

22. PERKINELMER, INC., 2007a. *LSC Cocktails — Elemental Composition*. Waltham. Dostupné z: http://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/APP_LSCCocktailsElementalComposition.pdf

23. PERKINELMER, INC., 2007b. *LSC in Practice: Overcoming Chemical and Color Quench with Bile Acid Samples*.

24. PERKINELMER, INC., 2008. *QuantaSmart™ for the Tri-Carb® Liquid Scintillation Analyzer: Reference manual*. Downers Grove, 262 s.

25. POSPÍCHAL, J., 2016. *ČEZ_ME_0455r07: Program monitorování výpustí z ETE*. Temelín.

26. RAINDL, J., 2014. *ČEZ_PCH_042r03: Stanovení objemové aktivity tritia*. 3. revize. Temelín.

27. ROSS, H., NOAKES J. E., SPAULDING J. D., 1991. *Liquid scintillation counting and organic scintillators*. Chelsea, Mich.: Lewis. 729 s. ISBN 08-737-1246-3.

28. SÁNCHEZ R., A.B., SÁNCHEZ A. M., DE LA TORRE PÉREZ J., 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. ISSN 09698043. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969804313001280

29. SHAVER, M. W., LANNING, D. D., 2010. *Secondary Startup Neutron Sources as a Source of Tritium in a Pressurized Water Reactor (PWR) Reactor Coolant System (RCS)*. U.S. Department Of Energy. PNNL-19151. Dostupné z: www.pnl.gov/main/publications/external/../PNNL-19151.pdf

30. SÚJB, 2015. *ZPRÁVA O VÝSLEDCÍCH ČINNOSTI SÚJB PŘI VÝKONU STÁTNÍHO DOZORU NAD JADERNOU BEZPEČNOSTÍ JADERNÝCH ZAŘÍZENÍ A RADIAČNÍ OCHRANOU ZA ROK 2015* [online]. In: Praha [cit. 2016-12-21]. Dostupné z: http://www.sujb.cz/dokumenty-a-publikace/vyrocni-zpravy/vyrocni-zpravy-sujb/

31. ŠIMEK, O., Světlík I., 2009. *Souhrny přednášek semináře Radioanalytické metody IAA: Tvorba kapalinového scintilačního impulsového spektra zářičů beta a projevy stěnového efektu* [online]. Praha: Spektroskopická společnost J.M. Marci [cit. 2017-02-23]. ISBN 80-903-7325-9. Dostupné z: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/036/40036909.pdf

32. THOMSON, J., 2014. *Liquid Scintillation: Use and Preparation of Quench Curves in Liquid Scintillation Counting*. Waltham: PerkinElmer. Dostupné z: https://www.perkinelmer.com/liquidscintillation/images/APP_Use-and-Preparation-of-Quench-Curves-in-LSC_tcm151-171749.pdf

33. ULLMANN, V., 2002. *Jaderná fyzika a fyzika ionizujícího záření: Detekce a spektrometrie ionizujícího záření* [online]. Ostrava [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://www.astronuklfyzika.cz/DetekceSpektrometrie.htm#4

34. VÁCHA, M., 2013. *ČEZ_PP_0352: Zdroje tritia v I.O. ETE*. Temelín.

35. VAN ENGEN, W.R. AINSWORTH, A., 1983. *Report on Antimony-Beryllium Neutron Sources ExaminedAfter 7.45 Effective Full Power Years in the Dodewaard BWR, Dimensional stability and mechanical behaviour of irradiated metals and alloys: In Dimensional Stability and Mechanical Behaviour of*

Irradiated Metals and Alloys, Volume 2,proceedings of the conference organized by the British Nuclear Energy Society, Brighton, 1983. London: British Nuclear Energy Society. ISBN 07-277-0176-2.

36. Vyhláška č. 90/1963 Sb., o Smlouvě o zákazu pokusů s jadernými zbraněmi v ovzduší, v kosmickém prostoru a pod vodou, 1963. In: *Sbírka zákonů České republiky,* částka 52, s. 335-337. ISSN 1211-1244. Dostupné z: http://ftp.aspi.cz/opispdf/1963/052-1963.pdf

37. Vyhláška MPO č. 345/2002 Sb., kterou se stanoví měřidla k povinnému ověřování a měřidla podléhající schválení typu, 2002. In: *Sbírka zákonů České republiky*, částka 125, s. 7280-7286. ISSN 1211-1244. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2002-345

38. Zákon č. 505/1990 Sb., Zákon o metrologii, 1992. In: *Sbírka zákonů České republiky,* částka 83, s. 1882-1888. ISSN 1211-1244. Dostupné z: https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1990-505/zneni-20170101

39. Zákon č. 263/20016 Sb., Zákon atomový zákon, 2016. In: *Sbírka zákonů České republiky,* částka 102, s. 3918-4060. ISSN 1211-1244. Dostupné z: http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=34065

8 SEZNAM ZKRATEK

ETE	Elektrárna Temelín
ČMI	Český metrologický institut
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DPM	Rozpad za minutu
HT	Plynná forma tritia
HTO	Kapalná forma tritia
IPA	Instrument Performance Assessment
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JE	Jaderná elektrárna
LSC	Liquid scintillation counting
MDA	Minimální detekovatelná aktivita
OBT	Organicky vázané tritium
PBD	2-phenyl-5-biphenyl-1,3,4,-oxadiazole
POPOP	1,4-(di-2-(5-phenyloxazolyl))-benzol
PPO	2,5-diphenyloxazole
SNC	Self Normalization and Calibration
SÚJB	Státní úřad pro jadernou bezpečnost
tSIE	Transformed Spectral Index of External standard

9 SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1 Schéma fotonásobiče 16
Obrázek 2 TriCarb 2910TR 19
Obrázek 3 Přehled scintilačního procesu 20
Obrázek 4 Vliv pH – Vzorek B_a 32
Obrázek 5 Vliv pH – Vzorek B_b 32
Obrázek 6 Vliv pH – Vzorek C_a 34
Obrázek 7 Vliv pH – Vzorek C_b 34
Obrázek 8 Vliv pH – Vzorek D_a 36
Obrázek 9 Vliv pH – Vzorek D_b 36
Obrázek 10 Vliv osvitem – Vzorek A_a 38
Obrázek 11 Vliv osvitem – Vzorek A_b 38
Obrázek 12 Vliv osvitem – Vzorek B_a 39
Obrázek 13 Vliv osvitem – Vzorek B_b 40
Obrázek 14 Vliv osvitem – Vzorek C_a 41
Obrázek 15 Vliv osvitem – Vzorek C_b 41
Obrázek 16 Vliv osvitem – Vzorek D_a 42
Obrázek 17 Vliv osvitem – Vzorek D_b 43
Obrázek 18 Vliv zvýšeným pozadím – Vzorek A_a 44
Obrázek 19 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A_b 44
Obrázek 20 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B_a 46
Obrázek 21 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B_b 46
Obrázek 22 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C_a 47
Obrázek 23 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C_b 48
Obrázek 24 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D_a 49
Obrázek 25 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D_b 49

Tabulka 1 Jaderné a toxikologické charakteristiky tritia 12
Tabulka 2 Podmínky pro mez stanovitelnosti 22
Tabulka 3 Směrodatná odchylka 23
Tabulka 4 Parametr 2 sigma % 26
Tabulka 5 Přehled připravených vzorků k ovlivnění rušivými vlivy 28
Tabulka 6 Příprava roztoků škály pH 1–12 29
Tabulka 7 Vliv pH – Vzorek B výpočet ANOVA 33
Tabulka 8 Vliv pH – Vzorek B statistická data 33
Tabulka 9 Vliv pH – Vzorek C výpočet ANOVA 35
Tabulka 10 Vliv pH – Vzorek C statistická data 35
Tabulka 11 Vliv pH – Vzorek D výpočet ANOVA 36
Tabulka 12 Vliv pH – Vzorek D statistická data 37
Tabulka 13 Vliv osvitem – Vzorek A výpočet ANOVA 38
Tabulka 14 Vliv osvitem – Vzorek A statistická data 39
Tabulka 15 Vliv osvitem – Vzorek B výpočet ANOVA 40
Tabulka 16 Vliv osvitem – Vzorek B statistická data 40
Tabulka 17 Vliv osvitem – Vzorek C výpočet ANOVA 41
Tabulka 18 Vliv osvitem – Vzorek C statistická data 42
Tabulka 19 Vliv osvitem – Vzorek D výpočet ANOVA 43
Tabulka 20 Vliv osvitem – Vzorek D statistická data 43
Tabulka 21 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A výpočet ANOVA 45
Tabulka 22 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek A statistická data 45
Tabulka 23 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B výpočet ANOVA 46
Tabulka 24 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek B statistická data 47
Tabulka 25 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C výpočet ANOVA 48
Tabulka 26 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek C statistická data 48
Tabulka 27 Vliv zvýšeného pozadí - Vzorek D výpočet ANOVA 49
Tabulka 28 Vliv zvýšeného pozadí – Vzorek D statistická data 50

10 SEZNAM PŘÍLOH

Příloha A Vliv pH – primární naměřená data

Příloha B Vliv osvitu – primární naměřená data

Příloha C Vliv zvýšeného pozadí

Příloha D Ukázky z přípravy vzorků a jejich měření

Příloha A Vliv pH – primární naměřená data

Vzorek B – 199,1 ± 4,1 Bq/l (5× ředěno)

pH [-]	1	2	3	4	5	6
1.	46,7	44,7	41,4	39,8	37,8	42,1
2.	38,8	40,2	39,1	40,1	43,9	38,8
3.	38,2	40,2	34,8	39,9	38,4	35,8
4.	47,4	39,3	41,6	38,7	39,7	34,9
5.	51,1	38,3	42,3	35,5	37,3	38,4
6.	40,4	34,8	39,8	38,4	41,3	40,9
7.	50,0	38,9	38,2	37,5	33,4	39,2
8.	37,2	42,8	40,8	39,1	41,8	39,7
9.	38,8	40,4	38,4	40,6	38,5	34,8
10.	42,5	37,8	38,7	37,4	36,9	40,8
Střední hodnota	43,1	39,7	39,5	38,7	38,9	38,5
Směrod. odchylka	5,0	2,6	2,1	1,5	2,8	2,4

pH [-]	7	8	9	10	11	12
1.	40,2	37,0	40,7	39,9	38,7	37,2
2.	37,5	37,6	41,5	37,3	38,2	39,2
3.	40,5	45,2	40,8	36,1	37,1	36,7
4.	35,1	38,9	36,3	38,7	40,0	42,8
5.	37,2	39,3	39,7	42,1	43,5	34,5
6.	40,5	36,5	37,8	40,3	36,7	42,3
7.	40,3	38,1	42,7	40,1	36,7	42,1
8.	46,3	40,8	42,5	38,8	38,0	40,0
9.	37,4	36,3	38,4	40,0	39,7	42,1
10.	38,1	38,8	38,6	36,3	40,5	36,2
Střední hodnota	39,3	38,9	39,9	39,0	38,9	39,3
Směrod. odchylka	2,9	2,5	2,0	1,8	2,0	2,9

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l (5× ředěno)

pH [-]	1	2	3	4	5	6
1	4306,2	4112,5	4199,5	4198,6	4171,5	4179,9
2	4293,5	4115,5	4137,1	4160,9	4135,3	4142,2
3	4267,1	4169,8	4150,8	4136,2	4142,3	4159,2
4	4217,1	4182,8	4142,0	4132,3	4143,5	4114,6
5	4230,6	4209,7	4154,3	4200,1	4118,1	4139,2
6	4217,3	4161,8	4144,4	4164,5	4129,0	4174,1
7	4237,7	4118,4	4207,4	4114,2	4115,2	4108,1
8	4195,4	4176,4	4157,3	4143,9	4123,0	4159,7
9	4249,6	4105,2	4126,4	4159,7	4084,5	4126,4
10	4199,7	4170,1	4162,8	4162,3	4143,9	4184,2
Střední hodnota	4241,4	4152,2	4158,2	4157,3	4130,6	4148,8
Směrod. odchylka	35,8	34,4	24,8	26,0	21,8	25,6

pH [-]	7	8	9	10	11	12
1	4155,1	4198,7	4131,9	4155,4	4186,1	4130,6
2	4159,3	4175,9	4157,7	4137,3	4129,4	4156,2
3	4162,3	4157,7	4141,5	4158,0	4114,5	4102,4
4	4113,5	4150,3	4130,5	4138,3	4103,5	4108,5
5	4125,4	4130,9	4188,2	4191,6	4125,6	4125,6
6	4192,1	4097,0	4145,4	4186,5	4114,8	4138,6
7	4139,7	4163,7	4179,1	4117,6	4115,7	4125,3
8	4141,0	4160,6	4179,3	4124,6	4087,1	4152,3
9	4136,9	4144,0	4135,8	4098,7	4106,8	4152,8
10	4125,4	4185,5	4134,6	4085,2	4108,6	4126,7
Střední hodnota	4145,1	4156,4	4152,4	4139,3	4119,2	4131,9
Směrod. odchylka	21,7	27,3	21,0	32,9	24,9	17,4

Vzorek D – 2 651 078,8 ± 6555,2 Bq/l (5× ředěno)

pH [-]	1	2	3	4	5	6
1	528592,5	513798,0	514360,7	514525,9	512593,2	517705,4
2	527408,8	513138,0	513517,8	512720,7	512483,9	513680,4
3	530261,3	513665,1	514461,2	514204,8	512139,0	519507,1
4	526794,8	513151,6	515313,0	509959,1	516012,0	516366,7
5	529583,9	514192,0	515062,5	514275,4	510907,6	514366,9
6	527192,1	510300,0	513756,9	511735,2	512072,4	514975,7
7	526855,0	510005,7	511690,9	510561,7	510395,3	512060,1
8	528722,8	511820,2	512094,1	510612,6	509602,2	516192,0
9	528203,2	512451,5	511361,4	507897,6	514775,7	516366,7
10	528949,0	510009,1	508105,6	510660,8	510832,4	512798,3
Stř. hodnota	528256,3	512253,1	512972,4	511715,4	512181,4	515401,9
Sm. odchylka	1120,1	1544,6	2088,0	2073,2	1869,9	2163,5

pH [-]	7	8	9	10	11	12
1	510894,8	516367,9	516785,8	515452,9	520672,4	516121,2
2	518887,0	517016,0	515189,9	515077,1	517689,0	513780,4
3	517885,9	514484,2	517407,2	515621,0	516405,3	517956,8
4	517260,6	512298,5	518850,0	514233,7	511986,0	515953,4
5	515803,6	514387,2	514798,3	515305,3	516514,4	516776,8
6	517912,7	513542,1	516516,5	516547,1	516722,3	512537,6
7	516169,0	510081,4	514785,1	515068,4	517177,2	518947,3
8	516300,1	514972,6	514560,6	513960,2	515854,9	518138,4
9	517482,7	514633,7	517660,2	509904,9	515306,3	516500,3
10	515277,2	512439,6	512294,5	513870,1	515390,1	516978,8
Stř. hodnota	516387,4	514022,3	515884,8	514504,1	516371,8	516369,1
Sm. odchylka	2111,4	1932,0	1816,3	1718,5	2064,6	1856,6

Příloha B Vliv osvitu – primární naměřená data

Vzorek A – < 3,7 Bq/l

Měření	Bez vlivu	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1.	0,1	3,2	5,8	9,3	15,2
2.	0,0	5,1	8,1	11,2	10,2
3.	0,0	4,9	8,7	10,9	11,0
4.	0,0	1,9	7,1	14,7	13,7
5.	0,0	2,9	9,8	11,3	14,7
6.	0,0	0,8	11,7	8,2	9,1
7.	0,1	3,1	10,9	6,9	13,4
8.	0,0	0,5	4,2	6,1	10,2
9.	0,0	4,9	8,6	9,1	6,4
10.	0,0	2,9	4,1	7,5	11,4
Střední hodnota	0,0	3,0	7,9	9,5	11,5
Směrodatná odchylka	0,0	1,5	2,5	2,4	2,6

199,1 ± 4,1 Bq/l

Měření	Bez vlivu	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1.	204,7	206,3	204,7	203,7	202,8
2.	196,3	206,1	205,4	204,8	199,3
3.	200,3	191,6	202,8	199,8	199,5
4.	195,6	202,2	205,1	204,2	194,5
5.	201,4	203,2	192,6	197,2	209,9
6.	202,5	204,5	205,2	206,4	212,2
7.	192,8	203,3	202,7	209,7	202,6
8.	193,5	201,8	197,2	207,2	206,8
9.	198,9	195,7	194,3	199,6	198,0
10.	204,6	199,7	204,6	191,5	210,0
Střední hodnota	199,1	201,4	201,5	202,4	203,6
Směrodatná odchylka	4,1	4,4	4,6	5,1	5,6

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

Měření	Bez vlivu	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1.	20314,5	20638,1	20558,5	20983,0	21049,2
2.	20334,6	20519,2	20423,2	20835,3	20939,4
3.	20151,1	20337,5	20695,2	20860,8	20884,3
4.	20252,8	20688,8	20791,1	20743,9	20857,9
5.	20191,3	20669,5	20671,0	20840,4	20783,2
6.	20259,4	20565,0	20709,6	20772,2	20761,3
7.	20358,1	20674,9	20671,1	20827,2	20764,1
8.	20401,6	20732,8	20640,6	20550,7	20675,9
9.	20322,0	20467,3	20596,0	20671,5	20716,8
10.	20496,3	20509,5	20640,0	20706,5	20717,8
Střední hodnota	20308,2	20580,3	20639,6	20779,2	20815,0
Směrodatná odchylka	95,6	116,6	93,9	113,0	110,4

Vzorek D – 2 662 078,8 ± 9214,2 Bq/l

Měření	Bez vlivu	5 min.	10 min.	20 min.	30 min.
1.	2672467,6	2660134,7	2681560,1	2699306,3	2699914,9
2.	2672835,8	2656484,6	2667886,9	2675288,9	2679941,4
3.	2674256,3	2662288,6	2675273,8	2684120,0	2700317,6
4.	2663046,3	2651693,0	2657897,2	2688425,1	2695823,9
5.	2653835,4	2670451,2	2663312,5	2683049,4	2704449,2
6.	2656076,9	2671022,7	2681162,5	2674336,6	2683134,1
7.	2664760,2	2673068,6	2662362,6	2680751,6	2697694,2
8.	2654547,2	2689031,2	2661765,3	2666248,8	2680531,6
9.	2644662,5	2662834,1	2675246,8	2676877,3	2667513,5
10.	2664299,3	2649177,2	2661095,6	2679680,1	2686250,0
Stř. hodnota	2662078,8	2664618,6	2668756,3	2680808,4	2689557,0
Sm. odchylka	9214,2	11148,1	8361,9	8469,0	11235,5

Příloha C Vliv zvýšeného pozadí – primární naměřená data

Vzorek A - < 3,7 Bq/l

Měření	Bez vlivu	2,18 kBq/l	0,29 MBq/l	5,15 MBq/l
1.	0,1	0,0	0,0	43,4
2.	0,0	0,0	0,0	40,7
3.	0,0	0,0	1,2	45,8
4.	0,0	0,0	0,0	40,6
5.	0,0	0,2	0,0	37,8
6.	0,0	0,0	0,9	38,4
7.	0,1	1,2	0,4	39,1
8.	0,0	0,0	0,1	43,0
9.	0,0	1,7	3,4	35,9
10.	0,0	1,2	0,0	45,6
Střední hodnota	0,0	0,4	0,6	41,0
Sm. odchylka	0,0	0,6	1,0	3,2

Vzorek B – 199,1 ± 4,1 Bq/l

Měření	Bez vlivu	2,18 kBq/l	0,29 MBq/l	5,15 MBq/l
1.	204,7	201,5	203,2	241,4
2.	196,3	194,7	198,0	234,1
3.	200,3	199,6	192,9	246,8
4.	195,6	201,2	203,0	221,6
5.	201,4	198,1	209,7	265,2
6.	202,5	197,6	204,6	240,0
7.	192,8	194,8	191,0	233,0
8.	193,5	200,1	200,9	258,0
9.	198,9	202,8	201,2	257,8
10.	204,6	199,5	195,0	242,7
Stř. hodnota	199,1	199,0	200,0	244,1
Sm. odchylka	4,1	2,6	5,5	12,6

Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

Měření	Bez vlivu	2,18 kBq/l	0,29 MBq/l	5,15 MBq/l
1.	20314,5	20331,1	20331,6	20517,5
2.	20334,6	20385,1	20365,4	20545,6
3.	20251,1	20358,7	20314,8	20462,8
4.	20352,8	20363,5	20436,9	20451,7
5.	20251,3	20432,0	20498,3	20371,5
6.	20259,4	20354,1	20489,3	20389,4
7.	20358,1	20345,5	20498,6	20520,2
8.	20401,6	20321,4	20368,4	20465,0
9.	20282,0	20368,4	20454,4	20578,7
10.	20496,3	20115,7	20562,1	20628,0
Stř. hodnota	20330,2	20337,6	20432,0	20493,0
Sm. odchylka	73,5	79,4	78,7	76,5

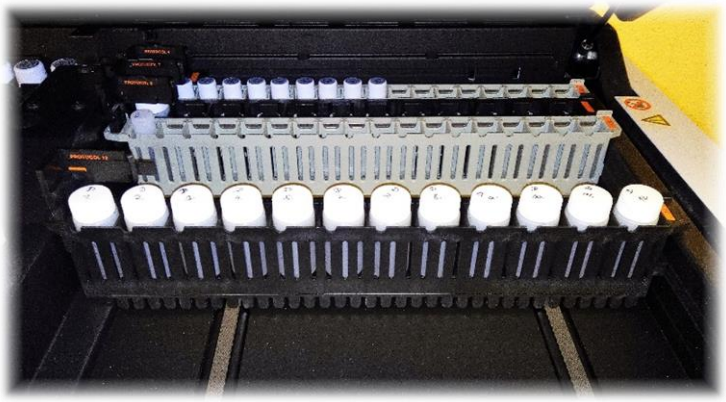
Vzorek C – 20 298,2 ± 73,5 Bq/l

Měření	Bez vlivu	2,18 kBq/l	0,29 MBq/l	5,15 MBq/l
1.	2652467,6	2630074,1	2637656,5	2623791,9
2.	2642835,8	2636560,2	2638104,4	2646205,7
3.	2634256,3	2644014,9	2636097,1	2634954,9
4.	2653046,3	2647547,1	2627020,2	2648165,1
5.	2653835,4	2633907,0	2629419,6	2634973,1
6.	2646076,9	2637993,1	2649880,0	2641294,1
7.	2644760,2	2628844,4	2639254,4	2622826,2
8.	2634547,2	2639750,2	2629987,6	2629307,8
9.	2644662,5	2627731,2	2629792,7	2634307,8
10.	2644299,3	2623586,7	2633497,6	2634459,0
Stř. hodnota	2645078,8	2635000,9	2635071,0	2635028,6
Sm. odchylka	6555,2	7204,9	6377,1	7660,4

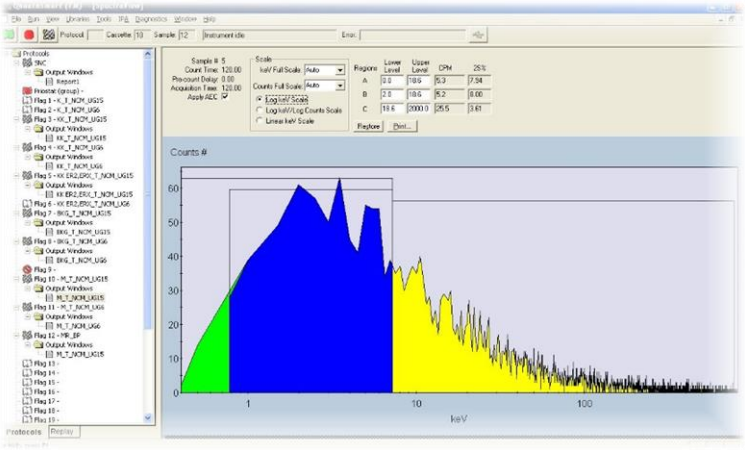
Příloha D Ukázky z přípravy vzorků a jejich měření

Obrázek D1 Pracovitě pro přípravu vzorků
Zdroj: Vlastní výzkum

Obrázek D2 Příprava vzorků se škálou pH 1~12
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek D3 Sada vzorků umístěná v analyzátoru TriCarb
Zdroj: Vlastní výzkum



Obrázek D4 Ukázka spektra zobrazeného softwarem QuantaSmart
Zdroj: Vlastní výzkum

Obrázek D5 Analyzátor Tricarb s připojeným PC
Zdroj: Vlastní výzkum