

Természetes vizek ^{226}Ra -tartalmának meghatározása

Osváth Szabolcs, Szabó Gyula,
Rell Péter, Kövendingé Kónyi Júlia

OSSKI

XXXIX. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam
Hajdúszoboszló, 2014. május 13-15.

Ivóvizek radioanalízise

- Ivóvíz fogyasztása - NORM anyagoktól származó lekötött effektív dózis (indikatív dózis): $< 100 \mu\text{Sv}/\text{év}$ (WHO Guidelines for Drinking-Water Quality, 2nd ed., 1998)
- Jellemző vizsgálat [pl. WHO, uo.; a Tanács 2013/51/Euratom irányelve (X. 22.)]:
 - össz-alfa $< 0,1 \text{ Bq/l}$ [WHO, ua., 3rd ed., 2004, javaslat: $< 0,5 \text{ Bq/l}$] és
 - össz-béta $< 1,0 \text{ Bq/l}$
- Néhány esetben megtévesztő eredményre vezet
- Nuklidszelektív mérésekre van szükség

- **Ausztria:** Gabriele Wallner: Determination of ^{228}Ra , ^{226}Ra , and ^{210}Pb in drinking water using liquid scintillation counting; In: Siegurd Möbius, John Noakes, Franz Schönhofer (eds.): LSC 2001, 269-274
- **Ausztria:** Gabriele Wallner, Tania Jabbar: Natural radionuclides in Austrian bottled mineral waters; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 286 (2010) 329-334
- **Olaszország:** D. Desideri, C. Roselli, L. Feduzi, M. A. Meli: Radiological characterization of drinking waters in Central Italy; Microchemical Journal 87 (2007) 13-19
- **Olaszország:** D. Desideri, M. A. Meli, L. Feduzi, C. Roselli, A. Rongoni, D. Saetta: ^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{210}Po concentrations of bottled mineral waters in Italy and their dose contribution; Journal of Environmental Radioactivity 94 (2007) 86-97
- **Olaszország:** Guogang Jia, Giancarlo Torri, Leandro Magro: Concentrations of ^{238}U , ^{234}U , ^{235}U , ^{232}Th , ^{230}Th , ^{228}Th , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra , ^{210}Po , ^{210}Pb and ^{212}Pb in drinking water in Italy: reconciling safety standards based on measurements of gross α and β ; Journal of Environmental Radioactivity 100 (2009) 941-949
- **Ausztrália:** M. Walsh, G. Wallner, P. Jennings: Radioactivity in drinking water supplies in Western Australia; Journal of Environmental Radioactivity 130 (2014) 56-62

Ivóvizek radioanalízise

- **Magyarország:**
- Kasztovszky Zs., Kuczi R., Szerbin P.: On the natural radioactivity of waters in Hungary; Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine 2 (1996) 335-347
- Szerbin P.: Natural radioactivity of certain spas and caves in Hungary; Environmental International 22 (1996) 389-398
- E. Baradács, I. Hunyadi, Z. Dezső, I. Csige, P. Szerbin: ^{226}Ra in geothermal and bottled mineral waters of Hungary; Radiation Measurements 34 (2001) 385-390
- J. Somlai, G. Horváth, B. Kanyár, T. Kovács, E. Bodrogi, N. Kávási: Concentration of ^{226}Ra in Hungarian bottled mineral water; Journal of Environmental Radioactivity 62 (2002) 235-240
- Viktor Jobbágy, Norbert Kávási, János Somlai, Péter Dombovári, Richárd Kardos, Tibor Kovács: Radioanalytical investigation of uranium concentrations in natural spring, mineral spa and drinking waters in Hungary; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 286 (2010) 417-422
- Magyar érdekeltség:
- Viktor Jobbágy, Abdullah Dirican, Uwe Watjen: Radiochemical characterization of mineral waters for a European interlaboratory comparison; Microchemical Journal 110 (2013) 675-680
- Varga, Z.: Ultratrace level radium-226 determination in seawater samples by inductively coupled plasma mass spectrometry, Anal. Bioanal. Chem. 390 (2008) 511-519

Ásványvíz fogyasztás alakulása Magyarországon 1979 - 2013



http://www.asvanyvizek.hu/szakmai/asvanyviz_statistikak

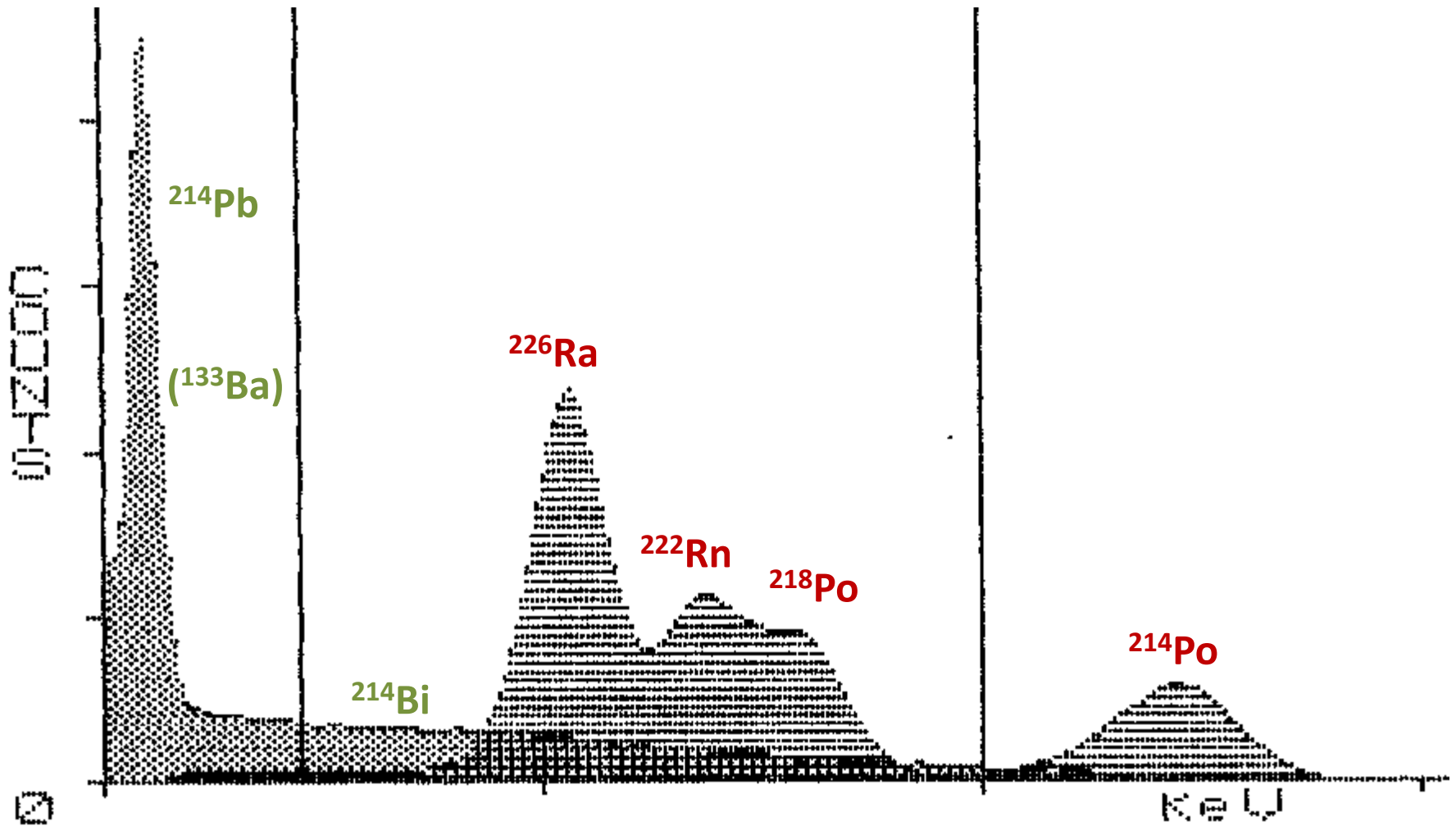
Az egy főre eső folyadékfogyasztás évi 730 liter. [WHO, 1998, 2004]

Az ásványvizek és a gyógyvizek eleve ki vannak véve az említett szabályozás hatálya alól.

Minek új módszer?

- A ^{226}Ra mérésére számtalan módszer létezik
- IAEA, 2010: Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples (IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19)
- A mi módszerünk újdonsága: A nyomjelző (^{133}Ba) és a mérendő (^{226}Ra) nuklid detektálása egyszerre történik α/β -diszkriminációs LSC-vel.
- Az LSC nagyobb hatásfokkal detektál, mint a PIPS-detektoros α -spekrométer (gyorsabb; cserébe a felbontása gyengébb).

Hogyan látja az LSC a ^{226}Ra -ot?



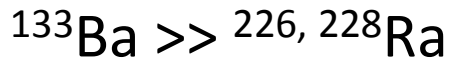
Mintázás

- Savazni vagy nem savazni, az itt a kérdés: le akarjuk-e oldani az edény falán adszorbeálódott anyagot?
- Geokémia: a vízben oldott radioaktivitás érdekel (savazni 0,2 M HNO_3 -ig)
- Sugárvédelem:
az emberbe kerülő (dózist okozó) radioaktivitás érdekel,
az edény falán adszorbeálódott radioaktivitás nem



Nyomjelzés

- ^{133}Ba ($t_{1/2} = 10,5$ év; β - γ): kémiai viselkedésük hasonló, aktivitás szerint feleslegben alkalmazandó:



Ra vs. Ba szeparációs lépések (pl. Sr.Spec gyanta = méretszelektív koronaéter) nem alkalmazhatóak.

Chabaux et al. Chemical Geology 114 (1994) 191-197

Maxwell et al. J Radioanal Nucl Chem 293 (2012) 149-156

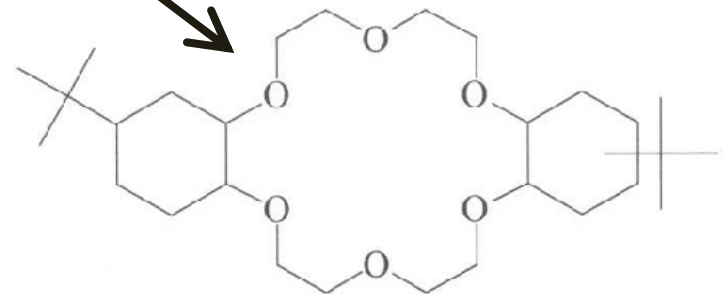
- ^{225}Ra ($t_{1/2} = 14$ nap; a ^{217}At α -ját szokás mérni):
 - ^{229}Th -ből fejhető, vagy
 - atomreaktorban neutronaktivációval.

Periodic Table of Elements

The image shows a standard periodic table with a blue box highlighting the actinide series, which includes elements 89 (Ac) through 103 (Lr). The table is color-coded by groups and includes various labels for element categories like Metals, Nonmetals, and Lanthanoids.

Figure 1

4,4'(5')-di-t-butylcyclohexano 18-crown-6

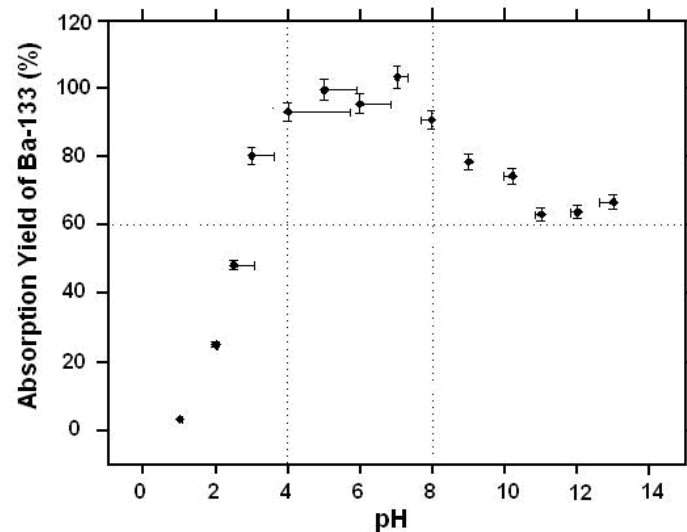


Diluent: 1-octanol

Szeeparálás 1.

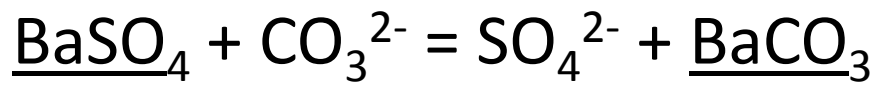
- pH := 6-7
- 1,25 g MnO₂ Resin (Eichrom-TrisKem)
- Néhány óra kevertetés
- Néhány óra ülepités
- A felülúszó leszívása
- A maradék centrifugálása
(a felülúszó kiönthető)
- „Elúció”: 12 ml 6 M HCl és 1 csepp 30% H₂O₂
- Centrifugálás vagy szűrés (a folyadékkal megyünk tovább)

A ¹³³Ba megkötődése a MnO₂ Resin-en a pH függvényében



Szeeparálás 2.

- A sósavas oldathoz 100 μl 1:1 ecetsav [komplexálja az Pb^{2+} -ionokat]
- 1 ml (10 mg) Ba^{2+} -oldat
- 5 ml 40%-os (telített) Na_2SO_4 -oldat
- Melegítés, kevertetés (kb. fél óra)
- Centrifugálás (a felülúszó kiönthető)
- A csapadékhoz 2 ml telített K_2CO_3 -oldat
- Bepárlás 2 ml desztillált vízzel (3x)



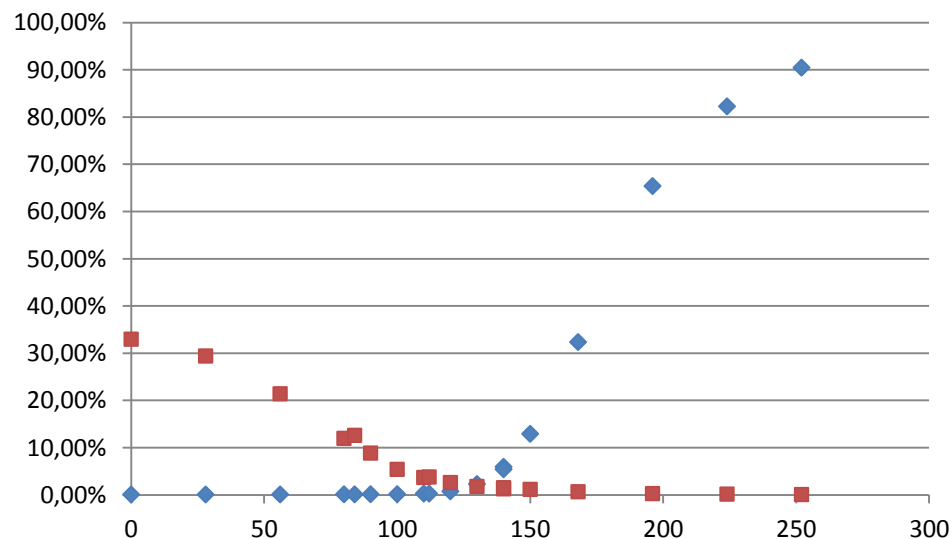
(Fehér csapadékot konvertálunk fehér csapadékká, bár a MnO_2 -tól minden barna.)

Szeeparálás 3.

- A fehér (barna) csapadék diszpergálása 30 ml desztillált vízben
- Centrifugálás (a felülúszó kiönthető, de a pH-ja ellenőrizendő: 7-e?) (tipikusan 3x)
- Oldás: 1 ml 0,5 M HNO_3
- 1 csepp 30% H_2O_2 [elveszi a barna színt]
- 16 ml Ultima Gold LLT folyadékszcintillációs koktél

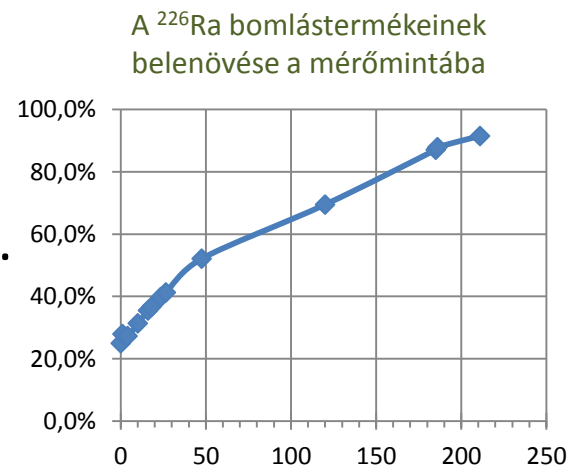
Az LSC-spektrumok felvétele

- Tri-Carb 2900TR
(Perkin Elmer)
- ^{133}Ba kioltási görbe: A detektálási határfok lényegében független a kioltástól (quench-től): 93%.
- ^{241}Am vs. ^{133}Ba áthallási görbe: A diszkriminációs szintet 140 ns-ra állítottuk be.



Az LSC-spektrumok kiértékelése

- ^{133}Ba visszanyerése a β -LSC-spektrumból (0-2000. vagy 10-250. csatorna)
- ^{226}Ra aktivitása az α -LSC-spektrumból (90-500. csatorna)
- Figyelembe vett korrekciók:
 - β -háttér (a visszanyerés meghatározásánál),
 - β - α áthallás (a nyomjelzőt tévesen mérendőnek regisztráljuk),
 - a ^{226}Ra bomlástermékeinek belenövése (időfüggvény).
- A módszer teljesítményjellemzői:
 - visszanyerés: $(63 \pm 14) \%$,
 - kimutatási határ (100 perces mérés) 10 mBq.



A módszer ellenőrzése

- Körmérés vízmintája [Determination of activity concentration of ^3H , ^{226}Ra , ^{241}Am , ^{239}Pu in food and environmental samples; Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT) Warsaw, Poland 2014-14]
- R1/13.: < 23 mBq/l
referencia: (50 ± 10) mBq/l
- R2/13.: (373 ± 32) mBq/l
referencia: (440 ± 60) mBq/l
- A Rudas gyógyfürdő Attila gyógyvize (mBq/l)

653 ± 59
772 ± 64
557 ± 35
699 ± 51

Viszonyításképpen:	
148	Alfa-spektrometriával (saját mérés)
834 ± 81	Baradács Eszter PhD (2002) Radamon
500	Baradács Eszter PhD (2002) NP-402
2150	Szerbin Pével (1996)
1650 ± 30	Kasztovszky Zsolt (1996)

A módszer időigénye

- A Tanács 2013/51/Euratom irányelve miatt várható, hogy az ivóvizet gyakrabban (gyorsabban, nagy mintaszámban) kell majd mérnünk
- A módszer körülbelüli időigénye:
 - Megkötés MnO_2 Resin-en: 4 óra
 - Ülepítés: 1 éjszaka
 - Elúció, a BaSO_4 leválasztása és konvertálása: 6 óra
 - LSC mérés: 2-3 óra

Néhány ásványvíz mérésének eredménye

- Óbudai Gyémánt: 81-109 mBq/l
- Kékkúti Theodora: < 19 mBq/l
- Visegrádi: 90-214 mBq/l
- Fonyódi, Mizse, Natur Aqua: kimutatási határ (10 mBq/l) alatt



Köszönöm szépen a türelmet!

