

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIROMENTAL PROTECTION

STANOVENÍ RADIONUKLIDŮ VE VODÁCH A KALECH

DETERMINATION OF RADIONUKLIDES IN WATER AND SEDIMENTS

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

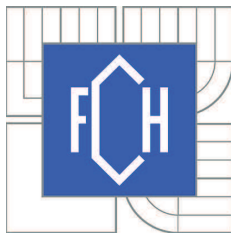
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. JIŘÍ BÍLEK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Mgr. RENATA KOMENDOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0705/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Jiří Bílek	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	Mgr. Renata Komendová, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Stanovení radionuklidů ve vodách a kalech

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše zaměřené na téma těžby a zpracování uranové rudy v podniku Odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka a metod využívaných ke stanovení vybraných radionuklidů.
2. Realizace experimentální práce pro tento podnik - odběr vzorků vod a kalů (ložiska Licoměřice a Běstvína), rozklad kalů, stanovení vybraných radionuklidů spektrometrickými a radiochemickými metodami.
3. Zhodnocení a porovnání obsahu vybraných radionuklidů ve vzorcích vod a kalů z dvou vybraných lokalit.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Jiří Bílek
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce byla vypracována pro DIAMO, státní podnik, odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka. Literární rešerše obsahuje popis ionizujícího záření, přírodních radionuklidů, těžby uranové rudy a ložisek; Běstvína a Licoměřice. Experimentální část práce zahrnuje odběr vzorků, jejich analýzu a zhodnocení obsahu vybraných radionuklidů ve dvou zvolených lokalitách. Obsah uranu a radia v kalech z čistíren důlních vod se stanovuje jednou ročně externí laboratoří, za použití polovodičové gamaspektrometrické analýzy (GSA). Stanovení obou radionuklidů ve vodách, ve zmíněných lokalitách se provádí ve středisku zkušebních laboratoří (SZLAB) v Dolní Rožínce. Aktivita uranu i radia v důlních vodách z ložiska Běstvína bývá pod mezí stanovitelnosti. Kaly z Běstvíny, dle výsledků externí laboratoře, běžně vykazují aktivitu obou radionuklidů. Cílem práce je ověřit jinou metodou obsah radionuklidů v kalech z ČDV Běstvína. Jako srovnávací metoda bylo vybráno stanovení uranu pomocí UV-VIS spektrofotometrie s dělením na silikagelu. Lokalita Licoměřice byla vybrána jako srovnávací. Dodatkovou metodou pro stanovení koncentrace uranu byla zvolena ICP-MS. Pro stanovení radia byla zvolena radiochemická metoda se scintilátorem ZnS(Ag).

ABSTRACT

This thesis has been prepared for DIAMO, Branch GEAM Dolní Rožínka. Literature research includes a description of the ionizing radiation, natural radionuclides, mining of uranium ore and mineral deposits; Běstvína and Licoměřice. The experimental part includes sampling, analysis and evaluation of the content of selected radionuclides in the two selected locations. The content of uranium and radium in sludge from mine water treatment plant is determined annually by an external laboratory, using of semiconductor gamma-spectrometric analysis (GSA). Determination of both radionuclides in waters in these areas is carried out in the Centre of testing laboratories (SZLAB) in Dolní Rožínka. Uranium and radium activity is below the detection limit. Sludges from Běstvína, according to the results of external laboratories, routinely show activity of both radionuclides. But activity in the waters from this locality is below the detection limit. The goal of this diploma thesis is to verify the radionuclide content in sludge from ČDV Běstvína by another method. As a comparative method was chosen determination of uranium using the UV-VIS spectrophotometry with separation on silicagel. Location Licoměřice was chosen as a reference. Like a supplementary method for determining the concentration of uranium was chosen ICP-MS. For the determination of the radium was chosen radiochemical method scintillator ZnS (Ag).

KLÍČOVÁ SLOVA

Uranová ruda, radium, uran, ionizující záření, radionuklidy, aktivita, důlní voda

KEYWORDS

Uranium ore, radium, uranium, ionizing radiation, radionuclides, activity, mine water

BÍLEK, J. *Stanovení radionuklidů ve vodách a kalech*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 99 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem citoval správně a úplně. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Srdečně děkuji Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za příkladné vedení při tvorbě diplomové práce. Dále chci poděkovat Miloši Vránovi za cenné a odborné rady, které mi usnadnily tvorbu diplomové práce. Děkuji také Ing. Jaromíru Chocholáčovi a Ing. Jiřímu Vášovi za pomoc při tvorbě mé práce. Dále chci poděkovat vedoucímu SZLAB Zdeňkovi Gregorovi za umožnění laboratorních zkoušek a všem zaměstnancům, kteří mi menší či větší měrou pomohli při vypracování diplomové práce. V neposlední řadě patří poděkování mému rodině za trpělivost a dlouholetou podporu při studiu.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. CÍL PRÁCE	9
3. TEORETICKÁ ČÁST	10
3.1. Uran.....	10
3.2. Radium.....	10
3.3. Ionizující záření.....	11
3.3.1. Druhy ionizujícího záření	11
3.3.1.1. Záření α	11
3.3.1.2. Záření β	12
3.3.1.3. Záření γ	13
3.4. Terestriální radionuklidy	16
3.4.1. Vznik terestriálních radionuklidů	17
3.4.2. Vliv ionizujícího záření	18
3.4.2.1. Vliv radionuklidů na zdraví	18
3.4.3. Radiace ve stavbách a stavebních materiálech	19
3.4.4. Přestup radionuklidů do vod.....	20
3.4.5. Přestup radionuklidů do ovzduší	20
3.4.6. Přestup radionuklidů do potravin.....	21
3.4.7. Aktivita	21
3.5. Obecné informace o těžbě uranové rudy	22
3.5.1. Historie těžby uranové rudy v ČR	22
3.5.2. Těžba na ložisku Rožná	23
3.5.3. Výroba uranového koncentrátu.....	24
3.5.4. Popis a úloha SZLAB	27
3.5.5. Negativní dopady těžby uranové rudy	28
3.5.6. Čištění důlních vod.....	28
3.5.7. Chemická těžba uranu	29
3.6. Popis ložisek.....	30
3.6.1. Barytové ložisko Běstvína	30
3.6.1.1. ČDV Běstvína	31
3.6.2. Uranové ložisko Licoměřice.....	34
3.6.2.1. ČDV Licoměřice.....	35
3.7. Popis použitých analytických metod	37
3.7.1. Molekulová absorpční spektrometrie	37
3.7.1.1. Instrumentace spektrofotometru	37
3.7.1.2. Kvantitativní analýza	38
3.7.1.3. Stanovení uranu s činidlem arsenazo III	38
3.7.2. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	39
3.7.2.1. Obecné uspořádání hmotnostního spektrometru	39
3.7.2.2. Transport vzorku do plazmatu	40
3.7.2.3. Ionizace v plazmatu	40
3.7.2.4. Separace iontů.....	41
3.7.2.5. Detekce iontů	41
3.7.3. Radiochemická scintilační metoda	42
3.7.3.1. Scintilační detektory	42
3.7.3.2. Využití scintilační metody k monitoringu životního prostředí	43

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	44
4.1. Odběr vzorků	44
4.1.1. Postup odběru vody pro analýzu.....	44
4.1.2. Postup odběru kalů pro analýzu.....	44
4.2. Úprava kalů	45
4.2.1. Sušení kalů	45
4.2.2. Rozklad kalů.....	47
4.2.2.1. Použité chemikálie pro analýzu	47
4.2.2.2. Postup rozkladu.....	47
4.3. Stanovení uranu molekulovou absorpční spektrometrií s dělením na silikagelu	47
4.3.1. Popis spektrofotometru DR/4000V	48
4.3.2. Použité chemikálie pro analýzu	48
4.3.3. Postup stanovení.....	50
4.3.3.1. Úprava silikagelu	50
4.3.3.2. Plnění kolonek	50
4.3.3.3. Úprava vzorků.....	50
4.3.3.4. Příprava kalibračních roztoků a kapalných vzorků	51
4.3.3.5. Sorpce uranu na silikagelu	51
4.3.3.6. Eluce, vybarvení a měření.....	51
4.3.4. Výpočty a vyjadřování výsledků	52
4.4. Stanovení uranu hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)..	52
4.4.1. Popis hmotnostního spektrometru Varian 820.....	52
4.4.2. Použité chemikálie pro analýzu	53
4.4.3. Postup stanovení.....	53
4.4.4. Výpočty a vyjadřování výsledků	54
4.5. Stanovení ²²⁶Ra radiochemickou metodou se scintilátorem ZnS(Ag)	55
4.5.1. Popis přístroje alfa-beta automat EMS 3	55
4.5.2. Použité chemikálie pro analýzu	56
4.5.3. Postup stanovení.....	57
4.5.4. Výpočty a vyjadřování výsledků	58
5. VÝPOČTY A VÝSLEDKY AKTIVIT RADIONUKLIDŮ	60
5.1. Výpočet a výsledky koncentrací a aktivit uranu ve vodách (UV/VIS).....	60
5.1.1. Příprava kalibračních a kontrolních roztoků.....	60
5.1.2. Příklad výpočtů hmotnostních koncentrací a aktivity uranu.....	60
5.1.3. Kalibrační křivky, naměřené a vypočtené hodnoty pro jednotlivé měsíce	61
5.1.4. Souhrn výsledků koncentrací uranu ve vodách	65
5.2. Výpočet a výsledky koncentrací aktivit uranu v kalech (UV/VIS).....	66
5.2.1. Příklad výpočtů hmotnostních koncentrací a aktivity uranu.....	66
5.2.2. Naměřené a vypočtené hodnoty pro jednotlivé měsíce	67
5.2.3. Souhrn výsledků koncentrací a aktivit uranu v kalech	68
5.3. Výpočet koncentrací uranu ve vodách (ICP-MS)	69
5.3.1. Příprava kalibračních roztoků.....	69
5.3.2. Stanovení celkového uranu izotopem ²³⁸ U	70
5.3.3. Stanovení celkového uranu izotopem ²³⁵ U	71
5.3.4. Izotopické složení vod.....	73
5.4. Výpočet koncentrací uranu v kalech (ICP-MS)	75
5.4.1. Příprava kalibračních roztoků.....	75
5.4.2. Stanovení celkového uranu izotopem ²³⁸ U	76
5.4.3. Stanovení celkového uranu izotopem ²³⁵ U	78
5.4.4. Izotopické složení kalů	80

5.5. Výpočet a výsledky aktivity radia ve vodách.....	82
5.5.1. Souhrn výsledků aktivity radia ve vodách.....	84
5.6. Výpočet a výsledky aktivity radia v kalech.....	84
5.6.1. Výpočet aktivity radia v původním kalu.....	84
5.6.2. Souhrn výsledků aktivity radia v kalech.....	85
5.7. Výsledky poskytnuté externí laboratoři.....	87
5.8. Porovnání výsledků a diskuze.....	89
5.8.1. Porovnání aktivity uranu ve vodách	89
5.8.2. Porovnání aktivity uranu v kalech	90
5.8.3. Porovnání aktivity radia v kalech	91
6. ZÁVĚR.....	93
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	94
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZROJŮ	95
9. SEZNAM PŘÍLOH	97

1. ÚVOD

Odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka provozuje poslední hlubinný důl na našem území, ve kterém se těží uranová ruda. Uran se zde těží ve formě minerálů coffinit a uraninit. V dnešní době se v České republice získává přibližně 300 tun čistého uranu, před rokem 1989 byla výroba uranu až desetkrát vyšší. Na území ČR je mnoho uzavřených dolů, které spadaly a nadále spadají pod správu o.z. GEAM Dolní Rožínka. Sledování kontaminace životního prostředí je nutné provádět nejen na provozovaných lokalitách, ale je nepostradatelné i v případě uzavřených dolů. O.z. GEAM Dolní Rožínka provádí kompletní monitoring životního prostředí. Nedílnou součástí je také stanovení radionuklidů, což je hlavní náplní diplomové práce.

Náplní diplomové práce bylo porovnání poskytnutých dat hmotnostních aktivit uranu a radia v kalech z čistíren důlních vod Licoměřice a Běstvína s experimentálně získanými hodnotami. Vzorky kalů byly odebírány jednou měsíčně. Ve stejném intervalu byly odebírány vzorky surových důlních vod z obou lokalit, ve kterých byla stanovována objemová aktivita obou radionuklidů. Jako srovnávací metoda pro stanovení uranu byla vybrána molekulární absorpční spektrometrie s dělením na silikagelu, jako dodatková metoda byla zvolena hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Srovnávací metodou pro měření aktivity radia byla radiochemická metoda se scintilátorem ZnS(Ag).

2. CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části práce bylo vypracovat literární rešerši zaměřenou na popis ionizujícího záření, přírodních radionuklidů, zpracování uranové rudy v podniku odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka a také na popis metod využívaných ke stanovení vybraných radionuklidů. Uran se stanovoval molekulovou absorpční spektrometrií s dělením na silikagelu a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Pro měření radia byla vybrána radiochemická metoda se scintilátorem ZnS(Ag).

Cílem experimentální části práce bylo ověření hmotnostních aktivit uranu a radia v kalech, vznikajících čištěním důlních vod na lokalitě Běstvína (bývalý fluorito-barytový důl) a nalezení zdroje aktivity v kalu. Dosud používané analytické metody neprokazovaly výskyt uranu ani radia v surových důlních vodách, ale v kalech byly hmotnostní aktivity obou radionuklidů dlouhodobě monitorovány. Z tohoto důvodu byly k měření aktivit uranu ve vodách i kalech použity analytické metody s nižší mezí detekce, než je mez detekce dosud používané analytické metody (GSA). Ke stanovení uranu byly zvoleny molekulová absorpční spektrometrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Pro ověření aktivit radia ve vodách i kalech byla zvolena radiochemická metoda se scintilátorem ZnS(Ag). Paralelně byly odebírány a shodnými metodami analyzovány i vody a kaly na bývalém uranovém dolu na lokalitě Licoměřice. Tato lokalita byla vybrána jako srovnávací.

Dalším cílem této části práce bylo porovnání experimentálně naměřených aktivit uranu a radia v kalech s hodnotami stanovenými externí laboratoří metodou polovodičové gamaspektrometrické analýzy (GSA).

Posledním cílem experimentální části bylo stanovení izotopového poměru ^{235}U a ^{234}U v kalech i vodách z obou zvolených lokalit hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem a porovnání získaného poměru s hodnotami v přírodním uranu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Uran

Uran je v čistém stavu stříbrobílý lesklý kov, který na vzduchu pozvolna koroduje. Rozmělněný na prášek je samozápalný. Není příliš tvrdý a lze jej za obyčejné teploty kovat. Při zahřívání se stává nejprve křehkým, při dalším zvyšování teploty je však plastický. Za teplot pod 0,68 K se stává supravodičem I. typu. [1]

Přibližná hodnota měrné hmotnosti uranu při 20 °C je $19,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (při teplotě varu $17,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), uran tak patří k nejtěžším prvkům. V přírodě se uran nachází v mnoha různých rudách, ovšem jen v nízkých koncentracích 0,04 až 3 %. Vyskytuje se zde jako směs izotopů ^{238}U (99,2831%), ^{235}U (0,7115 %) a v malé míře ^{234}U (0,0054 %). [1]

Uměle bylo syntetizováno mnoho dalších izotopů, včetně přirozeně se vyskytujících, byla dosud objevena celá souvislá řada s nukleonovými čísly 217 až 242. Nejvyšší obsah uranu ze všech nerostů (88,15 % U) má uraninit, celkem bylo mineralogicky popsáno přibližně 250 minerálů s obsahem uranu. [2]

Kovový uran a některé jeho sloučeniny se používají k barvení skla. Díky své značné hustotě je ochuzený kovový uran v kombinaci s wolframem využíván jako součást kinetických protipancéřových projektilů. Největší význam má však využití uranu jako paliva do jaderných reaktorů. Izotop uranu ^{235}U byl v minulosti důležitou surovinou pro výrobu nukleárních zbraní. [1,3]

3.2. Radium

Z radiohygienického hlediska patří radium, především jeho dceřiný produkt radon, mezi výrazné zdroje radiačního zatížení populace. Do životního prostředí se tyto prvky dostávají ze zemské kůry. Jejich koncentrace je proto závislá na geologickém složení lokality a meteorologických podmínkách. V oblastech výskytu ložisek uranové rudy se koncentrace zmíněných prvků rapidně zvyšuje. [1]

Kromě častých vysokých objemových aktivit radonu v dolech a dalších podzemních prostorech bývají zvýšené hodnoty radonu měřeny i v obytných prostorech, zejména v budovách s nekvalitní izolací spodní stavby vystavěných na podloží se zvýšeným obsahem radia nebo v budovách vystavěných z druhotných surovin se zvýšeným obsahem radia (např. z tvárníc vyrobených z elektrárenských popílků ze spalování uhlí se zvýšeným obsahem uranu). [4]

Z hlediska svých fyzikálních a chemických vlastností je radium, jako nejtěžší prvek skupiny vzácných zemin, nejbližší baryu. Vystupuje výlučně v oxidačním stavu Ra^{2+} . [1]

Z celé řady známých izotopů radia se v životním prostředí vyskytují pouze čtyři: ^{223}Ra ($T_{1/2} = 11,43$ dne), ^{224}Ra ($T_{1/2} = 3,62$ dne), ^{226}Ra ($T_{1/2} = 1600$ r) a ^{228}Ra ($T_{1/2} = 5,75$ r). Až na poslední z nich, který je zářičem β^- , jsou všechny uvedené izotopy zářiči α . Všechny přirozené izotopy radia v přírodě vznikají postupnou radioaktivní přeměnou z mateřských nuklidů přirozených rozpadových řad. Vzhledem ke svému dlouhému poločasu radioaktivní přeměny a korpuskulárnímu charakteru emitovaného záření je z uvedených izotopů radia radiohygienicky nejvýznamnějším ^{226}Ra . Přeměnou přirozených izotopů radia vznikají další radionuklidy, z nichž největší význam mají izotopy vzácného plynu radonu. [4]

3.3. Ionizující záření

V přírodě existují tři rozpadové řady (více v kapitole 3.4), při nichž z matečných radionuklidů postupně vznikají dceřiné nuklidy, které doprovází ionizující záření. Ionizující záření (IZ) lze charakterizovat jako tok hmotných částic nebo fotonů elektromagnetického záření, které jsou schopny ionizovat atomy prostředí nebo excitovat jejich jádra. Vzniká jako průvodní jev radioaktivních procesů. Při těchto procesech se dostává jádro nebo obal atomu do excitovaného stavu, stává se energeticky nestabilní. Do stabilního stavu přechází atom právě vyzářením energie ve formě částic nebo fotonů elektromagnetického záření. [5]

IZ se podle schopnosti ionizovat dělí na dvě skupiny:

- Přímé IZ je tvořeno nabitými částicemi: elektrony, pozitrony, protony, částicemi α a β , jejichž kinetická energie je dostatečná k vyvolání ionizace. [5]
- Nepřímé IZ zahrnuje nenabité částice (fotony, neutrony), které samy prostředí neionizují, ale při interakcích s prostředím uvolňují sekundární, přímo ionizující částice. Ionizace prostředí, je pak způsobena těmito sekundárními částicemi. [5]

IZ lze dále dělit podle jeho povahy na dvě skupiny:

- Částicové neboli korpuskulární IZ je charakterizováno elektrickým nábojem, klidovou hmotností a kinetickou energií. Podle hmotnosti se částice dělí na těžké (částice α , protony, neutrony), středně těžké (mezony) a lehké (elektrony, pozitrony). [5]
- Fotonové IZ má duální charakter, má tedy vlastnosti jak elektromagnetického vlnění, tak i částic o nulové hmotnosti. Rozeznává se fotonové záření γ a rentgenové záření. [5]

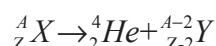
3.3.1. Druhy ionizujícího záření

Tato kapitola pojednává o IZ vznikajícím v přírodě, tedy α , β , γ . Neutronové záření, jakožto uměle vytvářené např. v jaderných elektrárnách, není komentováno.

3.3.1.1. Záření α

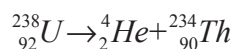
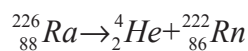
Záření α se skládá ze dvou protonů a dvou neutronů, jedná se tedy o jádro helia. Vzhledem k tomu, že nukleony mají velkou vazebnou energii, chovají se jako seskupená částice. [6]

Radioaktivní přeměna α je nejčastější případ spontánní emise těžké částice z jádra. Setkáváme se s ní pouze u těžkých přirozených radionuklidů, což je vysvětlitelné vzájemným odpuzováním jaderných protonů, tedy účinkem sil, které rychle rostou se stoupajícím protonovým číslem. [6]



Po přeměně α vzniká dceřiný radionuklid, jež má vždy menší protonové číslo o hodnotu dvě od původního mateřského jádra. Prvek se posune o dvě místa doleva v periodické soustavě prvků. [5]

Jako příklady přeměny α lze uvést:



Vzhledem k velké hmotnosti částice α a vzhledem k tomu, že částice α nese poměrně velký elektrický náboj, jsou ionizační ztráty energie částice při průchodu absorbujičím prostředím velké. Částice α mají vysokou specifickou lineární ionizaci, vznikají řádově desítky tisíc iontů na dráze 1 cm, takže dráha je souvislou stopou. Protože ionizační ztráty jsou velké, dolet částic α je velmi malý. Ve vzduchu při energiích kolem 10 MeV se pohybuje kolem 10 cm. Přibližně polovina energetických ztrát ionizující α částice připadá na ionizaci a polovina na excitaci atomů prostředí. Další interakce záření α , tj. pružné a nepružné srážky, jsou prakticky zanedbatelné. [6]

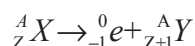
Při dopadu na kůži se záření α absorbuje v horních vrstvách pokožky, z tohoto důvodu není záření α při vnějším ozáření nebezpečné, s výjimkou ozáření oka. Nebezpečí záření α nastává při vnitřní kontaminaci, při níž se energie částic α absorbuje v malém objemu tkáně, a proto působí biologicky negativně. K vnitřní kontaminaci dochází např. inhalací prachových částic, které obsahují zdroj IZ. [5]

3.3.1.2. Záření β

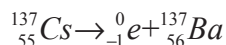
Záření β je tvořeno rychlými elektrony nebo pozitrony se značným rozsahem energií. Elektrony jsou z jádra emitovány při samovolné přeměně jaderného neutronu na proton, elektron a antineutrino. [6]

➤ Přeměna β^-

Při přeměně β^- se hmotnostní číslo daného prvku nemění, protonové číslo se zvětší o hodnotu 1. Prvek se posune o jedno místo doprava v periodické soustavě prvků. [5]

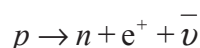


Jako příklad přeměny β^- lze uvést:

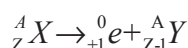


➤ Přeměna β^+

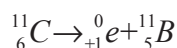
Jádro emituje pozitron, který vzniká přeměnou protonu v jádře na neutron, pozitron a neutrino.



Při přeměně β^+ se hmotnostní číslo prvku nezmění, protonové číslo se zmenší o 1. Prvek se posune o jedno místo vlevo v periodické soustavě prvků.



Jako příklad přeměny β^+ lze uvést:

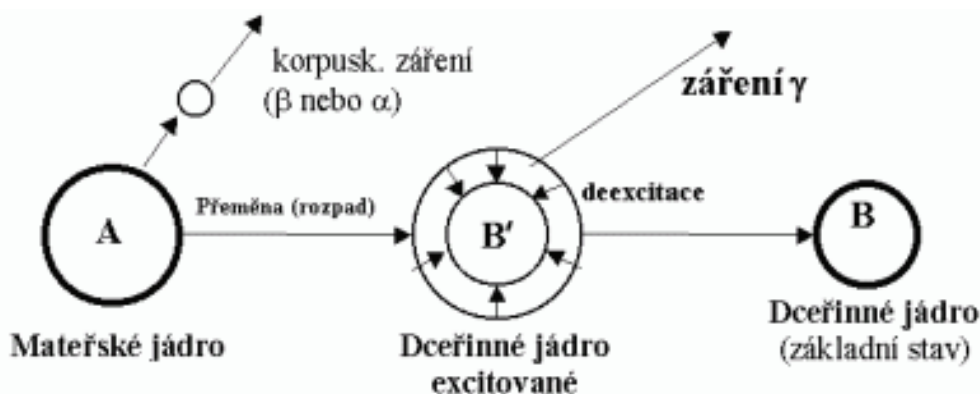


Záření β má spojité energetické spektrum, což znamená, že obsahuje částice s energiemi od nuly až po určitou maximální energii. Maximální energie je pro daný radionuklid charakteristická, podle maximální hodnoty energie lze zjistit, jaký radionuklid je zdrojem záření. Hodnoty maximální energie u běžně používaných β zářičů činí desítky keV až jednotky MeV. [6]

Největší energetické ztráty elektronu při jeho průchodu absorbujícím prostředím připadají na ionizaci a excitaci. Ve srovnání se zářením α mají však elektrony menší hmotnost i menší náboj, proto je jejich specifická lineární ionizace mnohem menší ve srovnání se zářením α . Jejich dolet je proto větší. Pro ilustraci lze uvést, že beta záření s maximální energií 2 MeV má dolet ve vzduchu přibližně 8 m, ve vodě 1 cm a v hliníku 4 mm. Uplatňuje se též mnohem více pružný rozptyl elektronů a tvorba tzv. brzdného záření. Brzdné záření je elektromagnetické vlnění, vznikající při zabrzdění pohybujícího se elektronu v elektrostatickém poli atomového jádra následkem coulombovské interakce. Při zabrzdění elektronu je uvolněno elektromagnetické vlnění v původním směru jeho pohybu a jeho intenzita je přímo úměrná protonovému číslu absorbujícího materiálu a energii elektronů. Poměr ztrát energie elektronů brzdným zářením a ionizací (excitací) závisí na energii emitovaných elektronů. Při nízkých energiích jsou ztráty energie v důsledku brzdného záření poměrně malé, uplatňují se až při vyšších energiích emitovaných elektronů. Energetické spektrum brzdného záření je spojité, neboť velikost interakce mezi částicí a jádrem závisí na jejich vzdálenosti. [5,6]

3.3.1.3. Záření γ

Záření γ je elektromagnetické záření s vlnovou délkou 10^{-11} až 10^{-13} m. Vzniká při jaderných reakcích nebo radioaktivních přeměnách. Čistých gama zářičů je velmi málo, záření gama obvykle doprovází alfa nebo beta záření. [5]



Obr. č. 1: Schéma α či β přeměny doprovázené vznikem γ záření. [6]

Energie fotonů gama záření je dána vztahem: $E = h \cdot \frac{c}{\lambda}$

h - Planckova konstanta, $6,64 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$;

c - rychlost elektromagnetického záření ve vakuu, $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$;

λ - vlnová délka záření.

Záření gama má čárové spektrum, to znamená, že daný radionuklid emituje pouze fotony s určitými energiemi, které jsou pro jeho přeměnu charakteristické. [6]

Interakce gama záření s hmotným prostředím se výrazně odlišuje od interakce elektricky nabitých částic. Při průchodu prostředím uvolňují fotony elektricky nabitě částice a předávají jim energii dodatečnou k tomu, aby byly schopné prostředí ionizovat a excitovat. Záření γ interaguje s prostředím, kterým prochází nepřímo, pomocí fotoelektrického jevu, Comptonova rozptylu a tvorby elektron-pozitronových párů. [6]

➤ Fotoelektrický jev

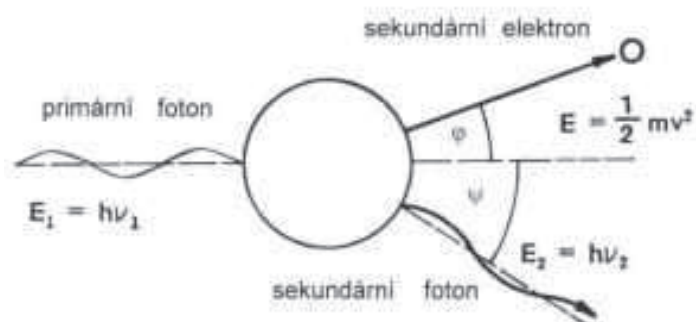
Foton γ předá veškerou svou energii elektronu v atomovém obalu a tím se elektron z obalu uvolní. Je-li elektron uvolněn z některého vnitřního orbitalu, zaplní se uvolněné místo elektronem z vyššího orbitalu a přebytek energie se vyzáří ve formě fotonu. Ten má však velmi malou energii a většinou se pohltí v okolním prostředí. Z tohoto důvodu lze fotoelektrický jev považovat za téměř úplnou absorpci γ záření. Pravděpodobnost fotoefektu se zmenšuje s rostoucí energií γ záření a roste s protonovým číslem materiálu. Projevuje se tedy hlavně u fotonů s nižší energií (řádově několik keV) a látek s vysokým protonovým číslem. [6]



Obr. č. 2: Fotoelektrický jev [6]

➤ Comptonův rozptyl

Tato je interakce fotonů γ záření s volnými nebo jen velmi slabě vázanými elektrony (na rozdíl od fotoefektu, kde se jedná o interakci fotonu s pevně vázaným elektronem). Foton γ záření předá část své energie volnému elektronu a posune ho. Rozptýlený foton pak s nižší energií, tedy větší vlnovou délkou pokračuje v pohybu v odlišném směru. Rozptyl sekundárních fotonů kolísá v intervalu 0° až 180° a jejich energie je závislá na úhlu rozptylu. Comptonův rozptyl je převládajícím typem interakce γ záření středních energií s látkami s malým protonovým číslem. Pro úhel $\psi = 180^\circ$, tedy pro zpětný rozptyl, je pokles energie primárního fotonu největší. Děj se může několikrát opakovat, až foton ztratí tolik energie, že převládne pravděpodobnost jeho zániku fotoelektrickým jevem. [6]

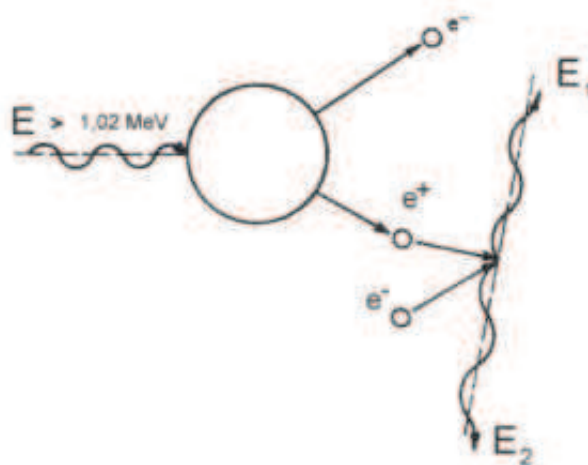


Obr. č. 3: Comptonův rozptyl [6]

✦ Tvorba elektron-pozitronových párů

Tvorba elektron-pozitronových párů se převážně uplatňuje při vysokých energiích záření γ a u absorpčního prostředí s vysokým protonovým číslem. Dochází k tomu, že v blízkosti atomového jádra nebo jiné částice se energie elektromagnetického záření zcela přemění na částice elektron a pozitron s kinetickými energiemi E_e a E_p . Přítomnost jádra nebo třetí částice je nutná k převzetí části hybnosti fotonu, protože součet hybností vzniklého páru elektron-pozitron je menší. [6]

K této interakci je nezbytné, aby energie fotonu záření γ byla větší, než energie odpovídající dvěma klidovým hmotnostem elektronu, tedy $2 \cdot 0,51 \text{ MeV} = 1,02 \text{ MeV}$. Prakticky však dochází k tomuto typu interakce až při energiích značně vyšších. Vzniklé částice (elektron a pozitron) ztrácejí dále svou kinetickou energii ionizací a excitací atomu prostředí. Když pozitron sníží svou energii, až na hodnoty odpovídající rychlostem tepelného pohybu, spojí se s libovolným elektronem, přičemž se jejich hmotnost přemění na energii elektromagnetického záření. Nejčastěji dojde ke vzniku dvou kvant záření, každé o energii $0,51 \text{ MeV}$, odpovídajících energetickému ekvivalentu klidové hmotnosti elektronu. Kvanta se pohybují vzájemně opačným směrem. Doba života pozitronu je přibližně 10^{-7} s . [6]



Obr. č. 4: Tvorba elektron-pozitronových párů [6]

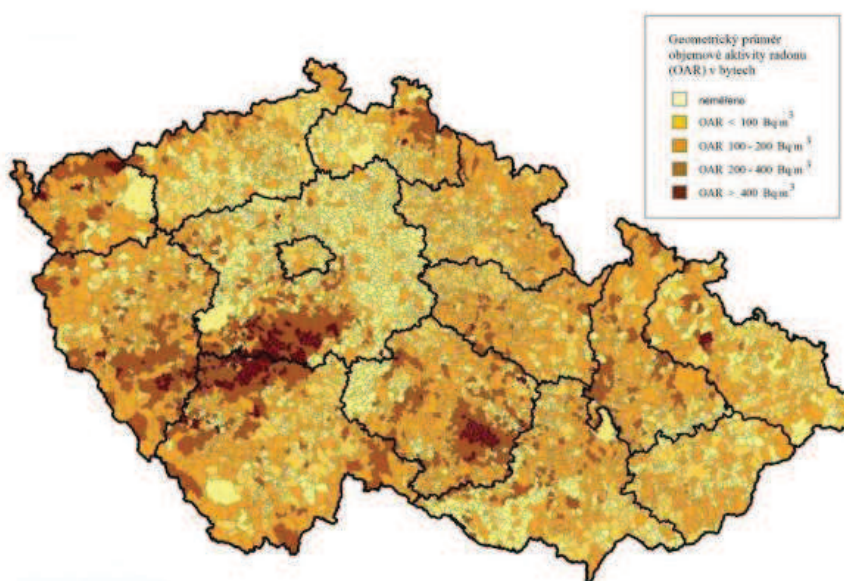
Pravděpodobnost výskytu jedné ze tří výše uvedených možností interakce záření γ s prostředím závisí na energii γ záření. Veličina, která charakterizuje pravděpodobnost vzniku určité interakce v daném případě, se nazývá účinný průřez, např. při ozařování látek s vysokým protonovým číslem γ zářením o energii řádově v keV má vysoký účinný průřez fotoefekt a nízký účinný průřez Comptonův rozptyl a tvorba párů. Účinný průřez závisí na protonovém čísle prostředí, jímž γ částice prochází a výrazně na energii γ záření. [6]

Záření γ při průchodu absorbujícím prostředím ionizuje nepřímo, tzn. prostřednictvím sekundárních elektronů vzniklých při třech výše zmíněných interakcích záření γ s prostředím. Měrná ionizační ztráta záření γ je poměrně malá, proto má záření γ největší pronikavost ze zmíněných druhů záření. Pro stínění záření γ se proto používají materiály s vysokým protonovým číslem, ve vzduchu se uvádí dosah γ záření řádově v km. [5]

3.4. Terestriální radionuklidy

Radiační zátěž obyvatelstva a obecně životního prostředí obvykle bývá kombinací několika zdrojů, tj. kosmického, přírodního a antropogenního původu. Diplomová práce je orientována na stanovení radia a uranu přírodního původu, proto se tato kapitola zabývá popisem přírodních neboli terestriálních radionuklidů (TRN).

Radioaktivita vznikající působením TRN je na různých místech Země odlišná. Rozdíly v hodnotách radiace vzniklé TRN jsou způsobeny převážně geologickými procesy, které v minulosti vedly k nerovnoměrnému rozdělení radionuklidů v zemské kůře. Díky těmto procesům se vyskytují místa s extrémními dávkovými příkony od TRN, které několikanásobně převyšují světový průměr. [6] Jako příklad lze uvést ložiska uranových rud na území ČR, např. oblast uranových dolů v blízkosti Dolní Rožinky či okolí Příbrami. Tento trend lze demonstrovat na radonové mapě ČR (obr. č. 5). Průměrná hodnota objemové aktivity radonu v budovách v ČR je $118 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$. ČR se tedy řadí mezi státy s nejvyšší koncentrací radonu v obytných prostorech na světě. [7]



Obr. č. 5: Radonová mapa ČR pro rok 2010 [7]

Radon se nachází ve všech objektech v různém množství. Konkrétní koncentrace v objektech souvisí s množstvím radonu přítomným v podloží pod objektem a na systému protiradonové izolace budovy. Znalost geologického podloží pomáhá identifikovat oblasti, kde je vyšší pravděpodobnost výskytu budov s vysokou koncentrací radonu. [7]

3.4.1. Vznik terestriálních radionuklidů

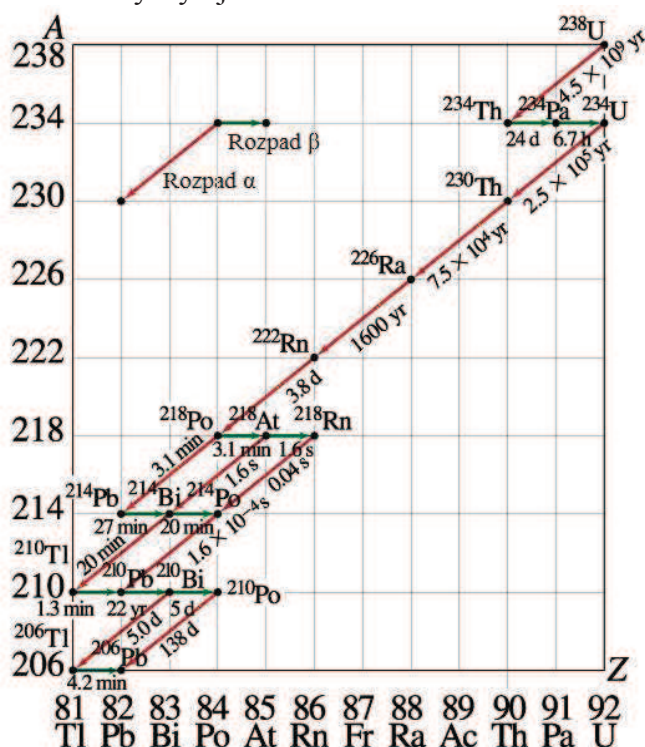
TRN vznikly v raných stádiích vesmíru. Díky dlouhému poločasu přeměny, většímu než 10^8 let, se dosud vyskytují na Zemi ve významném množství již pouze některé z původně vzniklých izotopů, např. uran ^{238}U , ^{235}U , thorium ^{232}Th , draslík ^{40}K , aj. Mnoho dalších, původně přítomných radionuklidů, se kvůli kratšímu poločasu rozpadu již na Zemi nevyskytují nebo jsou prakticky nedetekovatelné. [7]

Z radionuklidů vznikajících v přeměnových řadách je nejvýznamnější radium ^{226}Ra (je v rozpadové řadě počínající uranem ^{238}U) a z něho vznikající plyn radon ^{222}Rn s řadou dceřiných produktů, které jsou již v pevné formě. [7]

Existují 4 přeměnové řady:

- uran-radiová (vychází od uranu ^{238}U a končí olovem ^{206}Pb);
- thoriová (vychází od thoria ^{232}Th a končí olovem ^{208}Pb);
- aktiniová (vychází od uranu ^{235}U a končí olovem ^{207}Pb);
- neptuniová (vychází od plutonia ^{241}Pu , a končí vizmutem ^{209}Bi).

V přírodě se setkáváme pouze s prvními třemi přeměnovými řadami. S neptuniovou rozpadovou řadou se již v přírodě nesetkáváme vzhledem ke krátkým poločasům přeměny prvků, které ji tvořily. Lze ji získat pouze uměle. Na obr. č. 6 je znázorněna rozpadová řada uranu ^{238}U , ve které se vyskytuje i radionuklid radia ^{226}Ra .



Obr. č. 6: Rozpadová řada ^{238}U [6]

3.4.2. Vliv ionizujícího záření

Zevní ozáření člověka způsobuje především přítomnost radia ^{226}Ra (resp. uranu), thoria ^{232}Th a draslíku ^{40}K v půdách a horninách povrchové vrstvy Země. Jejich rozdílný příspěvek závisí na geologickém prostředí v němž se člověk pohybuje. K radiační zátěži lidského organismu malou částí přispívají i další TRN, např. ^{87}Rb , ^{138}La , ^{147}Sm a ^{176}Lu . Tyto radionuklidy se neobjevují ve vysokých koncentracích, z tohoto důvodu není jejich podíl na ozáření obyvatel významný. [8]

Na vnějším ozáření obyvatelstva má největší zásluhu radon ^{222}Rn a radon ^{220}Rn („thoron“) a produkty přeměn těchto radionuklidů. Z hlediska vnitřního ozáření je nutné věnovat pozornost izotopům radia ^{226}Ra a ^{228}Ra , uranu ^{238}U , ^{234}U , polonia ^{210}Po a olova ^{210}Pb . V příjmu těchto radionuklidů bývají značné rozdíly u jednotlivých osob nebo skupin obyvatelstva. [8] S výjimkou inhalace radonu a jeho dceřiných produktů, které způsobují nejvyšší dávky obyvatelstvu, je obecně větší příjem radionuklidů ingescí než inhalací. Hodnoty ingesce jsou pro Českou republiku v porovnání se světem vyšší z důvodu vyššího obsahu přírodních radionuklidů. Určité množství radionuklidů, které lidský organismus přijme, se v něm může deponovat. Množství deponovaného radionuklidu závisí především na velikosti jeho příjmu a chování tohoto radionuklidu v lidském organismu. [8]

Základním zdrojem TRN jsou horniny. V oblastech těžby uranové rudy bývají koncentrace těchto nuklidů výrazně vyšší, než v běžných horninách. Vnější expozice ozáření je způsobená především zářením gama, které vzniká souběžně s rozpadem α a β , jak již bylo probráno v kapitole 3.3.1.

Specifické úrovně aktivit jednotlivých hornin záleží na původu dané horniny nebo na hornině, ze které vznikla sledovaná půda. Vyvřelé horniny, např. žula, mají obecně vyšší úrovně aktivit, než horniny přeměněné. Horniny vzniklé sedimentací mají zpravidla nejnižší hodnoty aktivit. [6] Z hlediska rozboru expozičních cest je třeba vést v patrnosti, že horniny i půdy jsou jednak zdrojem externího záření gama, jednak z nich uvolňované radionuklidy migrují do vody, ovzduší a potravinových řetězců. Samostatným problémem je radioaktivita stavebních materiálů, které jsou často vyráběny z hornin nebo druhotných surovin. [10]

3.4.2.1. Vliv radionuklidů na zdraví

Za dominantní toxikologickou vlastnost, v případě dlouhodobé expozice relativně malými dávkami v blízkosti uranových dolů, je karcinogenita a genetická mutace. Příčinou zdravotních problémů není vdechování samotného radonu vzniklého samovolným rozkladem uranu, ale jeho krátkodobých produktů přeměny, především pak ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po . Produkty přeměny zůstávají v malém množství jako volné ionty, ve větší míře se zachycují na povrchu částic a následně se mohou dostat do organismu vdechnutím ve formě aerosolu. Z hlediska rizika ozáření obyvatelstva je podstatně větší riziko zjišťováno v uzavřených prostorách, zejména v bytové sféře. Vliv na organismus závisí na velikosti obdržené dávky, podmínkách expozice, druhu záření a typu ozáření. [5,9]

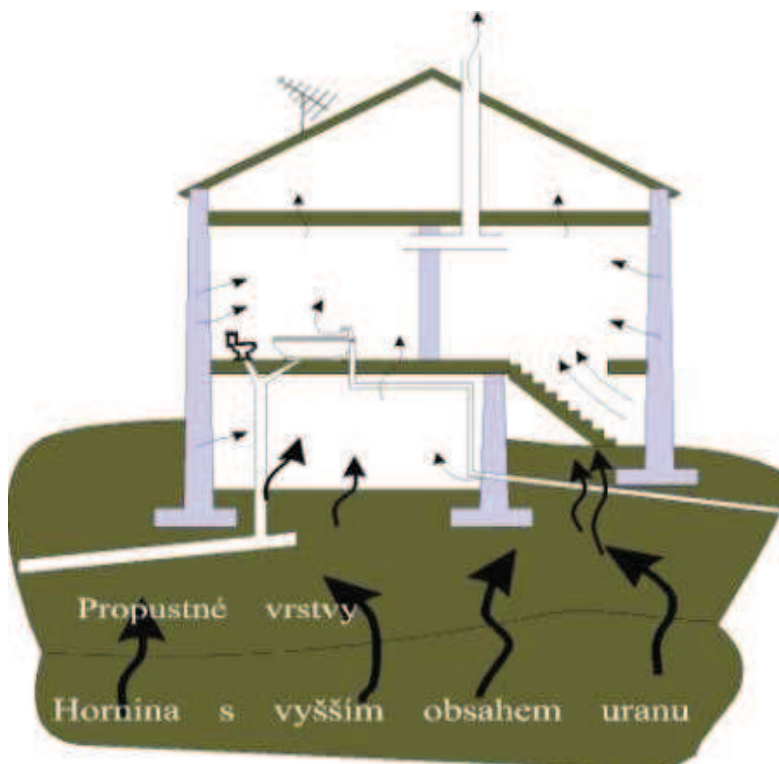
3.4.3. Radiace ve stavbách a stavebních materiálech

Radiační působení stavebních materiálů se obvykle posuzuje podle hmotnostní aktivity vyjádřené v $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. V 60 až 80. letech minulého století pronikla do distribuce vlivem špatné kontroly několika podniků řada stavebních výrobků z kontaminované suroviny, které vykazovaly aktivitu 800 až 100 000 $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$. [10]

V dnešní době se často setkáváme s výskytem radonu v obytných prostorech, v tomto případě se pak ke stanovení koncentrace používá objemová aktivita radonu vyjádřená v $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ (v současné době je směrná hodnota 200 $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$). Sledovaným parametrem je již zmíněný radon, který vzniká rozpadem radioaktivního radia přítomného v některých surovinách. Účinnou obrannou před karcinogenními účinky radonu je použití silnější vrstvy hydroizolace nebo odvětrání podloží. Druhý způsob je mnohem efektivnější a bezpečnější. [10]

Ve špatně izolovaných obytných prostorech obvykle bývají vyšší hodnoty aktivit než ve venkovních prostorách. Tento jev lze fyzikálně popsat. Ve vytápěné budově vzniká mírný podtlak u podlah sklepa a přízemí, radon je proto „nasáván“ netěsnostmi a prasklinami, jedná se o tzv. „komínový efekt“. Takto se dostává do domu většina radonu (obr č. 7), malá část radonu může do budovy vstupovat i prostou difuzí skrze zdivo a podlahy, které jsou v kontaktu s podložní horninou. [11]

Významnou charakteristikou horniny je její propustnost pro plyny, která významně ovlivňuje vstup radonu do budovy. Případný vliv může mít výskyt geologické poruchy v horninách pod budovou. [11]



Obr. č. 7: Schéma vstupu radonu do obytného prostoru. [11]

Hmotnostní aktivity významných radionuklidů ^{226}Ra , ^{232}Th a ^{40}K v různých horninách se liší až o několik řádů (hmotnostní aktivity ^{226}Ra a jeho přeměnových produktů jsou v horninách přibližně v radioaktivní rovnováze s ^{238}U). Typické hodnoty hmotnostních aktivit ^{226}Ra (^{238}U) se pohybují v rozmezí 1 až 1 000 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, průměrné hodnoty jsou zjišťovány v řádu desítek $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. V uranových ložiscích mohou být naměřeny hodnoty více než desítky tisíc $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hmotnostní aktivita ^{232}Th je v rozmezí 1 až 100 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, průměrné hodnoty se pohybují stejně jako u ^{226}Ra a ^{238}U v řádu desítek $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Obsah ^{40}K se uvádí v rozmezí 70 až 1 800 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, průměrné hodnoty ve stovkách $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. Obdobné hodnoty hmotnostních aktivit jsou v půdách. V případě ^{226}Ra a ^{232}Th se jedná o desítky $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$, v případě ^{40}K se hmotnostní aktivita pohybuje ve stovkách $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. [6,12]

3.4.4. Přestup radionuklidů do vod

V případě uvolňování přírodních radionuklidů obsažených v horninách do vod se jedná o poměrně složité procesy, které závisí na geochemických, fyzikálních a hydrologických poměrech. Vyšší hodnoty jsou zjišťovány v podzemní vodě, kde dochází k dlouhodobému kontaktu s horninami s vyšším obsahem přírodních radionuklidů. Hodnoty v povrchových vodách jsou řádově nižší. Výjimku tvoří případy, kde jsou do toků vypouštěny vody z důlní činnosti, a kdy se mohou v tocích vyskytovat koncentrace srovnatelné s podzemní vodou. Rychlost přestupu radionuklidů z hornin do vod záleží na tzv. rozdělovacích koeficientech. Hodnota těchto rozdělovacích koeficientů závisí na výše zmíněných fyzikálních, geochemických a hydrologických faktorech. Pro radium se hodnoty rozdělovacích koeficientů obvykle uvádí v rozmezí 10^2 až 10^3 , pro thorium 10^3 až 10^6 , pro uran 10 až 10^4 a pro polonium a olovo 10^4 . Díky těmto koeficientům a průměrnému obsahu radionuklidů v horninách a půdách lze stanovit rozsah aktivit jednotlivých radionuklidů ve vodě obvykle v rozmezí 1 až 100 $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$. V případě uranu, ale objemová aktivita ve vodě dosahuje hodnot 10 až 1000 $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$. S přírodní radioaktivitou vod souvisí také výskyt přírodních radionuklidů v sedimentech vodních toků. V důsledku dlouhodobé kumulace radionuklidů lze v některých sedimentech nalézt hmotnostní aktivity přírodních radionuklidů na úrovni 100 až 10000 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$. [7]

3.4.5. Přestup radionuklidů do ovzduší

Do ovzduší se přírodní radionuklidy uvolňují zejména z hornin a půd. Jedná se především o plynný radon a jeho rozpadové produkty. Dále se do ovzduší dostávají další radionuklidy v podobě prachu. Z půd a hornin uniká radon do atmosféry difuzí, kde se rozptýluje. Průměrná objemová aktivita radonu v přízemní vrstvě naší atmosféry je 5 až 10 $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. Radon se v atmosféře přeměňuje na další radionuklidy, ty mohou buď přetrvávat v atmosféře, nebo se mohou usazovat na povrchu různých předmětů. Krátkodobé produkty přeměny radonu (polonium ^{218}Po , bismut ^{214}Bi , olovo ^{214}Pb) dosahují objemových aktivit v jednotkách $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ (asi 80 % aktivity samotného radonu). Dlouhodobé produkty přeměny radonu (olovo ^{210}Pb , polonium ^{210}Po) dosahují mnohem nižších objemových aktivit a to v rozmezí 0,1 až 0,5 $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-3}$. Roční efektivní dávka, způsobená radonem a jeho produkty přeměny, činí při 2000 hodinách strávených mimo budovy 0,1 mSv. Koncentrace radonu v budovách mohou být až mnohonásobně vyšší. Objemové aktivity ostatních TRN v atmosféře (stanovené podle obsahu daných radionuklidů v horninách, půdách a průměrné prašnosti) jsou v jednotkách $\mu\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$. [7]

3.4.6. Přestup radionuklidů do potravin

Ze všech složek životního prostředí mohou terestriální radionuklidy pronikat i do organických materiálů, které jsou součástí potravních řetězců. U rostlin se tak děje kořenovým přestupem z půdy (přestupové koeficienty pro uran, radium, thorium, olovo a polonium se pohybují v rozmezí 0,0001 až 0,01), přestupem z kontaminované vody a depozicí samotných radionuklidů na povrchu rostlin. Díky známým koncentracím radionuklidů v jednotlivých složkách prostředí a přestupovým koeficientům lze určit, že objemové aktivity rostlin mohou dosáhnout až desítek $\text{mBq} \cdot \text{kg}^{-1}$. Do organismu hospodářských zvířat se radionuklidy dostávají hlavně cestou ingesce kontaminovaného krmiva a vody. Jako zajímavý případ extrémní kumulace radionuklidů v potravinách může sloužit vysoký obsah ^{210}Po v mase sobů v severských oblastech, kteří se živí lišejníky, na které se usazuje ^{210}Pb a ^{210}Po z atmosféry. [6,12]

3.4.7. Aktivita

Množství radionuklidů v životním prostředí se obvykle charakterizuje aktivitou A. Aktivita radioaktivní látky je počet radioaktivních přeměn na jednotku času. [5]

$$A = \frac{dN}{dt}$$

A - aktivita;

dN - střední počet samovolných jaderných přeměn z daného energetického stavu v určitém množství radioaktivní látky;

dt - časový interval.

Jednotkou aktivity je s^{-1} , pojmenovaná byla po francouzském fyzikovi Henri Becquerelovi, který radioaktivitu objevil (Bq). Tato jednotka se charakterizuje jako jedna přeměna za sekundu, proto se v praxi nejčastěji používají její násobky (1 kBq, 1 MBq).

K přesnější charakteristice radionuklidu v dané látce, je výhodné vztáhnout aktivitu k vhodné hmotnostní, objemové nebo plošné jednotce např. na kg , m^3 , m^2 .

- hmotnostní aktivita $a_m (\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1})$

- objemová aktivita $a_v (\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3})$

- plošná aktivita $a_s (\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2})$

Aktivita A radionuklidu není veličina konstantní, nýbrž klesá s časem podle exponenciálního vztahu, v důsledku pozvolných přeměn:

$$A_t = A_0 e^{-\lambda t}$$

A₀ - aktivita radionuklidu v čase t = 0;

A_t - aktivita radionuklidu v čase t;

λ - přeměnová konstanta;

e - Eulerovo číslo, základ přirozených logaritmů (e = 2,71);

t - časový interval.

Přeměnová konstanta λ charakterizuje pravděpodobnost radioaktivní přeměny, jež bývá pro každé radioaktivní jádro charakteristické. Je to konstanta úměrnosti mezi úbytkem počtu radioaktivních jader způsobeným samovolnou přeměnou za určitou dobu a celkovým počtem radioaktivních jader nepřeměněných. [5]

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

λ - přeměnová konstanta;

$\ln 2$ - přirozený logaritmus 2;

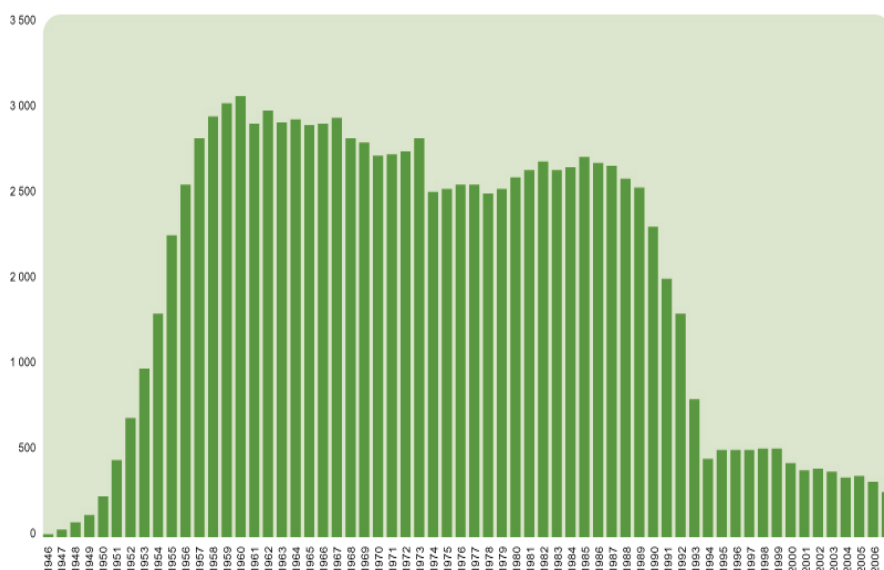
$T_{1/2}$ - fyzikální poločas radionuklidu.

3.5. Obecné informace o těžbě uranové rudy

3.5.1. Historie těžby uranové rudy v ČR

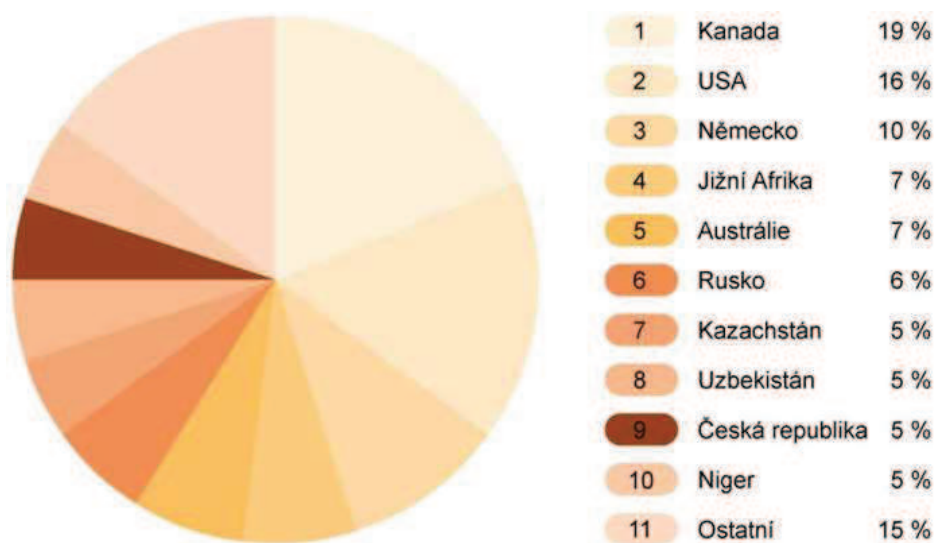
Za počátek uranového hornictví v České republice lze považovat zahájení těžby na ložisku Jáchymov, kde v roce 1945 vznikla těžební organizace Československý uranový průmysl, předchůdce dnešního státního podniku DIAMO. V padesátých letech minulého století se rychle rozvíjelo nové průmyslové odvětví, uranový průmysl. Se zvyšujícím se požadavkem na těžbu uranové rudy byla vyhledávána a předávána k těžbě další ložiska uranu. V létě a na podzim roku 1956 byla nalezena uranová ložiska Rožná a Olší, v říjnu 1957 bylo zahájeno hloubení jámy R 1 na ložisku Rožná, jež je dnes jediným otevřeným uranovým dolem v ČR. [13]

Vrcholu zpracování uranové rudy bylo dosaženo v roce 1980, tehdy bylo zpracováno 580,7 tisíc tun uranové rudy. Na obr. č. 8 je zobrazena produkce uranu mezi lety 1946 až 2007, do roku 1960 produkce výrazně stoupala, od roku 1989 došlo k značnému poklesu, od roku 1994 se výroba uranu ustálila přibližně na 300 tun za rok. Toto množství je obdobné i mezi lety 2007 až 2012, které v grafu nejsou zaneseny. Do roku 1990 se na chemické úpravě v Dolní Rožínce zpracovávaly i rudy z ložisek Olší, Pucov, Licoměřice, Slavkovice, Brzkov a Březinka. Důlní díla na těchto ložiscích jsou již uzavřena. [13]



Obr. č. 8: Produkce uranu na území ČR (t-rok⁻¹) (zdroj: s. p. DIAMO)

Celková produkce uranu v ČR za období 1945 až 2012 byla více než 112 tisíc tun. Česká republika se tedy řadí na 9. místo, mezi státy s největší produkcí uranu, za USA, Kanadu, Německo, Jižní Afriku, Austrálii, Rusko, Kazachstán a Uzbekistán. [13]



Obr. č. 9: Pořadí světových producentů uranové rudy mezi lety 1945 až 2007 (zdroj: s. p. DIAMO)

3.5.2. Těžba na ložisku Rožná

Pro exploataci ložiska Rožná je od roku 1998 praktikována jediná dobývací metoda, a to “sestupné lávkování na zával pod umělým stropem”, která spočívá v odpracování bloku sestupně řazenými lávkami výšky 3 m pod umělým stropem. Vydobyté prostory jsou zaplňovány závalem původních hornin. Po vydobytí lávky, jejíž šířka závisí na průběhu zrudnění, je na urovnanou počvu položen umělý strop z kulatiny a drátěného pletiva. Zával průvodních hornin je vyvolán destrukcí dřevěné výztuže lávky (použitím trhací práce). Při mocnostech nad 4 m je lávka rozdělena na pásy o šířce maximálně do 4 m, které jsou dobývány a postupně zavalovány od nadloží směrem do podloží. Pro zpracování těžené rudy je v Dolní Rožince od roku 1968 v provozu chemická úprava, v počátcích těžby byla produkce z oblasti Dolní Rožínky přepravována ke zpracování do úpravny v Mydlovarech. [13]

3.5.3. Výroba uranového koncentrátu

Technologie zpracování rudy, vzhledem k chemickému složení těžené rudy, využívá proces alkalického loužení. Konečným produktem je koncentrát uranu chemického složení $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ - diuranát amonný (obr. č. 10). [15]



Obr. č. 10: Žlutý koláč; diuranát amonný (zdroj: s. p. DIAMO)

➤ Příjem a úprava rudy

Pomocí nákladních automobilů s mechanickým vyklápěním je dopravena ruda do závodu. Buldozerem je rudnina nahrnována na rošt přijímacího zásobníku. Po propadnutí roštěm je ze zásobníku rudnina dopravována přes násypku článkovým podavačem na šikmý transportní pás, odkud je transportována na mlýnici. Součástí zařízení je elektromagnet, který zachycuje kovové předměty. V prostoru pod přijímacím zásobníkem se nachází jímka, v níž se shromažďuje voda a odtud je periodicky čerpána do objektu zahušťovačů. [16]

➤ Mletí

Mletí je dvoustupňové, probíhá v uzavřeném cyklu s recyklací rmutu na soustavě kulových mlýnů. Ve vodném prostředí dochází k třídění částic, které je zajišťováno spirálovými klasifikátory a kontrolnímu třídění na hydrocyclonech. Jako přídatná voda se používá sliv zahušťovačů. K rudnině se dávkuje modrá skalice, která v dalším průběhu výrobního procesu (alkalické loužení) působí katalyticky. V prostoru pod mlýny jsou oplachové jímky, které jsou opatřeny samonasávacím čerpacím zařízením. Do každé jímky je vyveden tlakový vzduch. [16]

➤ Zahušťování

Zde dochází k úpravě poměru pevné a kapalné fáze 1:1. Na třech kruhových zahušťovačích typu DORR rudnina sedimentuje, vyčeřená voda z těchto zahušťovačů je čerpána zpět na mlýnici jako technologická voda. Doplnění probíhá automaticky. K zlepšení sedimentačních vlastností rozemleté rudy je přidáváno flokulační činidlo typu PAA (polyakrylamid). Flokulační činidlo je dávkováno injektorem na přívodní trase rmutu a do hlavy zahušťovačů. Zahuštěný rmut je čerpán do předlohy v přízemí objektu, ze které je potom čerpán do loužení. Pro vznik tetraamoměďnatého katalyzátoru v loužení je do zahušťovačů dávkován roztok síranu měďnatého. [17]

✦ Loužení

Cílem operace je vyloužení uranu z rozemleté rudy do roztoku ve formě uranyltrikarbonátu $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{-4}$. Alkalické loužení sodou probíhá v sedmi kolonách linky, které jsou zapojené za sebou, za nepřímého ohřevu při teplotě 80 °C. Zahuštěný rmut je čerpán do linky loužících kolon přes přehříváč. Z poslední kolony se vrací cca 50 % vylouženého rmutu na vyčleněný zahušťovač. Po promytí a ochlazení technologickou vodou je s přídavkem flokulačního činidla rmut zahuštěn a dávkován do sorpce. [18]

✦ Sorpce

Sorpční linku tvoří osm sorpčních kolon šachovnicově uspořádaných jejichž obsah je promícháván vzduchem. Vyloužený uran se zahuštěným a vylouženým rmutem je veden ze zahušťovače na sorpční linku, kde je uran nasorbován na silně bazický ionex. Rmut přitéká do první sorpční kolony a odtéká z osmé kolony linky a s minimální koncentrací uranu je po průchodu sorpcí uložen na odkaliště KI. [19]

✦ Eluce

Na válcových sítích dochází k odmytí ulpělých částic rudniny z ionexu technologickou vodou z odkaliště. Ionex je poté regenerován elučním činidlem ve dvou linkách složených z předřadné a vlastní regenerační pulsační kolony, otápěné parou a míchané vzduchem. Vymytý ionex, který je v pulsační komoře eluován protiproudem elučního roztoku, přepadá přes hranu pulsační kolony do drenáže. Eluční roztok, obohacený uranem, odtéká přes propustné lože do spodní části kolony, odkud je odtahován do předřadné kolony k další operaci. Pro zlepšení sorpčních vlastností ionexu dochází k nápravné regeneraci ionexu kyselinou dusičnou. Zregenerovaný ionex je dávkován do sorpce, po oddělení roztoku kyseliny dusičné, která se vrací zpět do regenerační kolony. [20]

✦ Srážení diuranátu

Ohřátý eluát je po procesu usazování odváděn do rozkyselovacích a srážecích kolon. Po úpravě roztoku na pH méně než 3,5 koncentrovanou kyselinou sírovou je uran srážen amoniakem. Dávkování kyseliny a amoniaku je prováděno automaticky pneumatickými regulačními ventily. Obsah kolon je míchán vzduchem. [21]

✦ Zahušťování

Z poslední srážecí kolony je suspenze diuranátu vedena do zahušťovače koncentráту. Diuranát amonný je oddělen od roztoku, který je čerpán zpět na regeneraci ionexu. K urychlení sedimentace je dávkován do zahušťovače zředěný roztok flokulantu PAA. [21]

✦ Rafinace koncentráту

V rafinační koloně je zahuštěný chemický koncentrát rafinován NH_3 nebo HNO_3 a promyt vodou. Chemický koncentrát, který vyhovuje svými kvalitativními vlastnostmi, je po poslední promývice uložen v repulpační nádrži. Na základě laboratorního rozboru vzorku je rozhodnuto o usušení či případné další rafinaci. Pořadí a počet rafinací, promývek, konverzí a odběrů dalších vzorků určuje technolog. [21]

➤ Filtrace

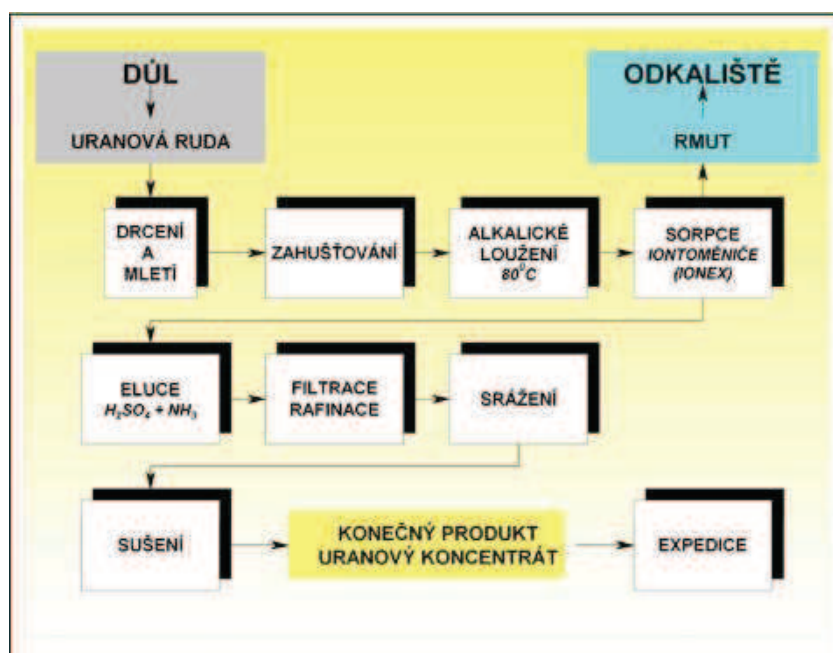
Zde se chemický koncentrát ze skladovacích (repulpačních) nádrží čerpá do okruhu, ze kterého se odebírá jeho část na sušení. Hrubší podíly rmutu (nečistoty, třísky, hrudky, apod.) se oddělují na vibračním síti a proteklý rmut je shromažďován v míchací nádrži, odkud je dávkovacím čerpadlem čerpán do atomizéru sušící komory. [21]

➤ Sušení

Sušení se provádí ve spalovací komoře sušárny, spaliny zemního plynu. Atmosférický vzduch přisávaný směšovací částí potrubí snižuje teplotu spalin na požadovanou teplotu a po smísení jsou spaliny nasávány do sušící komory. Je zde odlučovací systém, který se skládá ze dvou baterií po čtyřech odlučovacích cyklonech, proudového odlučovače, pěnové pračky, odtahových ventilátorů a lamelového odlučovače kapek na střeše objektu. Spaliny a vodní páry ze sušící komory jsou odsávány ventilátorem pomocí tohoto systému. Odloučený koncentrát z odlučovacích cyklonů se shromažďuje v zásobníku. [21]

➤ Skladování, expedice

Sušený chemický koncentrát uranu je balen do typově schválených obalů (kovové sudy o objemu 200 litrů). V těchto obalech je produkt skladován ve skladu a následně transportován. Všechny uvedené sklady jsou vybaveny systémem fyzické ochrany jaderného materiálu v nich skladovaného, způsob zajištění je stanoven v interní dokumentaci s.p. DIAMO. [21]



Obr. č. 11: Schéma výroby chemického koncentrátu na chemické úpravně (Zdroj: s.p. DIAMO)

3.5.4. Popis a úloha SZLAB

DIAMO, s.p., disponuje moderním vybavením pro řešení široké problematiky v oblasti ochrany životního prostředí. Podnik je držitelem certifikátu shody s normou ČSN EN ISO 9001:2001 pro sanační a likvidační činnosti a činnosti podléhající zákonu č. 18/1997 Sb. SZLAB je držitelem osvědčení o akreditaci dle ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. Budovu SZLAB, která je vyobrazena na obr. č. 12 tvoří tři podlaží.



Obr. č. 12: Fotografie budovy SZLAB (Zdroj: DIAMO s.p)

➤ První podlaží

V prvním podlaží budovy se nachází sklad chemikálií a místnost pro uložení vzorkovacích potřeb. [22]

➤ Druhé podlaží

V druhém podlaží se nachází kancelář vedoucího SZLAB, vedoucího úseku dozimetrie a operátorů PC, sociální zařízení a dále provozní laboratoř, místnost příjmu vzorků a laboratoř kontroly síranu sodného. [22]

Laboratoře jsou vybaveny digestořemi a klimatizací. Kontaminované odpady z laboratoří jsou odvedeny aktivní kanalizací do kalojemu. V provozní laboratoři se zpracovávají vzorky sloužící pro řízení provozu chemické úpravy. [22]

➤ Třetí podlaží

Ve třetím podlaží se nacházejí tyto laboratoře: laboratoř pro zkoušky vod, přípravná vzorků, fyzikální laboratoř, laboratoř pro stanovení radia, laboratoř pro stanovení uranu, laboratoř ICP-MS, AAS a GC. Tato laboratoř je spojena s místností pro přípravu vzorků pro GC. Vedle laboratoře ICP, AAS a GC je místnost pro uložení tlakových lahví s plyny. Kromě toho je do laboratoře ICP, AAS a GC pro přístroj ICP zaveden tlakový argon ze zásobníku postaveného v přístřešku pod okny laboratoře. [22]

3.5.5. Negativní dopady těžby uranové rudy

Těžba a zpracování rudy samozřejmě přináší, vedle spousty pozitiv, také negativní dopady na blízké okolí provozů. Sanace následků těžby a zpracování nejen uranové rudy, ale i veškerého rudného a částečně uhelného hornictví je v současné době hlavní činností státního podniku DIAMO. Proces útlumu těžby a úpravy uranových rud v ČR je velmi složitý a vyžaduje současné řešení řady závažných technických, technologických, ekonomických, ekologických a sociálních otázek. Program útlumu těžby a úpravy uranových rud je tvořen souborem vládních usnesení a konkretizován technickými projekty likvidace jednotlivých těžebních oblastí a lokalit. K zahlazování následků hornické činnosti ložiskové oblasti Rožná bylo vydáno souhlasné stanovisko k dokumentaci a posudku EIA „Sanace a rekultivace odkališť Dolní Rožínka“ po veřejném projednání, které se uskutečnilo v dubnu 1999. V oblasti Dolní Rožínky byla a stále je prováděna těžba klasickým způsobem, jejímž následkem jsou vydobyté podzemní prostory, odvaly hlušiny na povrchu, místní poklesy povrchu spojené s praskáním budov, vozovek či jiných staveb a povrchové objekty dolů. V rámci zahlazování následků těžby uranu jsou tedy prováděny demolice nevyužívaných objektů, opravy popraskaných budov, rekultivace odvalů a provádí se čerpání a čištění důlních vod. V okolí těžebně-úpravářenských provozů je prováděn pravidelný podrobný monitoring všech složek životního prostředí, jehož výsledky jsou publikovány formou hodnotících zpráv. Zprávy dokumentují rozsah ovlivnění životního prostředí těžební činností a zároveň hodnotí účinnost prováděných sanačních opatření. [13]

3.5.6. Čištění důlních vod

Důlními vodami jsou všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových prostorů bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží či podloží, nebo prostým vtékáním srážkové vody. [23]

Čištění důlních vod čerpaných ze zatopených dolů je dlouhodobý a tedy i nákladný proces. V průběhu těžby ložiska dochází k oxidaci minerálů vzdušným kyslíkem a tedy převedení potenciálních kontaminantů do oxidované formy, vodě rozpustné. Po uzavření a přirozeném zatopení dolu jsou tedy tyto zoxidované minerály louženy a koncentrace kontaminantů v důlní vodě řádově vzroste v porovnání se stavem v době exploatace. Koncentrace kontaminantů v zatopeném dole se s místem mění, dochází k tzv. zonální stratifikaci. Tuto skutečnost je nutné zohlednit při návrhu čerpacího místa a konečného řešení odvodnění dolu, aby nedocházelo k nekontrolovaným výronům kontaminované důlní vody a doba potřebná k čištění důlní vody byla co nejkratší. [13]

Výraznější popis technologického procesu čistění důlních vod je uveden v kapitole 3.6.1.1 ČDV Běstvína a kapitole 3.6.2.1 ČDV Licoměřice, kde je uvedena kompletní metodika úpravy důlní vody. Mechanismus ČDV v ostatních lokalitách se až na malé odchylky prakticky shodují s technologiemi v Licoměřicích a Běstvině.

3.5.7. Chemická těžba uranu

Při loužení *in situ* se uranová ruda netěží z jejího ložiska, ale loužící roztok (v Evropě většinou kyselina sírová) se vtlačí systémem vrtů do podzemního ložiska a z jiných vrtů se odčerpává roztok obsahující uran (hovorový pojem "loužení" při používání kyseliny sírové je přísně vzato nesprávný). Tato metoda je použitelná pouze pro ložiska, která se nacházejí ve vodopropustné hornině ve vodonosné vrstvě, která je obklopena ze všech stran nepropustnými vrstvami. Loužení *in situ* nabývá s propadem cen uranu na významu. V USA je loužení *in situ* dnes z ekonomických důvodů jediná ještě použitelná technologie pro získávání uranu. V ČR se loužení *in situ* praktikovalo ve velké míře ve Stráži pod Ralskem v severních Čechách, kde bylo do podzemí vtlačeno více než 4 miliony tun kyseliny sírové a dalších chemických látek. Významným problémem jsou následky této těžby, příkladem je ložisko ve Stráži pod Ralskem. [16]

✦ Uranový důl Stráž pod Ralskem

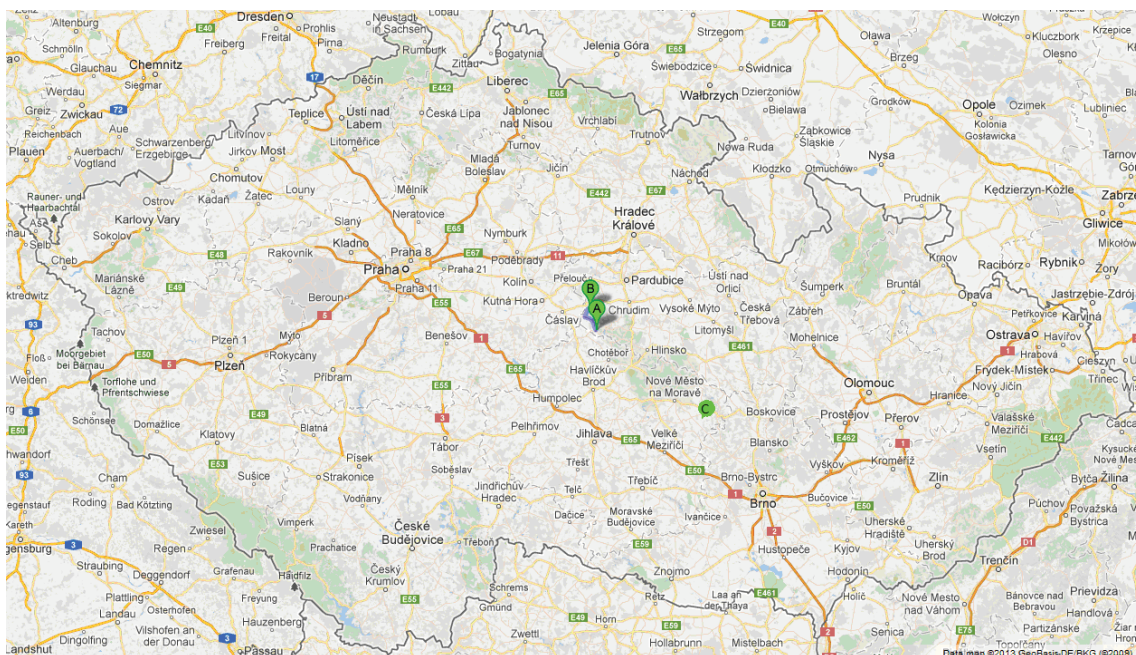
K objevení ložisek uranu v oblasti Stráž pod Ralskem došlo v 60. letech. Chemická těžba přešla definitivně z těžebního do sanačně-likvidačního režimu v roce 1996. [24]

Podzemní voda byla znečištěna kyselinou sírovou a dusičnou, jenž se používaly při chemické těžbě uranu. Kyselinový roztok byl vtlačován do hornin do hloubky přibližně 200 m pod povrchem. Následně byl roztok s rozpuštěným uranem čerpán na povrch, kde byl v chemických úpravách uran separován a přepracován do formy uranového koncentrátu. Roztok zbavený uranu byl po doplnění obsahu kyseliny sírové a dusičné opět používán k loužení, opět se vtlačoval do podzemí. V roce 1979 byl spuštěn provoz chemické úpravy ve Stráži pod Ralskem a provozována byla až do roku 1993, kdy přešla nejprve do konzervace a od roku 1995 pak do likvidace. Aby byl eliminován vliv chemické těžby na životní prostředí okolo plochy vyluhovacích polí, byly v okolí vrtů vybudovány systémy hydrobariér. Bariéry jsou tvořeny soustavou potrubí a vrtů, kterými se do podzemí vtlačovala relativně čistá voda. [24,25]

Po dobu těžby bylo spotřebováno značné množství chemikálií: $4,12 \cdot 10^6$ t kyseliny sírové, $3,13 \cdot 10^5$ t kyseliny dusičné, $1,12 \cdot 10^5$ t čpavku, $26 \cdot 10^3$ t kyseliny fluorovodíkové, používané k čištění vrtů. Současně instalované technologie dovolují čerpat až 50 000 t kyselých roztoků v podobě síranů za rok. V roce 2004 bylo čištěním kontaminovaných vod vyprodukováno 80 tun uranu, $7,2 \cdot 10^3$ tun kamence a $2,3 \cdot 10^5$ m³ matečných louhů. [25]

3.6. Popis ložisek

V této kapitole bude věnována pozornost lokalitám, které jsou předmětem diplomové práce, jenž jsou zobrazeny na obr. č. 13. Následuje popis fluorit-barytového ložiska v Běstvině na mapě vyobrazené bodem A a uranového dolu v Licoměřicích B. Na mapě je zobrazeno i středisko zkušebních laboratoří SZLAB v Dolní Rožince. SZLAB je součástí s.p. DIAMO, laboratoře ve kterých probíhala analýza jsou zobrazeny pod bodem C.



Obr. č. 13: Grafické vyobrazení oblastí; Běstvina (A), Litoměřice (B) a Dolní Rožinka (C) [26]

3.6.1. Barytové ložisko Běstvina

Fluorit-barytové ložisko Běstvina bylo objeveno koncem 60. let 20. století. Ložisko se nachází přibližně 20 km jihozápadně od Chrudimi, při západním okraji CHKO Železné hory. Důlní průzkum byl zahájen v roce 1971 ražbou štol, kterou prováděla průzkumná organizace Geoindustria Jihlava. V roce 1973 převzal ložisko k těžbě n.p. Rudné doly Příbram, závod Teplice v Čechách, který prováděl na ložisku těžební a následně i likvidační práce. Od 31.10.2001 se stal správcem ložiska DIAMO, státní podnik odštěpný závod SUL Příbram, od 1.4.2002 odštěpný závod GEAM Dolní Rožinka. Na ložisku byly vyčleněny z průmyslového hlediska tři využitelné typy žilné výplně: žíly s převládající fluoritovou nebo fluorit-křemennou výplní, žíly s výplní fluorit-barytovou a žíly s převládající barytovou výplní. [27]

Plán likvidace těžby fluoritu na provozu Běstvina byl vypracován na základě usnesení vlády ČR č. 468 ze dne 25. srpna 1993 „o nezbytnosti útlumu těžby surovin fluoritu v České republice“ v návaznosti na usnesení vlády ČR č. 356/1990 „o řešení rudného hornictví a realizaci útlumového programu pro odvětví rudného hornictví v České republice“. Veškerá těžební činnost na provozu Běstvina byla ukončena k 31. 3. 1994 příkazem ředitele s.p. RD Příbram č. 21/2/94 ze dne 17.3.1994. Na ukončení těžby bezprostředně navazovala likvidace podzemních prostorů a hlavních důlních děl. [27]

Na dole Běstvína byla používána pouze dobývací metoda „Sestupné plástování na zával s umělým stropem“, kterou bylo vydobyto celkem 163 247 t rudniny. Při dobývání byla používána běžná mechanizace, tj. vrtací kladiva na pneumatických podpěrách. Odtěžování bylo prováděno škrabákovými vrátky do sýpů. V průběhu činnosti důlního provozu byly důlní vody čerpány a částečně jímány pro využití při hornických pracích. Přebytek vod byl vypouštěn do veřejné vodoteče. [27]

Čerpání bylo ukončeno 1. července 1994. Tím došlo k přerušení výtoku důlních vod a započalo zatápění vydobytých prostor. Průměrné přítoky z let 1978 až 1989 byly $2,2 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Předpokládaná doba zatápění byla určena na 12 až 24 měsíců. V období srpna 1996 došlo k obnovení výtoku důlních vod ze štoly v množství $1,0$ až $2,0 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$. Částečnou rekonstrukcí odvodňovacího systému byly vody vyvedeny na hranu rekultivované haldy, odkud voda volně vytékala do vodoteče. [27]

Důlní vody jsou vlivem loužení produktů oxidace sulfidických minerálů v zatopených prostorech mírně až středně kyselé se zvýšeným obsahem především železa (cca $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$), manganu (cca $2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) a síranů (cca $700 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). U některých složek bylo dosaženo dlouhodobě stabilního stavu a jejich koncentrace se již dále významně nemění (Zn: $0,6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, Cu: $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, As: $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Produkty oxidace jsou důlní vody dotovány převážně z dobývek nad štolovým horizontem v důsledku prosakování srážkových vod. [27]

3.6.1.1. ČDV Běstvína

Důlní vody jsou společně s průsakovými vodami vedeny potrubím DN 200 od portálu štolového překopu do budovy ČDV, která je vyobrazena na obr. č. 14. Vody protékají přes indukční průtokoměr a nastavením uzavíracích armatur na potrubních propojích je možné jejich přivedení do dvou technologických linek ČDV nebo do akumulární nádrže. V případě přívalových dešťů je možné s využitím „odlehčovacího“ potrubního propoje vypouštět část důlních vod bez čištění přímo do výpustného objektu. Průtok důlní vody do linky A nebo B je nastavován zaměstnancem obsluhy ČDV na regulačních armaturách, podle indukčních průtokoměrů. Obě linky jsou vybaveny vlastními regulačními prvky a mohou být provozovány samostatně i v souběhu. [27]

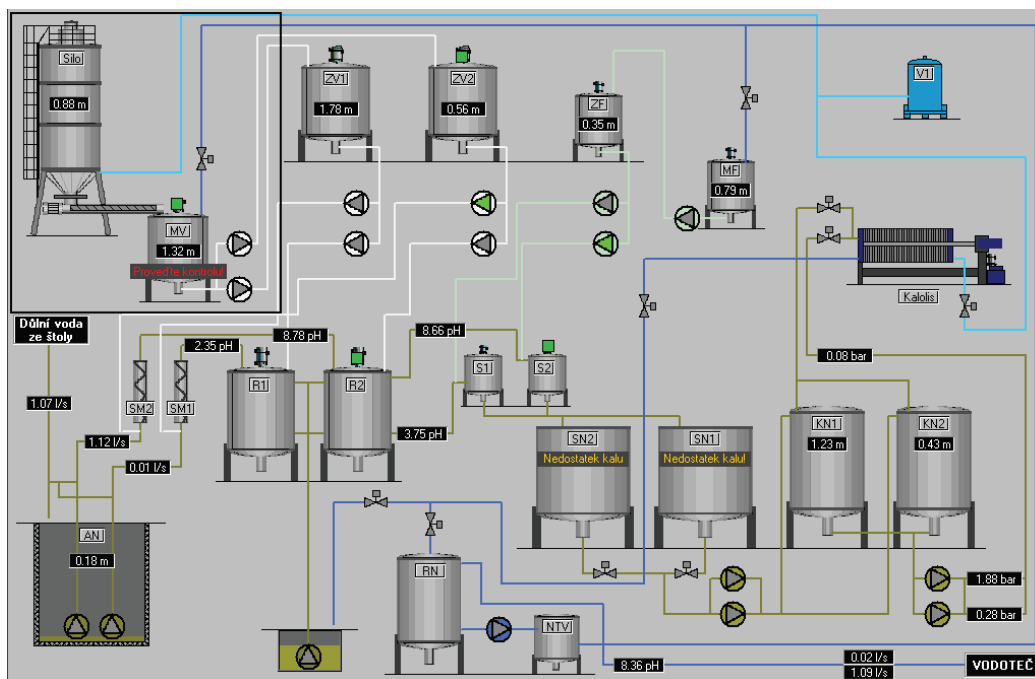
K čištění je důlní voda přiváděna do reaktoru přes tzv. směšovač, kde se k důlní vodě automaticky dávkuje cca 5% suspenze vápenného mléka ze zásobní nádrže, tak aby byla udržována nastavená hodnota pH. Takto předupravená důlní voda natéká ke dnu reaktoru. Na hladinu reaktoru jsou dále čerpány úkapové a oplachové vody z jímky úkapů. Tato směs vod je v případě potřeby automaticky doupřavena na nastavenou hodnotu pH, použitím vápenného mléka (5% vápna), které je dávkováno ze zásobní nádrže do nátokového potrubí reaktoru. Řádné promíchání všech komponent v reaktoru je zajištěno mechanickým míchadlem a jemnobublinnou aerací, která zajišťuje přívod kyslíku do reagující směsi. Přiváděný vzdušný kyslík podstatně urychluje probíhající reakci. Ta spočívá v oxidaci a vysrážení převážné části železa a manganu, obsažených v důlní vodě, ve formě hydroxidů a hydratovaných oxidů. [27]



Obr. č. 14: Fotografie ČDV Běstvína (zdroj: DIAMO s.p.)

Zreagované médium z reaktoru samospádem natéká do směšovací nádrže flokulantu, kde je k němu automaticky dávkován roztok flokulantu. Dávku flokulantu nastavuje obsluha ČDV ručně na rotametu na základě množství natékající důlní vody. Řádné promíchání zreagovaných vod s flokulantem ve směšovací nádrži je zajištěno mechanickým míchadlem. [27]

Takto upravená suspenze natéká samospádem do středu sedimentačních nádrží. V sedimentačních nádržích dochází k odsazování vzniklé sraženiny od čisté vody. Usazování sraženiny na dno nádrží urychluje přidavek roztoku flokulantu. Jeho působením dochází ke shlukování malých částeczek sraženiny do větších celků a k jejich rychlejší sedimentaci u dna. Vyčištěná voda přepadá přes hranu sedimentačních nádrží potrubím do retenční nádrže čisté vody a odtud potrubím přes indukční průtokoměr a kontrolní pH metr do šachtice a dále do objektu výpustného profilu do vodoteče, která cca po 200 m ústí do prameniště Běstvínského potoka (za obcí Běstvína se vlévá do toku řeky Doubravy). [27]



Obr. č. 15: Technologické schéma ČDV Běstvína (zdroj: DIAMO s.p.)

Popis k obr. č. 15: SILO: zásobník vápenného hydrátu; MV: míchací nádrž pro přípravu vápenného mléka; ZV1, ZV2: zásobní nádrže vápenného mléka; ZF: zásobní nádrž flokulantu; MF: míchací nádrž flokulantu; V1: zásobník tlakového vzduchu; SM1, SM2: směšovací zařízení k intenzivnímu promíchání vápenné suspenze s důlní vodou; R1, R2: oxidačně-neutralizační reaktory; S1, S2: směšovací nádrže flokulantu s upravenou důlní vodou; SN1, SN2: sedimentační nádrže; RN: retenční nádrž; NTV: nádrž tlakové vody; KN1, KN2: kalové nádrže

Kaly jsou čerpány do kalové nádrže a následně jsou tlakovým čerpadlem čerpány do kalolisu, ve kterém dochází k jejich konečnému odvodnění na sušinu cca 35%. Filtrát odtéká během procesu odvodňování samospádem přes kontrolní sondu do retenční nádrže. V případě zhoršení jeho kvality, je dán pokyn kontrolní sondou řídicímu systému ke změně nastavení automatických uzavíracích armatur a filtrát je vypouštěn do jímky. Odvodněný kal po ukončení procesu odvodňování a otevření kalolisu vypadává do přistaveného kontejneru a je odvážen na deponii sanačního materiálu o. z. GEAM Dolní Rožinka a ukládán jako produkt hornické činnosti ve vyhrazeném prostoru odkaliště KI. [27]



Obr. č. 16: Fotografie kalolisu v ČDV Běstvína (Autor: J. Bílek)

3.6.2. Uranové ložisko Licoměřice

Ložisko Licoměřice bylo nalezeno radiometrickým průzkumem v roce 1961. Důlní průzkum byl zahájen v roce 1963. Od 1. 6. 1968 bylo zahájeno dobývání a průzkum provádějícím závodem UP - IV Nové Město na Moravě. Dobývalo se převážně výstupkovou dobývací metodou od povrchu do 4. patra. Těžiště dobývání bylo mezi 1. a 2. patrem (60 % objemů výlomu) a kolem 20 % objemů mezi 1. patrem a povrchem. [52]

Ložisko Licoměřice je hodnoceno zásobami uranových rud jako malé ložisko, lehce dobytelné i upravitelné. Od roku 1982 bylo dobývání zastaveno. V období 1977 až 1985 probíhalo na povrchových výchozech dobývek i v podzemí řízené vyluhování pomocí zkrápění surovou důlní vodou rozvedenou vodovody po povrchu i v podzemí. Kyselá důlní voda ($\text{pH} = 3$ až 4 , s volnou kyselinou sírovou) za podpory aerobních bakterií *Thiobacillus ferrooxidans* oxidovala ložiskové horniny, uvolňovala uran z nebilančních rud, ze základek, nevydobytých odžilků, pilířů apod. do vodných roztoků. Byly vyluhovány i odvaly nebilančních rud (obsah pod $0,03\%$ U). Biologickým loužením bylo získáno 10% z celkového vytěženého uranu. Celkový výlom ložiska Licoměřice činil $247\,600\text{ m}^3$. [28]



Obr. č. 17: ČDV Licoměřice (Autor: J. Bílek)

Od roku 1986 byla zahájena likvidace ložiska, s výjimkou jámy č. 56, která slouží k čerpání důlních vod, byla důlní díla vyplněna a ústí důlních děl na povrchu zasypána haldovinou. Rozhodnutím ředitele s.p. DIAMO Stráž pod Ralskem ze dne 23. 12. 1993 č. 37/1993 bylo ke dni 1. 1. 1994 předáno do správy o.z. GEAM Dolní Rožínka nakládání s vodami likvidovaného ložiska Licoměřice. [28]

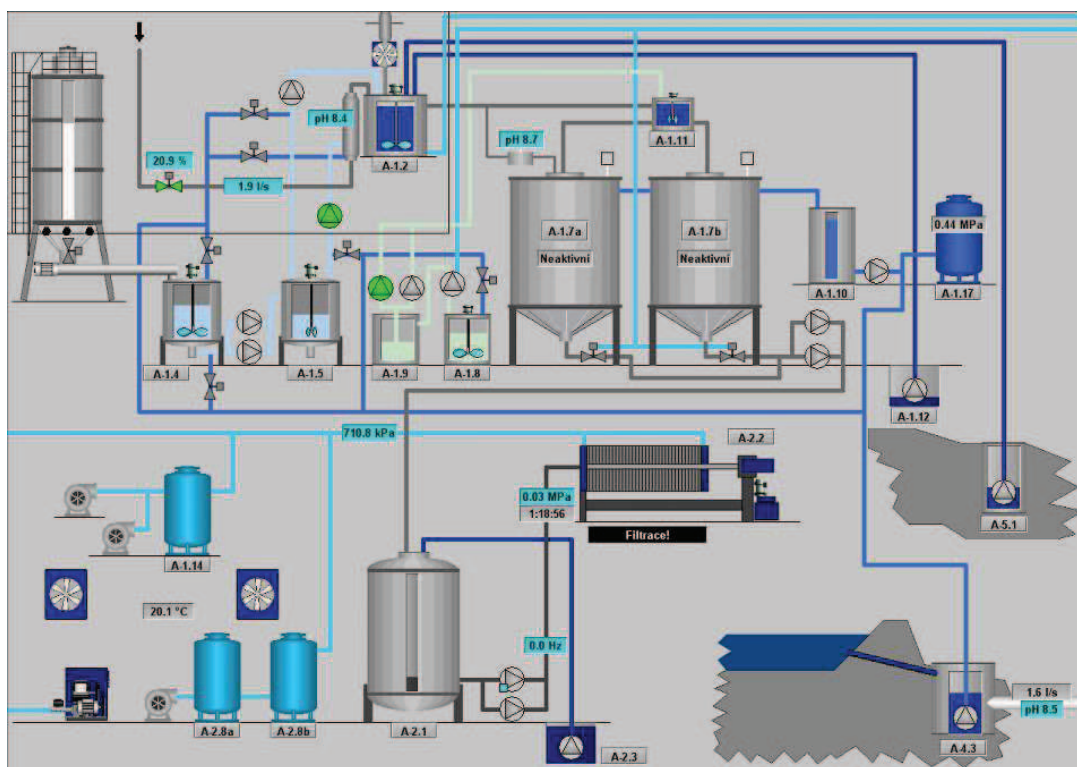
3.6.2.1. ČDV Licoměřice

Od roku 1981 (s přestávkami při zatápění ložiska, či při zkušebním provozu tzv. „nové“ čistírny důlních vod) byla využívána do prosince roku 1999 byla využívána k čištění důlních vod čistírna důlních vod, situovaná na odvale jámy č. 56 (v dalším textu označovaná jako „stará“ ČDV). Od ledna roku 2000 byl na základě kolaudace ze dne 14. 12. 1999 zahájen zkušební provoz čistírny důlních vod („nová“ ČDV) situované cca 500 m JZ od jámy č. 56 v prostoru sedimentačních nádrží. [28]

Důlní vody ze zatopeného ložiska Licoměřice jsou čerpány na příslušnou ČDV ponorným čerpadlem z jámy č. 56. Hladina zatopených důlních prostor je udržována v nadmořské výšce 348 až 362 m n.m., tj. v hloubce 47 až 33 metrů od uzavíracího ohlubňového povalu, zbudovaného na ohlubni jámy č. 56. [28]

Princip čištění důlních vod spočívá v neutralizaci, resp. alkalizaci kyselých vod vápenným mlékem na hodnoty pH 9 až 10. Aerací vzdušným kyslíkem dochází k oxidaci, při které dojde k vysrážení rozpuštěného Fe a Mn ve formě hydroxidů. Sírany tvoří sráž CaSO_4 . Vznikající sraženina rovněž váže uran, radium a další kovy. Sráž byla při provozu „staré“ DS odsedimentována v zemních sedimentačních nádržích (dvakrát objem 2 500 m³,

jedenkrát objem 3 200 m³). Při provozu „nové“ DS slouží k sedimentaci kalu dvě usazovací nádrže v budově ČDV, každá o objemu 43,5 m³. Do technologie je začleněno dávkování flokulačního činidla (Praestol 2510), které urychluje sedimentaci sraženiny. Vzniklé kaly jsou po odvodnění na kalolisu (začleněn do technologie „nové“ ČDV) odváženy a jako „produkty hornické činnosti“ jsou ukládány od odkaliště K 1 závodu Chemická úprava o. z. GEAM Dolní Rožinka. Vyčištěná voda je vypouštěna do veřejné vodoteče Kurvice (pravostranný přítok řeky Doubravy) na základě rozhodnutí SÚJB Praha a OŽP KÚ Pardubice. [28]



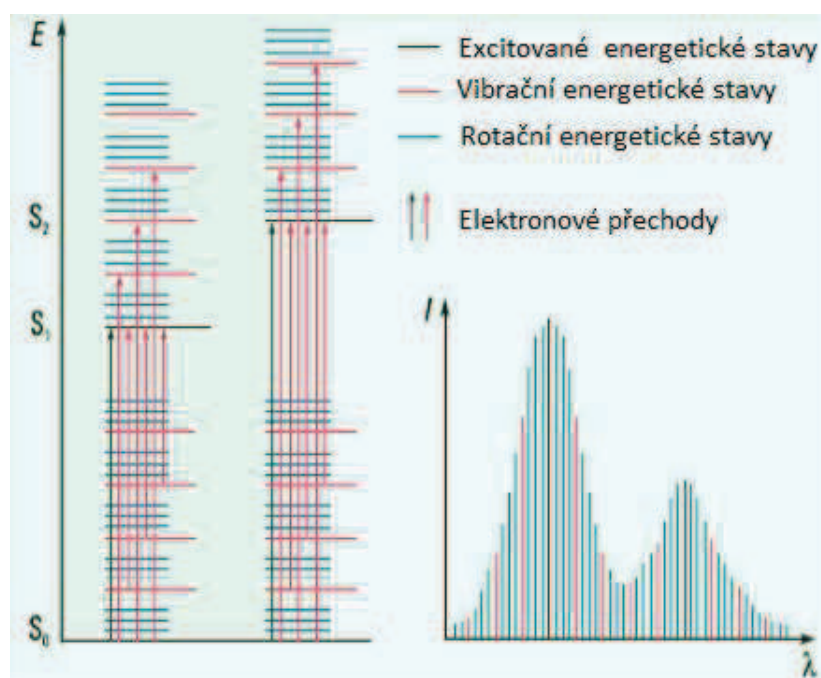
Obr. č. 18: Technologické schéma ČDV Licoměřice (zdroj: DIAMO s.p.)

Popis k obr. č. 18: A.1.2: oxidačně-neutralizační reaktor A.1.4: míchací nádrž pro přípravu vápenného mléka; A.1.5: zásobní nádrž vápenného mléka; A.1.8: míchací nádrž flokulantu; A.1.9: zásobní nádrž flokulantu; A.1.11: směšovací nádrž flokulantu s upravenou důlní vodou; A.1.7a, A.1.7b: sedimentační nádrže; A.1.10: retenční nádrž; A.1.17: nádrž tlakové vody; A.2.1: kalová nádrž; A.1.14, A.2.8a, A.2.8b: zásobníky tlakového vzduchu

3.7. Popis použitých analytických metod

3.7.1. Molekulová absorpční spektrometrie

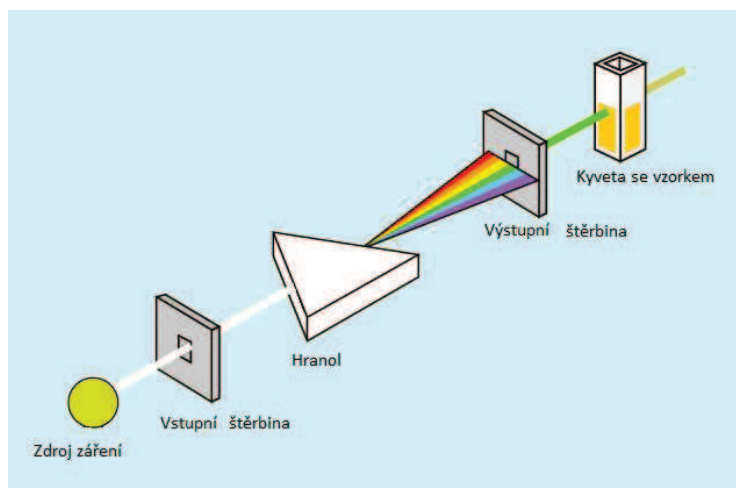
Molekulová absorpční spektrometrie je založena na principu měření absorpce elektromagnetického záření molekulami v oblasti vlnových délek 200 až 800 nm. Absorpce záření má za následek excitaci elektronů do různých excitovaných, vibračních a rotačních podhladin molekuly, tyto přechody jsou vyobrazeny na obr. č. 19. Z důvodu velkého počtu možných blízkých přechodů elektronů je absorpční spektrum ve formě pásu. Proměření elektronových spekter tedy umožňuje identifikaci určitých anorganických i organických látek. Většího významu tato metoda nabývá při kvantitativní analýze. [29]



Obr. č. 19: Grafické zobrazení elektronových přechodů a tvorba pásového spektra [31]

3.7.1.1. Instrumentace spektrofotometru

Elektromagnetické záření z oblasti viditelného světla (400 až 800 nm) se označuje VIS a slouží pro spektrofotometrickou analýzu barevných roztoků. Jako zdroj VIS světla lze využít wolframové žárovky, která má slabou intenzitu v UV oblasti, nebo žárovky xenonové, která vykazuje výbornou intenzitu v UV i VIS oblasti. Oblast ultrafialového záření UV se nalézá mezi 190 a 400 nm, pomocí UV lze analyzovat i roztoky bezbarvé, zdrojem světla bývá nejčastěji deuteriová výbojka. Každá látka absorbuje záření určité vlnové délky (obsahuje tzv. chromofory schopné toto záření pohltit). Záření určité vlnové délky se označuje jako monochromatické. Získá se rozkladem polychromatického záření (u VIS jde o rozklad bílého světla emitovaného žárovkou) pomocí optické mřížky nebo hranolu. Vhodným nastavením štěrbinu za monochromátorem vstupuje do kyvety jen záření určité vlnové délky, ostatní vlnové délky se odrážejí pod jiným úhlem. Podle oblasti elektromagnetického záření se volí použití kyvet, skleněné pro VIS a křemenné pro UV oblast, pro speciální analýzy se používají i plastové kyvety. [30]



Obr. č. 20: Základní schéma UV/VIS spektrometru (Autor: J. Bílek)

3.7.1.2. Kvantitativní analýza

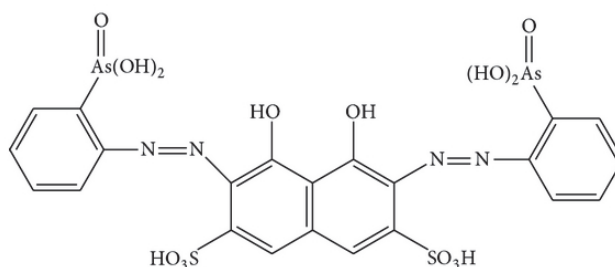
Kvantitativní analýza je založena na Lambert-Beerově zákoně, podle kterého je hodnota absorbance A při vlnové délce λ přímo úměrná látkové koncentraci c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). V případě jediné absorbující látky platí:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b \cdot c = k \cdot c$$

Konstantou úměrnosti je součin tloušťky vrstvy b (cm) a molárního absorpčního koeficientu při dané vlnové délce ε_{λ} ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Z uvedeného vztahu dále vyplývá, že součin $\varepsilon_{\lambda} \cdot b$ je pro měření stejného analytu při stejné vlnové délce a ve stejné kyvetě konstantní a může být nahrazen konstantou k . Lambert-Beerův zákon platí pro monochromatické elektromagnetické záření a obor nízkých koncentrací, řádově menších než $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro kvantitativní analýzu je nutné vybrat takovou vlnovou délku, při níž stanovovaná látka silně absorbuje (nejlépe maximum absorpčního spektra) a případné interferující látky mají absorpci minimální. [31]

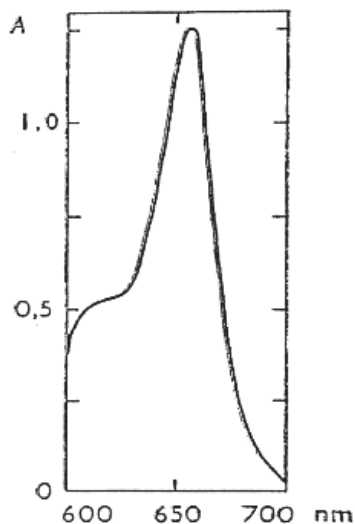
3.7.1.3. Stanovení uranu s činidlem arsenazo III

Obecně je reakce arsenazo III s kovy velmi citlivá, s uranovými ionty reaguje za vzniku modrozeleně zbarvených komplexů.



Obr. č. 21: Schéma vybarvovacího činidla Arsenazo III [46]

Reakce arzenazu III s uranylovými ionty má maximum absorpce při 656 nm. Na obr. č. 22 je znázorněna extinkční křivka uranu U s arsenazem III. Reakce probíhá v silně kyselém prostředí. Stanovení U neruší mnoho prvků, ruší jej pouze Th^{+4} , Zr^{+4} , Hf^{+4} , a Pu^{+4} . K maskování se často využívá kombinace chelatonu 3 s fluoroboritany. Th^{+4} , Zr^{+4} lze maskovat i kyselinou šťavelovou. [33,34]



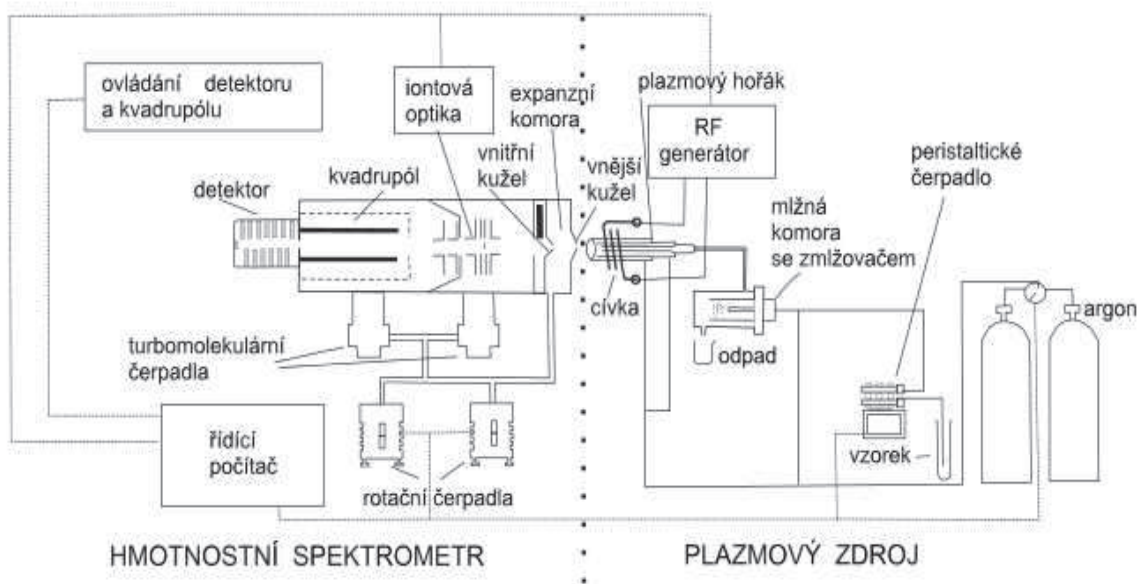
Obr. č. 22: Absorpční křivka uranu s Arsenazem III [33]

3.7.2. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je aktuálně považována za jednu z nejdůležitějších analytických technik pro prvkovou analýzu. Hlavními výhodami této metody je krátký čas stanovení, vysoká citlivost a selektivita. ICP-MS se běžně využívá téměř pro všechny prvky. Před vlastním stanovením není často zapotřebí žádné předúpravy kapalných vzorků, pevné vzorky se před analýzou rozpouštějí nebo rozkládají. Další možností pro analýzu pevných vzorků je laserová ablace. Snad jedinou nevýhodou ICP-MS je pořizovací cena. [35]

3.7.2.1. Obecné uspořádání hmotnostního spektrometru

Běžný hmotnostní spektrometr obsahuje součásti uvedené na obr. č. 23. Nejprve je nutné transportovat vzorek do iontového zdroje. Po ionizaci následuje separace iontů v analyzátoru. Ionty určitého poměru m/z se určují v detektoru a poslední součástí je počítač s vyhodnocovacím programem. [35]



Obr. č. 23: Základní uspořádání hmotnostního spektrometru [36]

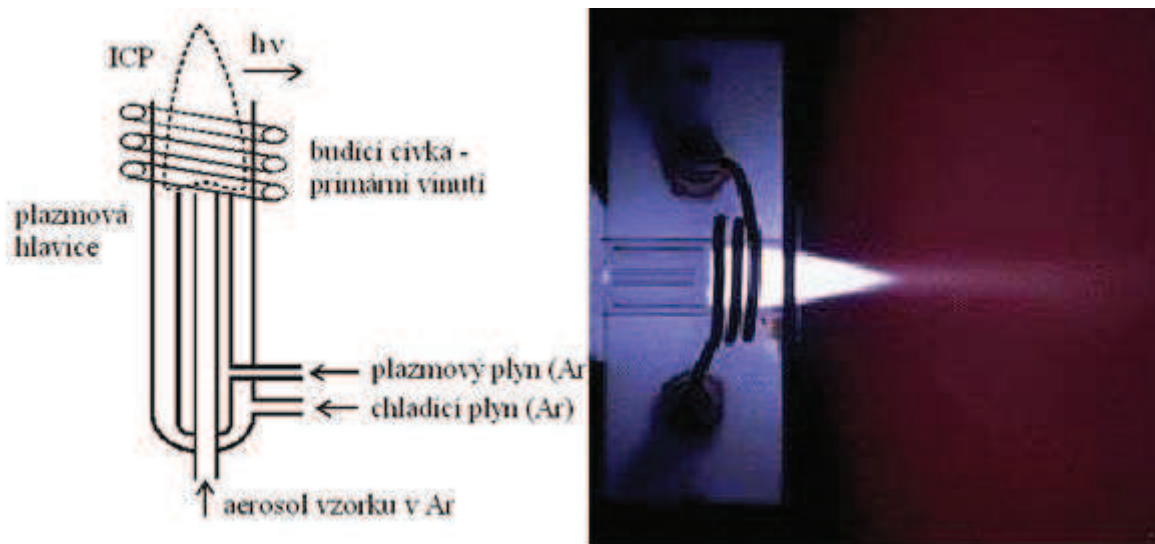
3.7.2.2. Transport vzorku do plazmatu

Většinou se ICP-MS využívá k analýze roztoků. Vzorek je pomocí peristaltické pumpy dopraven do zamlžovače, ve kterém vzniká aerosol, který tvoří jemně dispergovanou mlhu s kapičkami vzorku. Aerosol je unášen nosným plynem do plazmového hořáku. Peristaltická pumpa bývá zpravidla dvou nebo tříkanálová. Druhý a třetí kanál je využíván k on-line ředění příliš koncentrovaných vzorků, nebo k použití interního standardu. [11]

3.7.2.3. Ionizace v plazmatu

Dlouhodobým výzkumem bylo nalezeno plazma s parametry, které produkci iontů zabezpečuje v požadované míře. Základním parametrem vstupu vzorku do plazmatu je průtok nosného plynu. Obvykle se pohybuje okolo $20 \text{ l Ar} \cdot \text{min}^{-1}$. Pro takový průtok plynu je pak jako ideální prostředí definováno vysokofrekvenční (obvykle v rozmezí 25 až 50 MHz) plazma s dodávaným výkonem 0,8 až 1,8 kW. Technicky je tento výkon předáván protékajícímu proudu argonu pomocí cívky o 3 až 4 závitů, která je umístěna na vyústění hořáku. Působením vysoké teploty v plazmatu dochází k atomizaci a následně k ionizaci uvolněných atomů, které jsou vtahovány vysokým vakuem do hmotnostního spektrometru. [38]

Využití hmotnostní spektrometrie bylo dlouho omezené kvůli technickým problémům s vytvořením stabilního vakua. Vysoké vakuum o tlaku 10^{-4} až 10^{-8} Pa brání vzájemným kolizím částic v plynné fázi a slouží jako hnací mechanismus svazku iontů do prostoru iontové optiky a analyzátoru. Vakuum je tvořeno ve vakuové sekci. Jedná se zpravidla o dvoustupňový systém vývěv, tvořený v prvním stupni rotační vývěvou, a ve druhém turbomolekulárním čerpadlem. [35,39]



Obr. č. 24: Schéma a fotografie plazmového hořáku. [40]

3.7.2.4. Separace iontů

Separace iontů v hmotnostní spektrometrii probíhá v závislosti na jejich poměru hmotnosti a náboje (m/z). Na detektor prochází pouze ionty s daným poměrem m/z , který odpovídá nadefinovaným podmínkám analyzátoru a iontové optiky. [41]

Iontová optika se skládá z extrakčních čoček nesoucích elektrostatické napětí, které fokusuje ionty při průchodu evakuovaným prostorem do úzkého paprsku při vstupu do analyzátoru. [37,31]

Při použití klasické konstrukce hmotnostního spektrometru vznikající ionty přicházejí do akcelerační komory, zde jsou urychleny napětím 3 až 10 kV. Takto urychlené ionty vstupují do magnetického pole, jehož silové účinky způsobí pohyb iontů po kruhové dráze. Detektor je umístěn tak, aby na něho dopadaly pouze ty ionty, které mají určitý poloměr průletu v magnetickém poli. Nastavením magnetického pole se mění i poloměr průletu iontů, tzn. na detektor dopadnou ionty s jiným poměrem m/z . Klasické uspořádání se už téměř nevyužívá. V moderních analytických laboratořích se využívají průletové a kvadrupólové analyzátory. [35,37]

Při stanovení uranu v diplomové práci, byl jako analyzátor použit kvadrupól. Kvadrupól obsahuje čtyři rovnoběžné tyčové elektrody. Na každou tyč je přiváděna stejnosměrná složka napětí (stovky voltů) a také radiofrekvenční pole. Nastavení těchto hodnot předurčuje trajektorii drah iontů. Při určitém nastavení, mají stabilní trajektorii vedoucí k detektoru pouze ty ionty, které mají určitou hodnotu poměru m/z . [37]

3.7.2.5. Detekce iontů

Pro detekci iontů v ICP-MS se nejčastěji využívá vícekanálový elektronásobič. Jeho funkce spočívá v mnohonásobném zesílení elektrického signálu, vzniklém dopadem měřeného iontu na měrnou plochu, na které je vložen elektrický potenciál o velikosti přibližně -3 kV. Po dopadu iontu dojde k vypuzení několika elektronů, tyto elektrony dopadají na místo s méně negativním potenciálem a vyřáží jiné elektrony, takto se proces několikrát opakuje až dojde k zesílení elektrického proudu 10^4 až 10^8 krát. Vzniklý elektrický proud je snadno měřitelný. [35]

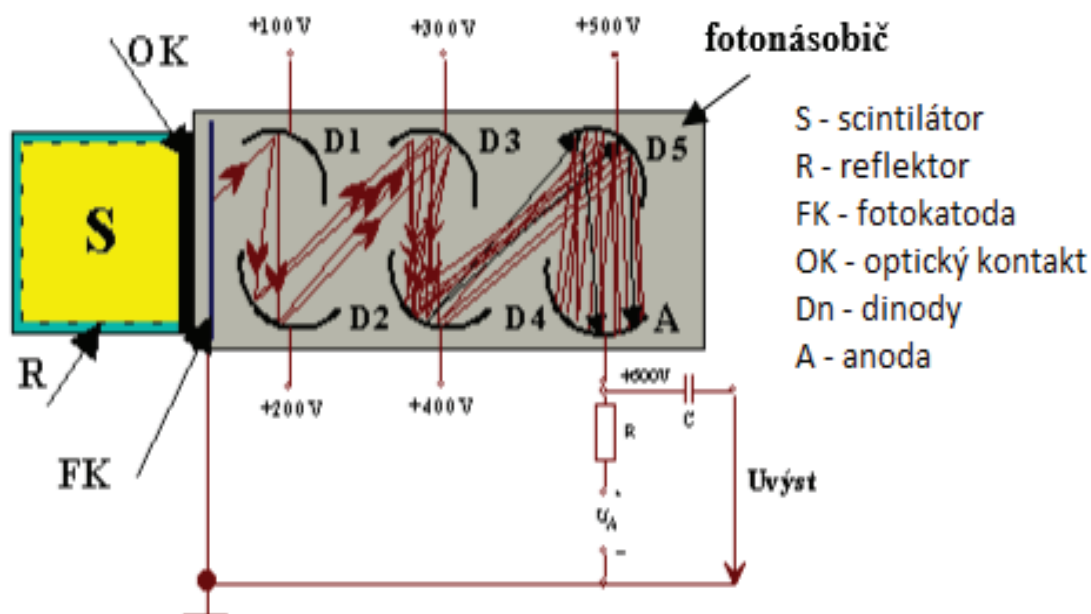
3.7.3. Radiochemická scintilační metoda

Ionizující záření je lidským okem neviditelné, takže pro zjištění jeho existence je nutné jej detekovat pomocí příslušných fyzikálních metod a vhodné přístrojové techniky. Kromě "zviditelnění" umožňuje detekce zkoumat vlastnosti tohoto záření a využívat jej v řadě vědecko-technických, průmyslových a medicínských aplikací. [42]

3.7.3.1. Scintilační detektory

Scintilační detektory patří mezi nejpoužívanější detektory ionizujícího záření. Převádějí absorbovanou energii ionizujícího záření na energii fotonů náležejících zpravidla do viditelné krátkovlnné nebo blízké ultrafialové oblasti spektra. Jejich výhoda spočívá vedle dobrých spektrometrických vlastností také v tom, že detekční médium, scintilátor, může mít značné rozměry a téměř libovolný tvar. Přitom hmotnost scintilačních látek je dostatečně velká, takže lze dosáhnout poměrně velké detekční účinnosti. Scintilační detektor dává rovněž výstupní signál, jehož další zpracování obvykle nevyžaduje použití velmi citlivých zesilovačů. [43]

Základní uspořádání scintilačního detekčního systému je patrné na obr. č. 25. Vlastní čidlo detektoru představuje scintilátor, v němž dopadající záření způsobuje ionizaci a excitaci jeho atomů a molekul. Jejich návrat do základního stavu je doprovázen emisí světelného záření, jehož intenzita odpovídá energii, kterou předalo ionizující záření scintilátoru. Aby se mohly světelné fotony maximálně využít, obklopuje se scintilátor reflektorem. Sebrané fotony po průchodu optickým kontaktem dopadají na fotokatodu fotonásobiče. Nejlepší přenos světelné energie nastává tehdy, je-li prostor mezi scintilátorem a fotonásobičem vyplněn prostředím s velkou světelnou vodivostí. Dobré optické vazby se nejčastěji dosáhne minerálními nebo silikonovými oleji, které na rozhraní krystalu a vstupního skleněného okna fotonásobiče vytvoří velmi tenkou transparentní vrstvu. [43]



Obr. č. 25: Schéma scintilačního detektoru [43]

Mechanismus činnosti fotonásobiče je následující: Fotony po dopadu na fotokatodu uvolňují fotoelektrony, které se po fokusaci a urychlení elektrickým polem dostávají na první dynodu. Povrch dynod je pokryt materiálem s velkým součinitelem sekundární emise. Vlivem toho se počet elektronů opouštějících každou následující dynodu neustále zvětšuje. Výstupní signál se obvykle odebírá z anody a fotonásobiče. V detekční sondě (obsahující scintilátor a fotonásobič) je ve většině případů umístěn rovněž před zesilovač, jehož funkce spočívá zejména v přizpůsobení výstupního obvodu detektoru ke vstupu kabelů, kterým se signál vede na vstup vlastního vyhodnocovacího přístroje. Fotonásobičem se tedy světelné impulsy převádějí na elektrický signál a jeho vyhodnocením lze získat informace o důležitých partnerech měřeného záření. [43]

3.7.3.2. *Využití scintilační metody k monitoringu životního prostředí*

Nejčastěji se scintilační metoda používá v souvislosti stanovení aktivity způsobené radionuklidy ^{226}Ra popř. ^{222}Rn . Pro stanovení ^{226}Ra v jednotlivých složkách životního prostředí, byla popsána celá řada přímých i nepřímých radioanalytických metod, které využívají detekce záření α emitovaného ^{226}Ra a jeho rozpadovými produkty (^{222}Rn , ^{218}Po , ^{214}Po), detekce záření β^- rozpadových produktů ^{226}Ra (^{214}Bi , ^{214}Pb) nebo detekce záření γ emitovaného při přeměně ^{226}Ra a jeho rozpadových produktů (^{214}Bi , ^{214}Pb). [44]

Metody využívající měření záření β^- jsou používány poměrně zřídka, a to prakticky výlučně při kombinovaném měření záření α a β^- pomocí kapalných scintilátorů. Citlivost těchto metod je pro měření přírodních koncentrací ^{226}Ra poměrně nízká. Metody využívající detekce záření γ se používají zejména při nedestruktivní analýze pevných objemových vzorků. Nejcitlivější a nejpoužívanější metody využívají detekce záření α . Lze je rozdělit na metody přímé, v nichž se měří jen ^{226}Ra nebo ^{226}Ra v rovnováze s rozpadovými produkty a nepřímé, v nichž se měří záření α produktů rozpadu ^{226}Ra . Obecnou nevýhodou těchto metod je nutnost separovat, případně i koncentrovat ^{226}Ra . U přímých (nespektrometrických) metod je další nevýhodou interference ostatních izotopů radia. Korekce na izotopické složení je totiž v případě radia složitá, protože na rozdíl od stabilních elementů není zastoupení izotopů radia v přirozené směsi konstantní, ale závisí na poměru koncentrací uranu a zdroji radia, na stáří analyzovaného vzorku (době, která uplynula od uvolnění radia ze zdroje do okamžiku měření), případně na rychlosti uvolňování jednotlivých izotopů radia z jejich zdrojů. [44]

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Odběr vzorků

Vzorky kalů z ČDV Licoměřice a Běstvína byly odebrány jako bodové s četností jednou za měsíc. Vzorky vod byly odebírány jako směsný měsíční vzorek s četností podílu jedenkrát za tři dny. Odběry probíhaly od června 2012 do prosince 2012. V následujících kapitolách je uveden postup odběrů.

4.1.1. Postup odběru vody pro analýzu

Důlní vody byly odebírány na vstupu do ČDV v souladu s ČSN EN ISO 5667-10. Reprezentativní vzorek důlních vod byl odebírán, jako časově závislý směsný vzorek. Do vzorkovací nádoby o objemu 10 litrů z materiálu PE (polyethylen), ve které bylo 100 ml konc. HNO_3 , byl odebírán vzorek důlní vody o objemu 1 litr, na vstupu do ČDV. Odběr dílčích vzorků realizoval kontrolní pracovník ČDV desetkrát měsíčně v 9:00. Z takto připraveného směsného vzorku, byl po promíchání odebrán podíl 2 litry do vzorkovací nádoby PE, která se transportovala do SZLAB v Dolní Rožince. Zde byl vzorek uchován v chladničce o teplotě přibližně 5 °C. Po konzultaci s odborníky z s.p. DIAMO byla analýza uranu (ICP-MS) provedena, až po shromáždění všech vzorků. Analýza radia a uranu (UV-VIS) probíhala každý měsíc. [45]

4.1.2. Postup odběru kalů pro analýzu

Kaly z ČDV byly odebírány v souladu s ČSN EN ISO 5667-13. Při získávání reprezentativního vzorku odvodněného kalu byla nahromaděná hmota příliš velká pro laboratorní manipulaci, což potvrzuje obr. č. 26. Vzorek byl z přibližně 8 míst v kontejneru odebrán na připravený plechový podnos 1 m², na němž byla provedena kvartace. Vzorek kalu na plechovém podnose byl nejprve částečně rozdrcen lopatou a poté se převracel do kuželovitého tvaru, tvorba kuželu probíhala třikrát. Kuželovitá kupa se formovala ukládáním materiálu nabíraného lopatou vždy na vrchol kužele, takže podíly, které spadaly po stranách, byly co možná nejrovnoměrněji rozdělovány, přičemž střed kužele zůstává na místě. [46]

Po trojím promíchání vzorku, následovala kvartace na stejném plechovém podnose. Kupa se rozdělila na čtvrtiny, které byly přibližně stejné tloušťky a průměru. Dvě protilehlé čtvrtiny se vrátily zpět do kontejneru a zbylé dvě se smísily a byla s nově vzniklou kupou provedena znova kvartace, tento postup byl opakován do dosáhnutí přibližné hmotnosti 1 kg zbylého kvartačního podílu. [46]

Zbylý kvartační podíl byl následně převeden do vzorkovací lahve z materiálu PE (polyethylen). Vzorky byly uchovávány na přípravně v SZLAB v chladničce při teplotě přibližně 5 °C. Po konzultaci s odborníky ze s.p. DIAMO se rozhodlo, že analýza uranu (ICP-MS) byla provedena až po shromáždění všech vzorků. Analýza radia a uranu (UV/VIS) probíhala každý měsíc.



Obr. č. 26: Kal v ČDV Licoměřice (Autor: J. Bílek)

4.2. Úprava kalů

Úprava kalů z ČDV pro analýzu se skládala ze dvou částí. Nejprve se kal vysušil do konstantní hmotnosti pro snazší následnou homogenizaci a také pro stanovení sušiny. Následně byl proveden rozklad kalu. Takto upravený kal byl použit pro analýzu uranu i radia.

4.2.1. Sušení kalů

V přípravně sloužící pro úpravu pevných vzorků byl odebraný kal upraven dle SOP č. 42 Příprava bilančních vzorků. Vzorek byl vysypán na plechový podnos, na kterém byla provedena kvartace obdobným způsobem jako při odběru v kapitole 4.1.2. Takto připravený vzorek o hmotnosti přibližně 100 g byl následně sušen do konstantní hmotnosti v plechovém hrnci (obr. č. 27). Konstantní hmotnost se ověřovala na vahách s přesností na jedno desetinné místo a vypočítala se sušina v %, hodnoty navážek a sušin jsou uvedeny v tab.č.1. [47]



Obr. č. 27: Fotografie kalu před (vlevo) a po sušení (Autor: J. Bílek)

Tab. č.1: Navážky před m_{pred} a po sušení m_{po} a vypočtené hodnoty sušiny

Označení vzorku		m_{pred} [g]	m_{po} [g]	sušina %
Licoměrice	Červen	100,1	32,4	32,37
	Červenec	100,8	32,6	32,34
	Srpen	101,7	33,1	32,55
	Září	100,3	31,9	31,80
	Říjen	99,7	31,9	32,00
	Listopad	101,5	32,7	32,22
	Prosinec	101,3	32,4	31,98
Běstvina	Červen	100,2	22,9	22,85
	Červenec	100,7	21,8	21,65
	Srpen	100,9	22,7	22,50
	Září	100,6	22,3	22,17
	Říjen	100,4	21,9	21,81
	Listopad	99,4	21,4	21,53
	Prosinec	100,7	22	21,85

Jakmile bylo dosaženo konstantní hmotnosti, vzorek byl převeden do pouzdra vibračního mlýnu, které je zobrazeno na obr. č. 28 vpravo. Pouzdro se následně upnulo do konstrukce vibračního mlýnu obr. č. 28 vlevo. Mletí probíhalo po dobu pěti minut, tento způsob úpravy vzorku představuje téměř dokonalou homogenizaci. Následně se odňalo víko pouzdra a kal byl převeden do malých vzorkovnic, v nichž byl přenesen do laboratoře k rozkladu kyselinou chlorovodíkovou. [47]



Obr. č. 28: Vibrační mlýn použitý pro rozmělnění kalů (Autor: J. Bílek)

4.2.2. Rozklad kalů

Kaly byly rozkládány podle standardního operačního postupu poskytnutého SZLAB Dolní Rožinka, SOP č. 35 Rozklad pevných vzorků kyselinami. [48]

4.2.2.1. Použité chemikálie pro analýzu

- a) Demineralizovaná voda
Voda, vyčištěná demineralizací o vodivosti maximálně $0,2 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.
- b) Kyselina chlorovodíková
Kyselina chlorovodíková p. a., zředěná 1:1
- c) Kyselina chlorovodíková konc.
HCl konc. p. a.
- d) Kyselina dusičná
 HNO_3 konc. p. a.
- e) Peroxid vodíku
Peroxid vodíku 30% p. a.

4.2.2.2. Postup rozkladu

- bylo naváženo přesně 1 g vzorku, navážka se převedla do vysoké kádinky 250 ml
- poté se do kádinky přidalo 50 ml HCl 1:1 (b) a 2 ml H_2O_2 (e) a kádinka se přikryla hodinovým sklíčkem
- obsah kádinky se uvedl do mírného varu a vařil se nejméně 30 minut
- směs se nechala vychladit na teplotu laboratoře a převedla se do odměrné baňky 100 ml a doplnila demineralizovanou vodou (a) po rysku
- následně byla provedena filtrace hustým papírovým filtrem (modrý 391) do další odměrné baňky
- z takto připraveného roztoku se pipetoval alikvotní podíl 10 ml ke stanovení uranu

4.3. Stanovení uranu molekulovou absorpční spektrometrií s dělením na silikagelu

Uran se zakoncentruje a oddělí od doprovodných prvků adsorpcí na makroporézním silikagelu. Po eluci kyselinou octovou reagují v tomto prostředí uranylové ionty s činidlem Arsenazo III za vzniku modrozeleného komplexu jehož absorbance se měří při vlnové délce 655 nm proti slepému stanovení. [29]

4.3.1. Popis spektrofotometru DR/4000V

Měření absorpance barevných komplexů bylo prováděno na spektrofotometru DR/4000V (obr. č. 29). Přístroj obsahuje automaticky nastavitelnou difrakční mřížku umožňující rychlé a přesné nastavení vlnové délky. Zdrojem UV záření je deuteriová lampa, VIS záření emituje halogenová lampa. Ovládání přístroje usnadňuje dotykový displej. Do paměti spektrofotometru lze uložit až 200 analytických programů. Stanovení uranu ve vzorcích vody a kalů bylo prováděno při 655 nm, dle SOP č. 02.



Obr. č. 29: UV-VIS Spektrofotometr HACH DR/4000V (Autor: J. Bílek)

4.3.2. Použité chemikálie pro analýzu

- a) Kyselina chlorovodíková, roztok (1 :1)

Kyselina chlorovodíková konc. p.a. ($\rho = 1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zředěna demineralizovanou vodou v objemovém poměru (1:1). Roztok je stálý.

- b) Kyselina chlorovodíková, roztok (1:4)

Kyselina chlorovodíková konc. p.a. ($\rho = 1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zředěna demineralizovanou vodou v objemovém poměru (1:4). Roztok je stálý.

- c) Kyselina octová roztok (1:4)

Kyselina octová konc. p.a. ($\rho = 1,06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zředěna demineralizovanou vodou v objemovém poměru (1:4). Roztok je stálý.

- d) Amoniak, roztok (1:1)

Amoniak konc. p.a. ($\rho = 0,91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zředěn demineralizovanou vodou v objemovém poměru (1:1). Roztok je stálý.

- e) Peroxid vodíku p. a.

30%, $\rho = 1,11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

f) Kyselina vinná

$c = 100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztok musí být připraven vždy čerstvý.

g) Kyselina boritá

Kyselina boritá p.a. byla rozpouštěna v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku. Roztok je stálý.

h) Fluorid sodný p. a.

i) Chelaton 3 (EDTA)

Chelaton 3 (EDTA dihydrát) p. a. rozpouštěný v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku. Roztok je stálý.

j) Chlorid amonný

Chlorid amonný p.a. rozpouštěn v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku. Roztok je stálý.

k) Hydroxid sodný

$c = 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Připravuje se vždy čerstvý před použitím.

l) Bromthymolová modř

Roztok indikátoru v ethanolu $0,4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Roztok je stálý.

m) Promývací roztok

20 g Chelatonu 3 (EDTA dihydrát) p. a., 8 g kyseliny vinné p. a., 6 g chloridu amonného p.a. se rozpustilo v 800 ml demineralizované vody, hodnota pH roztoku se upravila zředěným roztokem amoniaku (d) na přechod bromthymolové modři (l) a roztok se doplnil vodou do 1 litru. Roztok je stálý 1 měsíc.

n) Směsný roztok

Roztok EDTA (i) a roztok chloridu amonného (j) se smísil v poměru (1:1). Roztok je stálý 1 měsíc.

o) Maskovací roztok

770 ml roztoku EDTA (i) a 770 ml roztoku kyseliny borité (g) se smísily v poměru (1:1) a bylo přidáno 1 g fluoridu sodného (h), a doplní se do 2 l demineralizovanou vodou. Roztok se uchovává v láhvi z PE. Roztok je stálý 3 měsíce.

p) Arsenazo III, činidlo

Preparát s obsahem min. 85% účinné složky.

q) Arsenazo III roztok

0,5 g činidla Arsenazo III (p) se rozpustí v roztoku hydroxidu sodného (k) a doplní tímto roztokem do 1 litru. Roztok je stálý měsíc.

r) Makroporézní silikagel

Zrnitost 0,2 mm až 0,4 mm.

s) Uran, zásobní roztok

Zásobní roztok uranu o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ uranu s platným certifikátem, roztok ASTASOL dodává ANALYTIKA spol. s r. o.

t) Uran, kalibrační roztok

Kalibrační roztok o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ byl připraven tak, že 1,0 ml zásobního roztoku uranu (s) se odpipetuje do odměrné baňky 100 ml, a doplní po rysku zředěnou kyselinou chlorovodíkovou (b). Roztok se uchovává ve 100 ml skleněné lahvičce s dobře těsnícím zábrusovým uzávěrem. K pipetování se používá automatická pipeta o objemu 1 ml s novou špičkou.

u) Alkalický promývací roztok

Do 1 litru demineralizované vody se přidá roztok amoniaku (d) na přechod bromthymolové modři (l).

4.3.3. Postup stanovení

4.3.3.1. Úprava silikagelu

➤ Pokud se k analýze použil nový silikagel, bylo nutné jej před prvním použitím dekantovat v kyselině chlorovodíkové (a) s přídavkem několika kapek 30% peroxidu vodíku (e). Následně se slil roztok nad silikagelem a dekantace se opakovala do úplného odbarvení kapaliny nad silikagelem. Následně se několikrát promyl demineralizovanou vodou. [49]

➤ K většině analýz se použil regenerovaný silikagel. Použitý silikagel, vypláchnutý z kolonky se přelil vodou, odstranily se příp. mechanické nečistoty (např. zbytky vaty) a voda se slila. Poté se přelil asi dvojnásobným objemem kyseliny chlorovodíkové (a) s přídavkem několika kapek peroxidu vodíku (e) a promíchal se. Loužení s novými podíly kyseliny chlorovodíkové se opakovalo třikrát. Pak se silikagel důkladně dekantoval demineralizovanou vodou (nejméně pětkrát). Nakonec se přidala voda s několika kapkami bromthymolové modře (l) a po kapkách se přidával roztok amoniaku (d) do modrého zbarvení indikátoru. Regenerace silikagelu byla ukončena, když modrá barva nad silikagelem se nezměnila ani po několikahodinovém stání. [49]

4.3.3.2. Plnění kolonek

Kolodka se naplnila alkalickým promývacím roztokem (u) a vložil se do ní malý kousek vaty, který se skleněnou tyčinkou přitlačil k odtokové kapiláře. Tím se zabránilo ucpání kapiláry silikagelem. Kolodka se naplnila zregenerovaným (popř. novým) silikagelem tak, aby výška sloupce byla 70 až 100 mm. Naplněná kolodka se promyla 20 ml alkalického promývacího roztoku (u) tak, aby nad sloupцем silikagelu zůstala vrstva roztoku vysoká asi 1 cm. Při plnění kolonek se neustále kontrolovalo, aby ve sloupci silikagelu nezůstávaly bubliny vzduchu. Stejně i při sorpci, eluci a nasávání roztoku do kolonky, nesmí hladina roztoku klesnout pod horní úroveň sloupce silikagelu. Pokud se tak stalo a vzduch vnikl do sloupce silikagelu, analýza se považovala za znehodnocenou a celý postup analýzy byl zopakován. [49]

4.3.3.3. Úprava vzorků

Pro stanovení se použily vzorky konzervované podle ČSN EN ISO 5667 – 3, dle kapitoly 4.1.1. Vzorky vod se před analýzou zfiltrovaly. K filtraci sloužily běžné filtrační nálevky společně s papírovými filtry (modrý 391) o střední hustotě pórů. Stejná filtrační aparatura byla použita k filtraci rozložených kalů dle kapitoly 4.2.2. [49]

4.3.3.4. Příprava kalibračních roztoků a kapalných vzorků

Do kádinek 250 ml bylo odpipetováno 0; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; a 3,0 ml kalibračního roztoku uranu (t), což odpovídá absolutnímu množství 0,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; 20,0; a 30,0 μg uranu. Přidalo se přibližně 100 ml demineralizované vody. Roztok v první kádince (bez uranu) se použil jako slepé stanovení. [49]

4.3.3.5. Sorpce uranu na silikagelu

Ke kalibračním roztokům a vzorkům se přidalo tolik vody, aby přibližný objem byl 100 ml. Dále se přidalo 10 ml kyseliny vinné (f), 20 ml směsného roztoku (n) a několik kapek roztoku bromthymolové modři (l). Roztokem amoniaku se hodnota pH upravila na přechod bromthymolové modře. Takto připravený vzorek se propustil kolonkou, připravenou podle kapitoly 4.3.3.1. Roztok se nechal volně protékat (odpor vaty a silikagelu brzdí průtok roztoku na hodnotu, která je vyhovující). Po skončení sorpce se obsah kolonky promyl 100 ml promývacího roztoku (m) a 100 ml alkalického promývacího roztoku (u). [49]



Obr. č. 30: Separace uranu v kolonkách se silikagelem (Autor: J. Bílek)

4.3.3.6. Eluce, vybarvení a měření

Zachycený uran se eluoval 35 až 40 ml roztoku kyseliny octové (c), přidávané nejméně v 5 podílech. První podíl se nechal volně vtéci do sloupce silikagelu tak, aby hladina dosahovala nad silikagel a nechal se asi 10 minut působit. Po této době se nechaly propouštět další podíly. Eluát se jímá do odměrné baňky 50 ml. [49]

K eluátu v odměrné baňce se přidalo 5 ml maskovacího roztoku (o) a 2 ml roztoku arsenazo III (q). Roztok v baňce se doplnil roztokem kyseliny octové (c) po rysku a promíchal se. Po 30 minutách se měřila absorbance roztoku při vlnové délce 655 nm v květách délky 50 mm proti slepému vzorku. [49]

4.3.4. Výpočty a vyjadřování výsledků

Výsledek, který byl odečten z displeje spektrofotometru, byl v μg uranu vůči podílu vzorku odměřeného k analýze.

$$c = \frac{m}{V}$$

c - koncentrace uranu ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)

m - množství uranu (μg) v objemu vzorku, vzatého do práce (údaj z fotometru)

V - objem vzorku vzatého do práce (ml)

➔ Mez stanovitelnosti: 0,01 mg/l [53]

➔ Lineární rozsah kalibrační křivky do 30 μg [53]

4.4. Stanovení uranu hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Před vlastním stanovením nebylo zapotřebí žádné předúpravy kapalných vzorků, kromě filtrace. Pevné vzorky se před analýzou rozložily a zfiltrovaly. Měření uranu probíhalo za níže definovaných podmínek metodou kalibrační křivky s měřením izotopového poměru.

4.4.1. Popis hmotnostního spektrometru Varian 820

Atmosférická část hmotnostního spektrometru Varian 820 je složena z peristaltické pumpy a plazmového hořáku. Vzniklé ionty v plazmovém hořáku procházejí přes dvě kolizní cely do prostoru vakua, které je tvořeno soustavou dvou olejových a dvou turbomolekulárních vývěv. Za kolizními celami je iontová optika, která fokusuje ionty při průchodu evakuovaným prostorem do úzkého paprsku, který vstupuje do analyzátoru. Analyzátor je kvadrupól s orientací 90° vůči iontové optice a za ním následuje CCD detektor. Kompletní systém ICP-MS je ovládaný on-line z připojeného počítače. Výsledky jsou zaznamenávány v tzv. $\text{count} \cdot \text{s}^{-1}$, které vyjadřují počet dopadů iontů na detektor za jednu sekundu. ICP-MS VARIAN 820 je vyobrazen na obr. č. 31. [54]



Obr. č. 31: Hmotnostní spektrometr Varian 820 (Autor: J. Bílek)

4.4.2. Použité chemikálie pro analýzu

- a) Demineralizovaná voda
- b) Kyselina dusičná ($1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) roztok je stálý
- c) Uran, standardní roztok

Standardní roztok o koncentraci $1,007 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ s platným certifikátem, roztok ERX dodává Český metrologický institut

- d) Uran, zásobní roztok $10,1838 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

Zásobní roztok o koncentraci $10,1838 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, se připravil převedením navážky $1,0113 \text{ g}$ standardního roztoku (c) do 100 ml odměrné baňky.

4.4.3. Postup stanovení

Ze zásobního roztoku o koncentraci $10,1838 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (d), se připravily kalibrační roztoky pro měření kalů o přibližné hmotnostní koncentraci 20 ; 50 ; $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tzn., že do odměrných baněk 100 ml bylo odpipetováno $0,2$; $0,5$; 1 ml . K analýze vod se připravily kalibrační roztoky o přibližné koncentraci 100 ; 200 ; $500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tzn., že do odměrných baněk 100 ml bylo odpipetováno 1 ; $2,5$; 5 ml . Dále se připravil slepý vzorek. Kalibrační roztoky se doplnily vodou (a). Vzorky vod se před analýzou neředily, pouze se do 100 ml vzorku přidal 1 ml kyseliny dusičné (b). Rozložený kal z lokality Licoměřice, dle kap. 4.2.2., se ředil dvacetkrát a lokality Běstvína desetkrát. Ke vzorkům vod i kalů byl vždy připraven slepý vzorek. [54]

Připravené vzorky, kalibrační roztoky i slepé vzorky se převedly do kyvet, které se vložily do vzorkovače, který je součástí ICP-MS. Po nastavení optimálních hodnot ICP-MS, které vycházely ze SOP. č. 51 Stanovení prvků v CHKU – ICP/MS, se spustilo měření. Po skončení měření se výsledky automaticky převedly do přístrojového počítače. [54]

Tab. č.2: Nastavení hodnot ICP-MS

	Vody	Kaly
Plasma Flow	16,5	16,5
Auxiliary Flow	1,65	1,65
Sheath Gas	0,14	0,14
Nebulizer Flow	0,7	0,7
Sampling Depth	6,5	6,5
RF Power (kW)	1,35	1,35
Pump Rate (rpm)	5	5
Stabilization delay (s)	60	60
First Extraction Lens	-8	-8
Second Extraction Lens	-146	-146
Third Extraction Lens	-205	-205
Corner Lens	-210	-210
Mirror Lens Left	33	33
Mirror Lens Right	22	20
Mirror Lens Bottom	45	43
Entrance Lens	5	3
Fringe Bias	-2,5	0
Entrance Plate	-33	-35
Pole bias	-2,5	0
Skimmer Gas Source	H ₂	H ₂
Sampler Gas Source	H ₂	H ₂
Skimmer Flow	110	40
Sampler Flow	600	600

4.4.4. Výpočty a vyjadřování výsledků

Při analýze vychází výsledek koncentrací uranu přímo z kalibrační křivky (m_U), výsledek ovlivňuje pouze volumetrické ředění.

$$c = \frac{m_U}{V}$$

Měrná aktivita uranu je 25,2 Bq·g⁻¹. [52] Přepočet hmotnostní koncentrace uranu (c) na hmotnostní aktivitu uranu je:

$$A = c \cdot 25,2$$

Příklady výpočtů koncentrací a hmotnostních aktivit uranu ve vodách i kalech jsou uvedeny v kapitolách 5.3 a 5.4.

➤ Mez stanovitelnosti pro ²³⁸U: 0,150 µg·dm⁻³[53]

➤ Mez stanovitelnosti pro ²³⁵U: 0,030 µg·dm⁻³[53]

4.5. Stanovení ^{226}Ra radiochemickou metodou se scintilátorem $\text{ZnS}(\text{Ag})$

Radium se odděluje a koncentruje spolusrážením se síranem barnatým a olovnatým. Síran se rozpouští v roztoku Chelatonu 3 a síran radnatobarnatý se znovu sráží ledovou kyselinou octovou. Oddělená sraženina se promíchá se scintilátorem $\text{ZnS}(\text{Ag})$ emitujícím částice alfa, které dopadají na detekční sondu. Stanovení je založeno na měření aktivity vysušené směsi. Účinnost měření se určuje měřením vzorku o známé aktivitě ^{226}Ra . [50]

4.5.1. Popis přístroje alfa-beta automat EMS 3

EMS 3 je alfa-beta automat, který se skládá z automatického měniče vzorku s karuselovým zásobníkem pro 16 misek. Dalšími součástmi jsou detekční sondy s olověným stíněním, řídicí a vyhodnocovací elektronika. Elektronický systém automatu je ovládaný on-line z připojeného řídicího počítače. Konstrukce měřicí komory je oddělena od vlastního měniče. [51]



Obr. č. 32: Scintilační detektor alfa-beta automat EMS 3 (Autor: J. Bílek)

Měřený vzorek byl přenesen mechanickým podavačem z karuselového zásobníku do měřicího prostoru s detekční sondou, kde byl změřen zcela odděleně od ostatních vzorků, což eliminuje vliv aktivity ostatních vzorků na měření. Celá konstrukce alfa-beta automatu je ve světlotěsném provedení, které umožňuje měření vzorku na alfa záření metodou se $\text{ZnS}(\text{Ag})$. [49]

Kalibrace alfa-beta automatu a nastavení pracovních podmínek detekčních sond probíhá automaticky po zadání nezbytných parametrů pomocí dodávaných etalonu ^{241}Am , ^{241}Am se ZnS v Petriho misce a ^{90}Sr . Zadávání parametru pro měření a kalibraci probíhá pomocí počítače a dodávaného programu. Průběhy kalibrace a výsledky měření jsou zobrazovány na monitoru počítače. Kalibrace se provádí jednou měsíčně zaměstnancem SZLAB. [49]

Hardware přístroje vybavený nejmodernější mikroprocesorovou technikou zaručuje spolehlivou a vysokou stabilitu technických parametrů alfa-beta automatu. Program pro ovládání automatu má velice snadnou obsluhu, nabízí dle konfigurace alfa-beta automatu měření vzorku:

1. α nebo β záření s proporcionálním detektorem
2. α záření pomocí detekční sondy a ZnS(Ag)
3. α nebo β záření pomocí detekční sondy a scintilačního krystalu (měření prášných vzorků)

Program EMS 3 pro automat alfa-beta je tvořen dle norem ČSN 75 7600, ČSN 75 7611 a ČSN 75 7612. Program je vybaven automatickým nastavením pracovního bodu, výpočty aktivity, nejmenší detekovatelné a nejmenší významové aktivity, účinnosti, atd. Dále je vybaven přenosem dat do MS EXCEL a možností hlídání výpadku el. sítě, automat je připojen na náhradní zdroj energie. [50]

4.5.2. Použité chemikálie pro analýzu

- a) Kyselina dusičná ($1,40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) roztok je stálý
- b) Síran amonný 50% roztok (50 g na 100 ml) stálost 3 měsíce
- c) Kyselina sírová ($1,84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) zředěná (1:1) roztok je stálý
- d) Hydroxid amonný ($0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) roztok je stálý
- e) Dusičnan olovnatý roztok

166 g dusičnanu olovnatého se rozpustilo ve vodě s přidavkem několika kapek kyseliny dusičné a obsah byl doplněn vodou do 1 litru, stálost 3 měsíce

- f) Dusičnan barnatý roztok

13,07 g dusičnanu barnatého se rozpustilo ve vodě s přidavkem několika kapek kyseliny dusičné a obsah byl doplněn vodou do 1 litru, stálost 3 měsíce

- g) Citrátový pufr

210 g kyseliny citronové a 1 g fenolu se rozpustil ve vodě, za chlazení se přidalo 500 ml hydroxidu amonného a obsah byl doplněn vodou do 1 litru, stálost 3 měsíce

- h) Chelaton 3, amoniakální roztok:

93 g chelatonu 3 se rozpustil ve vodě za přidání 150 ml hydroxidu amonného a obsah byl doplněn vodou do 1 litru, stálost 3 měsíce

- i) Kyselina octová ledová ($1,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
- j) Metyloranž, roztok indikátoru 0,1%
- k) Bromkresolová zeleň, roztok indikátoru nasycený roztok
- l) Scintilátor ZnS(Ag)

Je vybrán a vyzkoušen tak, aby při použitém postupu a měřicím zařízení závažnou měrou nezvyšoval pozadí.

- m) ^{226}Ra , etalonový roztok, například typu EB podle ČSN 40 4418 s platným certifikátem

n) ^{226}Ra , standardní roztok

V kádince s předloženými asi 20 ml ředícího roztoku se rozdrtila otevřená ampule s etalonovým roztokem a obsah kádinky se převedl do kalibrované odměrné baňky. Výsledný objem kalibračního roztoku se volil tak, aby aktivita ^{226}Ra v něm převyšovala aktivitu analyzovaných vzorků nejméně o 3 řády.

o) Ředící roztok:

2g dusičnanu barnatého se rozpustily do 1 litru kyseliny chlorovodíkové ($1,18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) zředěné (1:99), připravuje se vždy čerstvý.

4.5.3. Postup stanovení

➤ Do kádinky se odměřil vhodný objem zfiltrovaného vzorku a doplnil se do 1 litru demineralizovanou vodou. V případě rozložených kalů se odměřilo 50 ml, vody se měřily přímo, bez ředění. Přidalo se několik kapek methylované (j) a pH se upravilo hydroxidem amonným (d) na přechod indikátoru. Na 1000 ml vzorku se přidalo 1 ml roztoku dusičnanu barnatého (f) a 2 ml roztoku dusičnanu olovnatého (e), dále se přidalo 5 ml citrátového pufru (g). Po přidání každé chemikálie byl obsah kádinky důkladně promíchán.

➤ Ke vzorku se za stálého míchání přidávala kyselina sírová (c) do stálého červeného zbarvení a navíc přebytek přibližně 0,25 ml.

➤ Sraženina v roztoku se přes noc nechala usadit do vyčištění, čirá kapalina byla odsáta, zbytek byl převeden do skleněné kyvety 50 ml a obsah se odstředil.

➤ Sraženina se promyla asi 10 ml vody a odstředila se. Přidalo se 10 ml amoniakálního roztoku chelatonu 3, intenzívně míchalo, aby se co největší podíl rozpustil, poté se přidalo 10 ml vody.

➤ Roztok se přivedl k varu na vodní lázni, došlo k rozpuštění sraženiny. Přidal se 1 ml roztoku síranu amonného (b) a 3 kapky bromkresolové zeleně (k). Ledovou kyselinou octovou se za stálého míchání srážel síran radnatobarnatý na barevný přechod indikátoru. Zaznamenával se čas srážení. Sraženina se oddělila odstředěním, promyta byla přibližně 10 ml vody a znovu se odstředila.

➤ Do kyvety se přidal scintilátor $\text{ZnS}(\text{Ag})$ (l), směs se rozmíchala proudem vody ze stříčky a převedla se za současného vymývání kyvety do sedimentačního prstence s měřicí miskou. Navážka scintilátoru je taková, že na 1 cm^2 plochy měřicí misky připadá nejméně 7,0 mg scintilátoru. Při použití misek o průměru 5 cm, byla navážka nejméně 137,5 mg scintilátoru. Suspenze se vysušila ve vodorovné poloze, při teplotě přibližně 105°C v horkovzdušném sterilizátoru.

➤ Ke stanovení účinnosti měření se připravil kalibrační roztok. Do kádinky s 1 l vody se odpipetoval takový objem standardního roztoku (n), aby aktivita ^{226}Ra řádově odpovídala aktivitě ^{226}Ra vzorku. Aktivita standardního roztoku byla $1814,37 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$, aktivita vzorků se pohybovala v řádech $1\cdot 10^3 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, do 1000 ml vody se tedy odpipetoval 1 ml standardního roztoku. Dále se postupovalo jako u vzorků. Pro měření pozadí se zpracoval vzorek destilované vody.

✦ Měřicí miska se přenesla do světlotěsného měniče vzorků a vyčkalo se vyhasnutí zpožděných luminiscencí, nejméně však 2 minuty. Misky se měřily těsně za sebou za stejných podmínek po dobu 1000 sekund.

✦ Měření se provádělo na přístroji EMS 3, jenž je popsán v kapitole 4.5.1. K výpočtům se používal počítačový program, který je součástí přístroje.

4.5.4. Výpočty a vyjadřování výsledků

Objemová aktivita ^{226}Ra ve vzorku se vypočítává podle vzorce:

$$a_v = \frac{\frac{N_v}{t_v} - \frac{N_p}{t_p}}{\eta \cdot K_{(t)} \cdot V}$$

a_v - objemová aktivita ^{226}Ra ve vzorku v $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$

t_v a t_p - doba měření vzorku a doba měření pozadí v sekundách

N_v a N_p - počet impulzů za dobu měření vzorku a pozadí

V - objem vzorku (m^{-3})

η - účinnost měření kalibračního roztoku

$K_{(t)}$ - součinitel, vyjadřující porušení rovnováhy ^{226}Ra a jeho dceřinných produktů na měřicí misce v okamžiku měření, tj. za dobu t od okamžiku srážení ledovou kyselinou octovou.

Účinnost měření kalibračního roztoku se vypočítává podle vzorce:

$$\eta = \frac{\frac{N_k}{t_k} - \frac{N_p}{t_p}}{A_k \cdot K_{(t)}}$$

A_k - aktivita kalibračního roztoku ^{226}Ra v Bq

t_k - doba měření kalibračního roztoku v sekundách

N_k - počet impulzů za dobu měření

Obvykle se účinnost měření stanovuje nejméně jedenkrát za měsíc zaměstnancem SZLAB. Pro měření vzorků k diplomové práci byla účinnost stanovena vždy zároveň s měřením. Součinitel $K_{(t)}$ se odečítal z tabulky č. 3.

Vypočítala se mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) se vypočítává podle vzorce:

$$a_{v,NV} = u \frac{\sqrt{N_p \cdot \left(1 + \frac{t_p}{t_v}\right)}}{\eta \cdot t_p \cdot V}$$

Mez detekce je objemová aktivita odpovídající nejmenšímu počtu impulzů, který ještě lze při daném měřicím uspořádání pokládat s pravděpodobností $1 - \alpha = 0,95$ za hodnotu přesahující pozadí.

Mez stanovitelnosti ($\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) se vypočítává podle vzorce:

$$a_{v,ND} = \left(\frac{u^2}{\eta \cdot t_V \cdot V} + 2a_{NV} \right)$$

kde u je kvantil normálního rozdělení pro $\alpha = 0,05$. Podle ČSN 75 7600 je $u = 1,645$. Je-li mez stanovitelnosti větší než $30 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ musí se stanovení opakovat. Mez stanovitelnosti je objemová aktivita, která s pravděpodobností větší než $1-\beta = 0,95$ při daném uspořádání ještě způsobí počet impulzů větší, než odpovídá mezi detekce. Výsledek stanovení objemové aktivity ^{226}Ra ve vzorku se vyjadřuje v $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tab. č.3: Hodnoty součinitele $K_{(t)}$ v závislosti na uplynulé době mezi srážením a měřením

t (hod)		1. den	2. den	3. den	4. den	5. den	6. den	7. den	8. den
0	1	1,4561	1,8365	2,1539	2,4187	2,6396	2,8238	2,9775	3,1058
1	1,0207	1,4733	1,8509	2,1659	2,4287	2,6479	2,8308	2,9834	3,1106
2	1,0412	1,4905	1,8652	2,1779	2,4387	2,6562	2,8377	2,9891	3,1154
3	1,0616	1,5075	1,8794	2,1897	2,4485	2,6645	2,8446	2,9949	3,1202
4	1,0819	1,5244	1,8935	2,2014	2,4583	2,6726	2,8514	3,0006	3,1250
5	1,1019	1,5411	1,9075	2,2131	2,4681	2,6808	2,8582	3,0062	3,1297
6	1,2190	1,5577	1,9214	2,2247	2,4777	2,6888	2,8649	3,0118	3,1343
7	1,4170	1,5742	1,9351	2,2362	2,4873	2,6968	2,8716	3,0174	3,1390
8	1,6120	1,5906	1,9488	2,2476	2,4968	2,7047	2,8782	3,0229	3,1436
9	1,1808	1,6069	1,9623	2,2589	2,5062	2,7126	2,8848	3,0284	3,1482
10	1,2001	1,6230	1,9758	2,2701	2,5156	2,7204	2,8913	3,0338	3,1527
11	1,2193	1,6390	1,9892	2,2812	2,5249	2,7282	2,8977	3,0392	3,1572
12	1,2384	1,6549	2,0024	2,2923	2,5341	2,7359	2,9042	3,0446	3,1617
13	1,2573	1,6707	2,0156	2,3033	2,5433	2,7435	2,9105	3,0499	3,1661
14	1,2760	1,6863	2,0286	2,3142	2,5524	2,7511	2,9169	3,0551	3,1705
15	1,2947	1,7019	2,0416	2,3250	2,5614	2,7586	2,9231	3,0604	3,1749
16	1,3131	1,7173	2,0544	2,3357	2,5703	2,7661	2,9294	3,0656	3,1792
17	1,3315	1,7326	2,0672	2,3464	2,5792	2,7735	2,9355	3,0707	3,1835
18	1,3497	1,7478	2,0799	2,3569	2,5880	2,7808	2,9417	3,0758	3,1878
19	1,3677	1,7629	2,0925	2,3674	2,5968	2,7881	2,9478	3,0809	3,1920
20	1,3857	1,7778	2,1049	2,3778	2,6055	2,7954	2,9538	3,0860	3,1962
21	1,4035	1,7927	2,1173	2,3882	2,6141	2,8026	2,9598	3,0910	3,2004
22	1,4211	1,8074	2,1296	2,3984	2,6226	2,8097	2,9658	3,0959	3,2046
23	1,4387	1,8220	2,1418	2,4086	2,6311	2,8168	2,9717	3,1009	3,2087
24	1,4561	1,8365	2,1539	2,4187	2,6396	2,8238	2,9775	3,1058	3,2127

5. VÝPOČTY A VÝSLEDKY AKTIVIT RADIONUKLIDŮ

5.1. Výpočet a výsledky koncentrací a aktivit uranu ve vodách (UV/VIS)

Postup stanovení koncentrace uranu je uveden v kapitole 4.3. Ke každému měření byla sestrojena kalibrační křivka. Příklad výpočtů je uveden pro měsíc červen, při ostatních analýzách se postupovalo shodně.

5.1.1. Příprava kalibračních a kontrolních roztoků

Ze standardního roztoku 4.2.2.1.(s) o obsahu uranu $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ bylo odpipetováno množství 1 ml do 100 ml odměrné baňky. Z takto připraveného pracovního roztoku bylo následně odpipetováno odpovídající množství pro přípravu kalibračních roztoků, tj. 0,2; 0,3; 0,5; 1; 2; 3 ml. Toto množství se převedlo do silikagelové kolonky, z níž bylo eluováno do 50 ml odměrné baňky. Kalibrační křivka je tedy závislost absorbance na absolutním množství uranu (μg).

Tab. č.4: Absorbance kalibračních roztoků

	Červen	Červenec	Srpen	Září	Říjen	Listopad	Prosinec
μg	A	A	A	A	A	A	A
2	0,042	0,040	0,038	0,040	0,040	0,043	0,041
3	0,063	0,061	0,061	0,062	0,059	0,060	0,062
5	0,108	0,104	0,099	0,106	0,102	0,100	0,098
10	0,205	0,198	0,202	0,198	0,204	0,205	0,201
20	0,404	0,402	0,402	0,406	0,404	0,401	0,407
30	0,619	0,609	0,599	0,612	0,603	0,608	0,606

Ze standardního roztoku 4.2.2.1.(t) se ke každé kalibraci připravil kontrolní vzorek.

Tab. č.5: Obsah uranu v kontrolních vzorcích, vycházející z kalibračních řad

$m_{\text{teo.}}$	červen	červenec	srpen	září	Říjen	listopad	prosinec
$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$	$m_U [\mu\text{g}]$
15,000	15,102	15,087	15,106	14,945	14,962	15,077	14,939

Pro kontrolní vzorek se v SZLAB vede Shewartův diagram. Naměřená hodnota kontrolního vzorku musí být mezi DRM a HRM, pokud by regulační meze přesáhla, muselo by se opakovat celé měření.

Tab. č.6: Parametry Shewartova diagramu

DRM	HRM	DVM	HVM
14,55	15,45	14,7	15,3

5.1.2. Příklad výpočtů hmotnostních koncentrací a aktivity uranu

Hodnota m_U je množství uranu odečtené ze spektrofotometru. Pro výpočet koncentrace c , byl použit následující přepočet:

Do práce se odměřilo 100 ml vzorku ($V = 100 \text{ ml}$). Hodnota m_U ($m_U = 11,6 \mu\text{g}$) byla vypočítána z regresní rovnice kalibrační křivky a přepočtena na $c [\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$.

Od absorbance vzorku A_{vz} ($A_{vz} = 0,2261$), byla vždy odečtena absorbance slepého stanovení A_{bl} ($A_{bl} = 0,0012$), která je uvedena v tab. č.7.

Vzorek: Licoměřice, červen 2012

$$c = \frac{m_U}{V} = \frac{10,9}{100} = 0,109 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Měrná aktivita uranu je $25,2 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. [52] Koncentrace uranu ve vodách (c) je uvedena v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Aktivita (A) je uvedena v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$A = c \cdot 25,2 \cdot 1000 = 0,109 \cdot 25,2 \cdot 1000 = 2747,41 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Vzorek: Běstvína, červen 2012

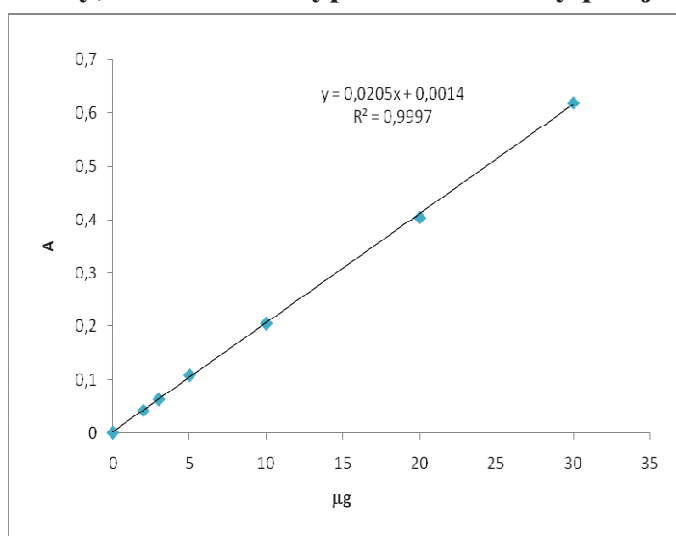
$$c = \frac{m_U}{V} = \frac{0,56}{100} = 0,0056 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Mez stanovitelnosti je $0,01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Koncentrace uranu ve všech vodách z Běstvíny, jsou pod mezí stanovitelnosti.

Tab. č.7: Naměřené absorbance slepého stanovení

Blank	A_{bl}
Červen	0,0012
Červenec	0,0021
Srpen	0,0036
Září	0,0019
Říjen	0,0033
Listopad	0,0032
Prosinec	0,0027

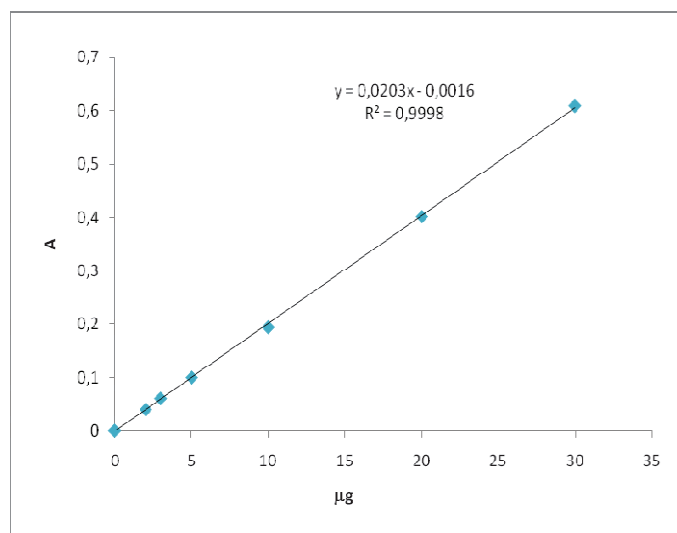
5.1.3. Kalibrační křivky, naměřené a vypočtené hodnoty pro jednotlivé měsíce



Graf č.1: Kalibrační křivka pro měsíc červen

Tab. č.8: Výsledky pro měsíc červen

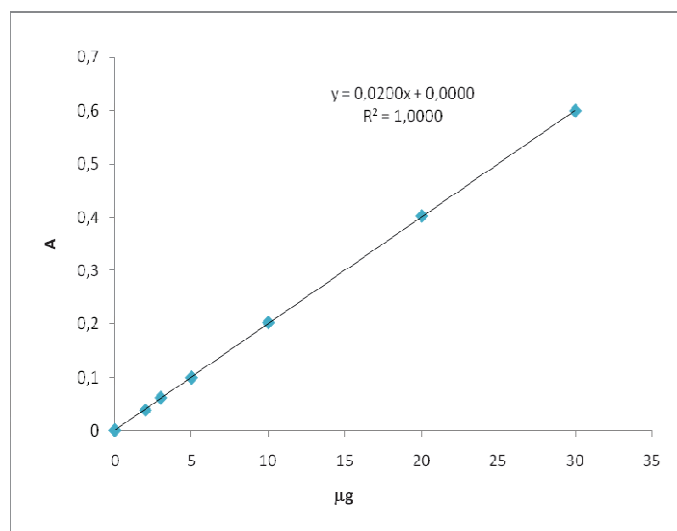
Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c [mg \cdot dm^{-3}]$	$A [Bq \cdot m^{-3}]$
Lico.	0,2261	10,90	0,109	2747,41
Běst.	0,0129	0,50	<0,01	<252



Graf č.2: Kalibrační křivka pro měsíc červenec

Tab. č.9: Výsledky pro měsíc červenec

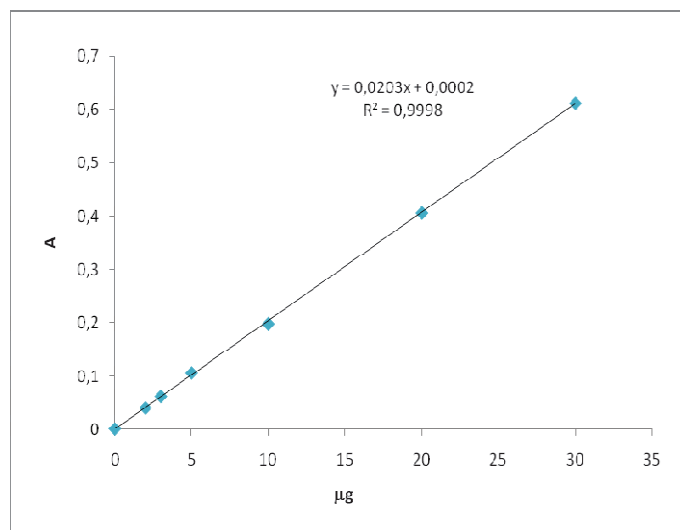
Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c [mg \cdot dm^{-3}]$	$A [Bq \cdot m^{-3}]$
Lico.	0,1932	9,25	0,093	2331,92
Běst.	0,0113	0,38	<0,01	<252



Graf č.3: Kalibrační křivka: Srpen

Tab. č.10: Výsledky pro měsíc srpen

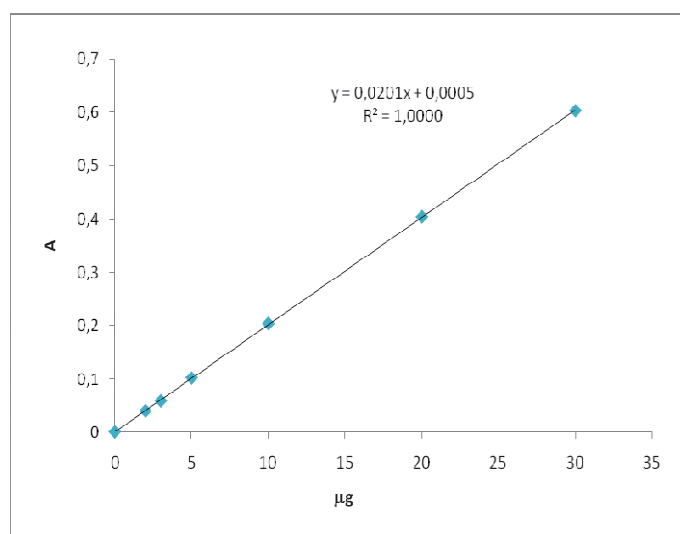
Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c [mg \cdot dm^{-3}]$	$A [Bq \cdot m^{-3}]$
Lico.	0,2137	10,18	0,102	2565,58
Běst.	0,0092	0,20	<0,01	<252



Graf č.4: Kalibrační křivka pro měsíc září

Tab. č.11: Výsledky pro měsíc září

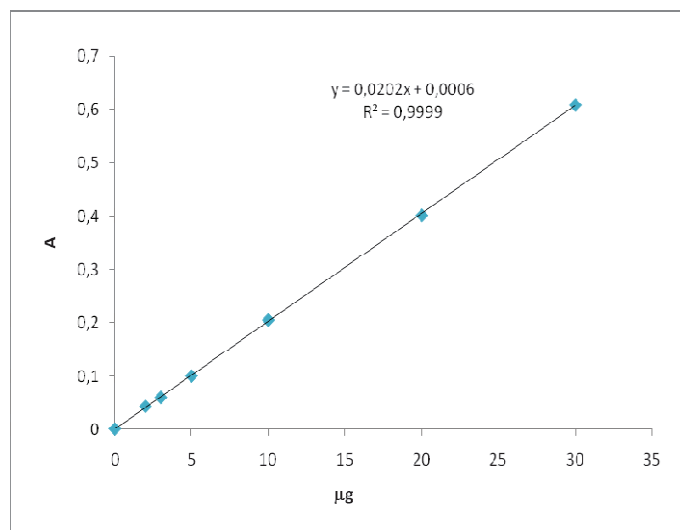
Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c [mg \cdot dm^{-3}]$	$A [Bq \cdot m^{-3}]$
Lico.	0,1968	9,44	0,094	2378,63
Běst.	0,0079	0,22	<0,01	<252



Graf č.5: Kalibrační křivka pro měsíc říjen

Tab. č.12: Výsledky pro měsíc říjen

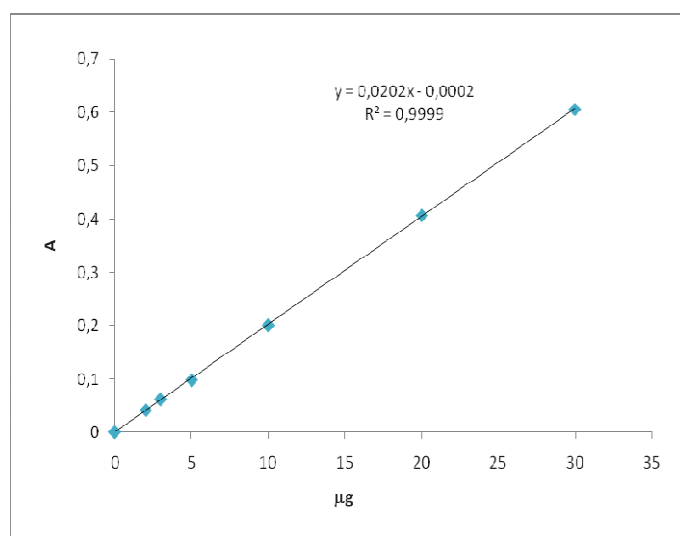
Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c [mg \cdot dm^{-3}]$	$A [Bq \cdot m^{-3}]$
Lico.	0,2175	10,38	0,104	2615,88
Běst.	0,0117	0,34	<0,01	<252



Graf č.6: Kalibrační křivka pro měsíc listopad

Tab. č.13: Výsledky pro měsíc listopad

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu\text{g}]$	$c [\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$A [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$
Lico.	0,2121	10,12	0,101	2550,73
Běst.	0,0063	0,08	<0,01	<252



Graf č.7: Kalibrační křivka pro měsíc prosinec

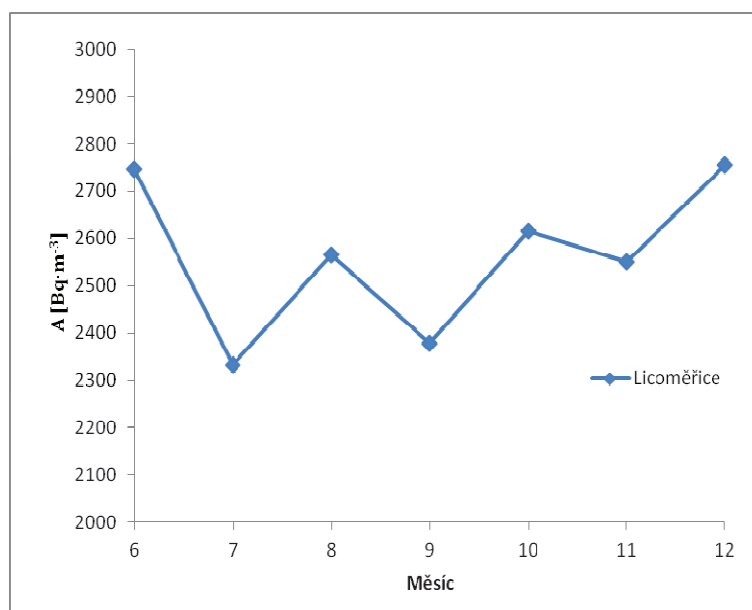
Tab. č.14: Výsledky pro měsíc prosinec

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu\text{g}]$	$c [\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$A [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$
Lico.	0,2282	10,93	0,109	2754,79
Běst.	0,0074	0,16	<0,01	<252

5.1.4. Souhrn výsledků koncentrací uranu ve vodách

Tab. č.15: Výsledky koncentrací uranu ve vodách

Označení vzorku		c [mg·dm ⁻³]	A [Bq·m ⁻³]
Licoměřice	Červen	0,116	2747,41
	Červenec	0,092	2331,92
	Srpen	0,112	2565,48
	Září	0,092	2376,63
	Říjen	0,115	2615,88
	Listopad	0,105	2550,73
	Prosinec	0,114	2754,79
Běstvína	Červen	<0,01	<252
	Červenec	<0,01	<252
	Srpen	<0,01	<252
	Září	<0,01	<252
	Říjen	<0,01	<252
	Listopad	<0,01	<252
	Prosinec	<0,01	<252



Graf č.8: Grafické znázornění aktivity uranu ve vodách, v průběhu celého měření

5.2. Výpočet a výsledky koncentrací aktivit uranu v kalech (UV/VIS)

Kalibrační křivky (kap. 5.1.3) , použité k stanovení hmotnostní koncentrace ve vodách, byly použity i pro měření v kalech.

5.2.1. Příklad výpočtů hmotnostních koncentrací a aktivit uranu

Příklad výpočtu je uveden pro vzorek odebraný z lokality Licoměřice, pro měsíc červen. Pro rozklad kalu bylo naváženo přibližně přesně 1 g kalu ($m_k = 1,0007$ g), přesné navážky jsou uvedeny v tab. č.16. Po rozkladu se vzorek kvantitativně převedl do 100 ml odměrné baňky. Z ní se do práce odpipetovalo 10 ml vzorku. Faktor ředění F_t byl tedy 0,1. Skutečné množství kalu m_{sk} bylo tedy:

$$m_{sk} = m_k \cdot F_t = 1,0007 \cdot 0,1 = 0,10007 \text{ g}$$

Hodnota m_U byla vypočítána z regresní rovnice kalibrační křivky s rozměrem [μg] a přepočtena na c_m [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]. Od absorbance vzorku A_{vz} ($A_{vz} = 0,1693$), byla vždy odečtena absorbance slepého stanovení A_{bl} ($A_{bl} = 0,0032$), která je uvedena v tab. č.17.

Převedené množství do silikagelové kolonky činilo 0,10007 g kalu.

$$c_m = \frac{m_U}{m_{sk}} = \frac{8,01}{0,10007} = 80,29 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} = 80,29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Tab. č.16: Skutečná navážka kalů

m_{sk}	červen	červenec	srpen	září	Říjen	listopad	prosinec
Licoměřice	1,0007	1,0014	0,9994	1,0012	1,0008	0,9989	1,0002
Běstvina	1,0014	0,9982	1,0009	1,0003	1,0001	0,9995	1,0018

Hmotnostní koncentrace uranu (c_m) odpovídá množství uranu v jednom kg suchého kalu. Následoval výpočet koncentrace uranu (c_{sk}) v původním, tedy mokřím kalu. Hodnoty sušin ($\%_s$), jsou uvedeny v tab. č.1.

$$c_{sk} = \frac{c_m \cdot \%_s}{100 \%} = \frac{80,0 \cdot 32,37}{100} = 25,99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Měrná aktivita uranu je $25,2 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. [52] Koncentrace uranu v kalech (c_m , c_{sk}) jsou uvedeny v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aktivita suchého (A_{sk}) i aktivita mokrého kalu (A_{mk}) je uvedena v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$A_{s.k} = c_{mk} \cdot 25,2 = 80,29 \cdot 25,2 = 2023,19 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$A_{mk} = c_{sk} \cdot 25,2 = 25,9 \cdot 25,2 = 654,86 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Tab. č.17: Naměřené absorbance slepého stanovení

Blank	A
Červen	0,0032
Červenec	0,0017
Srpen	0,0041
Září	0,0043
Říjen	0,0029
Listopad	0,0063
Prosinec	0,0034

5.2.2. Naměřené a vypočtené hodnoty pro jednotlivé měsíce

Kalibrační křivky jsou uvedeny v kapitole 5.1.3.

Tab. č.18: Výsledky pro měsíc červen

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1693	8,03	80,29	25,99	2023,19	654,86
Běstvína	0,0704	3,21	32,05	7,33	807,73	184,60

Tab. č.19: Výsledky pro měsíc červenec

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1644	8,09	80,90	26,17	2038,76	659,36
Běstvína	0,0647	3,18	31,88	6,90	803,38	173,92

Tab. č.20: Výsledky pro měsíc srpen

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1517	7,38	73,84	24,03	1860,86	605,65
Běstvína	0,0662	3,11	31,02	6,98	781,77	175,88

Tab. č.21: Výsledky pro měsíc září

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1578	7,46	74,54	23,71	1878,44	597,43
Běstvína	0,0649	2,98	29,74	6,59	749,58	166,16

Tab. č.22: Výsledky pro měsíc říjen

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1489	7,24	72,33	23,14	1822,73	583,20
Běstvína	0,0648	3,05	30,54	6,66	769,73	167,90

Tab. č.23: Výsledky pro měsíc listopad

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1691	8,03	80,39	25,90	2025,72	652,62
Běstvína	0,0693	3,09	30,91	6,65	778,85	167,68

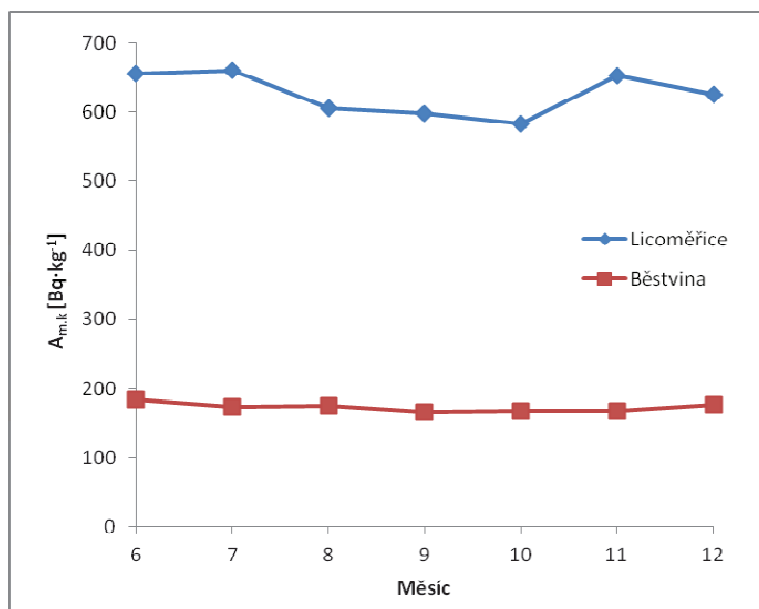
Tab. č.24: Výsledky pro měsíc prosinec

Označení vzorku	A_{vz}	$m_U [\mu g]$	$c_m [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	0,1602	7,75	77,51	24,79	1953,25	624,73
Běstvína	0,0687	3,22	32,17	7,03	810,68	177,11

5.2.3. Souhrn výsledků koncentrací a aktivit uranu v kalech

Tab. č.25: Výsledky koncentrací uranu ve vodách

Označení vzorku	$c_{m,k} [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{sk} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	Červen	80,29	25,99	2023,19
	Červenec	80,90	26,17	2038,76
	Srpen	73,84	24,03	1860,86
	Září	74,54	23,71	1878,44
	Říjen	72,33	23,14	1822,73
	Listopad	80,39	25,90	2025,72
	Prosinec	77,51	24,79	1953,25
Běstvína	Červen	32,05	7,33	807,73
	Červenec	31,88	6,90	803,38
	Srpen	31,02	6,98	781,77
	Září	29,74	6,59	749,58
	Říjen	30,54	6,66	769,73
	Listopad	30,91	6,65	778,85
	Prosinec	32,17	7,03	810,68



Graf č.9: Grafické znázornění aktivity uranu v kalech, v průběhu celého měření

5.3. Výpočet koncentrací uranu ve vodách (ICP-MS)

5.3.1. Příprava kalibračních roztoků

Nejprve se připravil zásobní roztok. Ze standardního roztoku o známé hmotnostní koncentraci uranu $1,0070 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ($c_{s,r}$) se na analytických vahách přibližně přesně navážil 1 g, přesná navážka byla 1,0113 g (m_v). Vypočítalo se množství uranu v navážce (m_{sk}).

$$m_{sk} = c_{s,r} \cdot m_v = 1,0070 \cdot 1,0113 = 1,01838 \text{ mg} = 1018,38 \mu\text{g}$$

Navážka 1018,38 μg U byla kvantitativně převedena do 100 ml odměrné baňky. Koncentrace uranu tedy byla $c = 10183,8 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Izotopové zastoupení uranu v zásobním roztoku bylo vypočítáno z certifikovaného izotopového zastoupení uranu ^{238}U (99,2735 %), ^{235}U (0,72101 %) ^{234}U (0,00549 %):

$$c_{^{238}\text{U}} = \frac{m_{sk} \cdot 1000}{V} \cdot \frac{\% ^{238}\text{U}}{100} = \frac{1018,38 \cdot 1000}{100} \cdot \frac{99,2735}{100} = 10109,8058 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{^{235}\text{U}} = \frac{m_{sk} \cdot 1000}{V} \cdot \frac{\% ^{235}\text{U}}{100} = \frac{1018,38 \cdot 1000}{100} \cdot \frac{0,72101}{100} = 73,4262 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{^{234}\text{U}} = \frac{m_{sk} \cdot 1000}{V} \cdot \frac{\% ^{234}\text{U}}{100} = \frac{1018,38 \cdot 1000}{100} \cdot \frac{0,00549}{100} = 0,55909 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ze zásobního roztoku se připravily kalibrační roztoky o přibližné hmotnostní koncentraci 0; 100; 250; 500 $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tzn., že do 100ml odměrných baněk ($V_{O,B}$) bylo odpipetováno 0; 1; 2,5; 5 ml zásobního roztoku (V_p). Přesná hmotnostní koncentrace kalibračních roztoků ($c_{kr.}$) se vypočetla z přesné koncentrace uranu v zásobním roztoku $c = 10183,8 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Pro příklad je uveden výpočet $c_{kr.}$ pro kalibrační roztok o přibližné koncentraci 100 $\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$c_{kr.} = \frac{c \cdot V_p}{V_{O,B}} = \frac{10183,8 \cdot 1}{100} = 101,838 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Stejným způsobem se vypočetla přesná koncentrace i ostatních standardů, jež jsou uvedeny v tab. č.26.

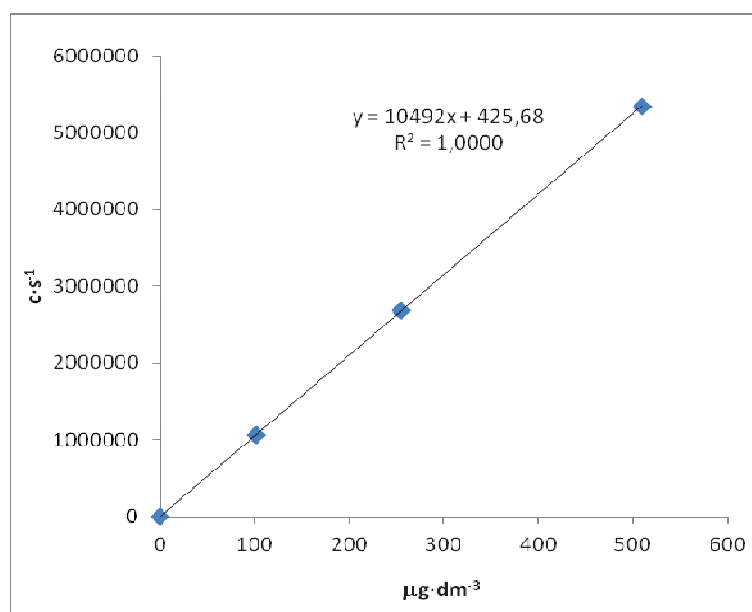
Tab. č.26: Vypočtené přesné koncentrace celkového uranu v kalibračních roztocích

V [ml]	$c_{teo.} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$c_{pr.} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$
1	100	101,838
2,5	250	254,595
5	500	509,190

5.3.2. Stanovení celkového uranu izotopem ^{238}U

Tab. č.27: Naměřené hodnoty $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

$c_{\text{pr.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$c \cdot \text{s}^{-1}$
0	196,6
101,838	1058294
254,595	2689239
509,19	5336419



Graf č.10: Kalibrační křivka pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

Signál izotopu ^{238}U ve vzorku z Licoměřic odebraném v červnu byl $1254234 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1}$. Z regresní rovnice křivky se vypočítala hmotnostní koncentrace uranu v roztoku $c [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$. Vzorky se neředily. Jelikož se vzorky proměřovaly přímo, bez ředění, koncentrace vypočtená z regresní rovnice křivky byla výsledná koncentrace v důlních vodách.

Měrná aktivita uranu je $25,2 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. [52] Koncentrace uranu ve vodách (c) je uvedena v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Aktivita (A) je uvedena v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.

$$A = c \cdot 25,2 \cdot 1000 = 0,1196 \cdot 25,2 \cdot 1000 = 3013,48 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Všechny vypočtené výsledky jsou uvedeny v tab. č. 28.

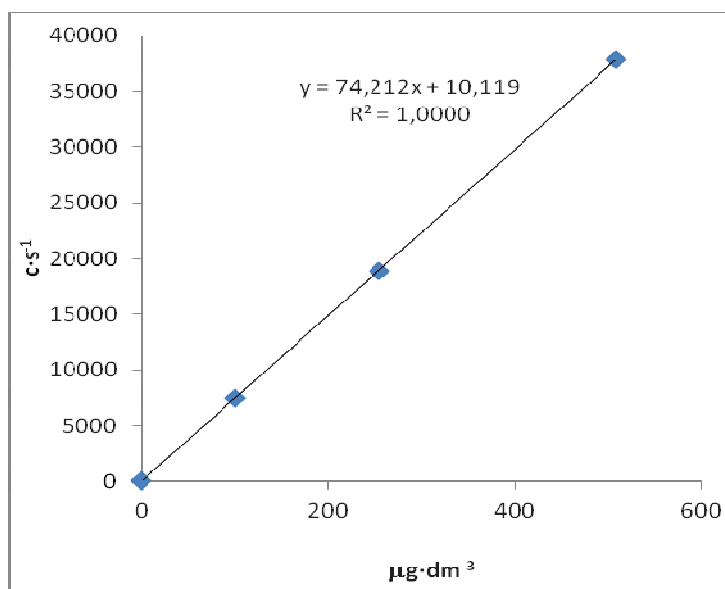
Tab. č.28: Výsledky stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

Označení vzorku	$\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{c} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$\text{c} [\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$\text{A} [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$
Licoměřice	Červen	1254234	119,58	0,1196
	Červenec	1036751	98,85	0,0989
	Srpen	1142623	108,94	0,1089
	Září	1095467	104,45	0,1045
	Říjen	1207334	115,11	0,1151
	Listopad	1164329	111,01	0,1110
	Prosinec	1255089	119,66	0,1197
Běstvina	Červen	16561,4	1,62	0,0016
	Červenec	15193,3	1,49	0,0015
	Srpen	12939,1	1,27	0,0013
	Září	13249,2	1,30	0,0013
	Říjen	13514,7	1,33	0,0013
	Listopad	8751,4	0,87	0,0009
	Prosinec	15612,2	1,53	0,0015

5.3.3. Stanovení celkového uranu izotopem ^{235}U

Tab. č.29: Naměřené hodnoty $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

$\text{c}_{\text{kr.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$
0	81,0
101,838	7517,2
254,595	18843,2
509,19	37838,7



Graf č.11: Kalibrační křivka pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

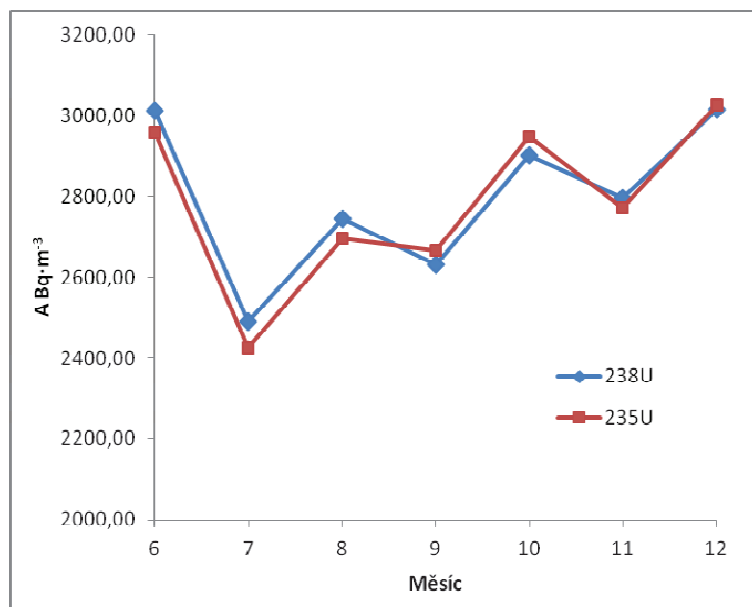
Signál izotopu ^{235}U ve vzorku z Licoměřic odebraném v červnu byl $8772,0 \text{ c}\cdot\text{s}^{-1}$. Z regresní rovnice křivky se vypočítala hmotnostní koncentrace uranu v roztoku $c [\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}]$. Vzorky se neředily. Jelikož se vzorky proměřovaly přímo, bez ředění, koncentrace vypočtená z regresní rovnice křivky byla výsledná koncentrace v důlních vodách. Měrná aktivita uranu je $25,2 \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$. [52] Koncentrace uranu ve vodách (c) je uvedena v jednotkách $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Aktivita (A) je uvedena v jednotkách $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$.

$$A = c \cdot 25,2 \cdot 1000 = 0,1222 \cdot 25,2 \cdot 1000 = 2959,38 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$$

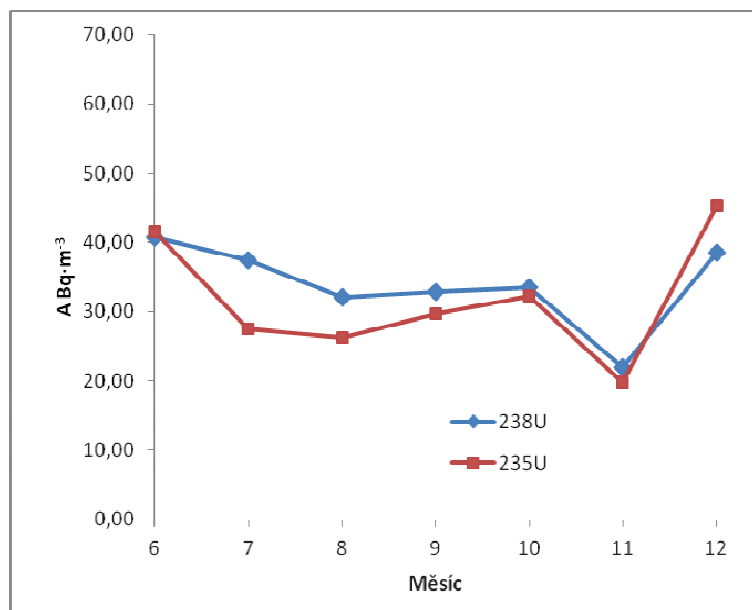
Všechny vypočtené výsledky jsou uvedeny v tab. č. 30.

Tab. č.30: Výsledky stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

Označení vzorku		$\text{c}\cdot\text{s}^{-1}$	$c [\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}]$	$c [\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}]$	$A [\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}]$
Licoměřice	Červen	8772,0	122,17	0,1222	2959,38
	Červenec	7198,2	101,32	0,1013	2424,60
	Srpen	7996,4	111,89	0,1119	2695,73
	Září	7911,6	110,76	0,1108	2666,85
	Říjen	8735,4	121,68	0,1217	2946,81
	Listopad	8223,7	114,90	0,1149	2772,85
	Prosinec	8972,2	124,82	0,1248	3027,33
Běstvína	Červen	98,7	7,27	0,0073	41,52
	Červenec	143	1,09	0,0011	27,56
	Srpen	139,4	7,81	0,0078	26,25
	Září	149,3	7,95	0,0079	29,75
	Říjen	156,8	8,04	0,0080	32,28
	Listopad	120,1	7,56	0,0076	19,78
	Prosinec	225,4	8,95	0,0090	45,39



Graf č.12: Grafické znázornění aktivity uranu ve vodách, v průběhu celého měření (Licoměřice)



Graf č.13: Grafické znázornění aktivity uranu ve vodách, v průběhu celého měření (Běstvína)

Porovnání aktivit uranu v sušinách kalů s výsledky externí laboratoře (GSA) je uvedeno v kapitole 5.7.

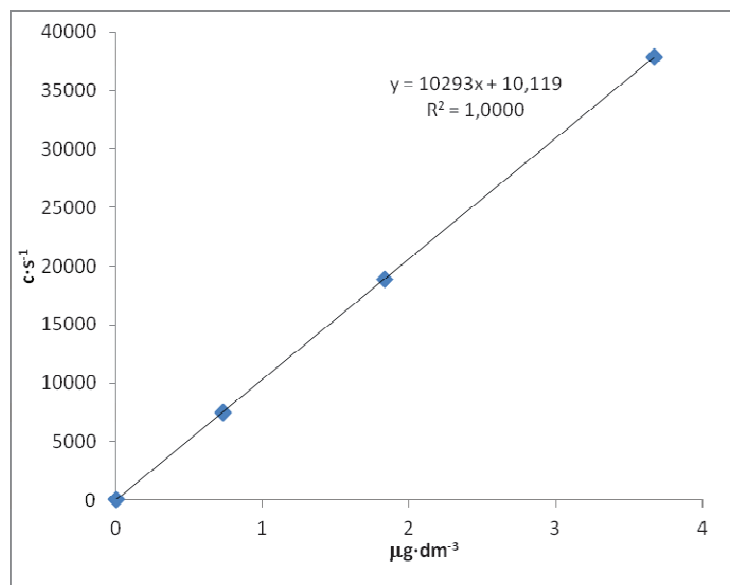
5.3.4. Izotopické složení vod

➤ Zastoupení izotopu ²³⁵U

Zastoupení izotopu ²³⁵U v kalibračních roztocích se získalo z certifikovaného izotopického složení ²³⁵U (0,72101 %).

Tab. č.31: Naměřené hodnoty $c \cdot s^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení izotopu ²³⁵U

$C_{kr.} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c \cdot s^{-1}$
0	81,0
0,7343	7517,2
1,8357	18843,2
3,6713	37838,7

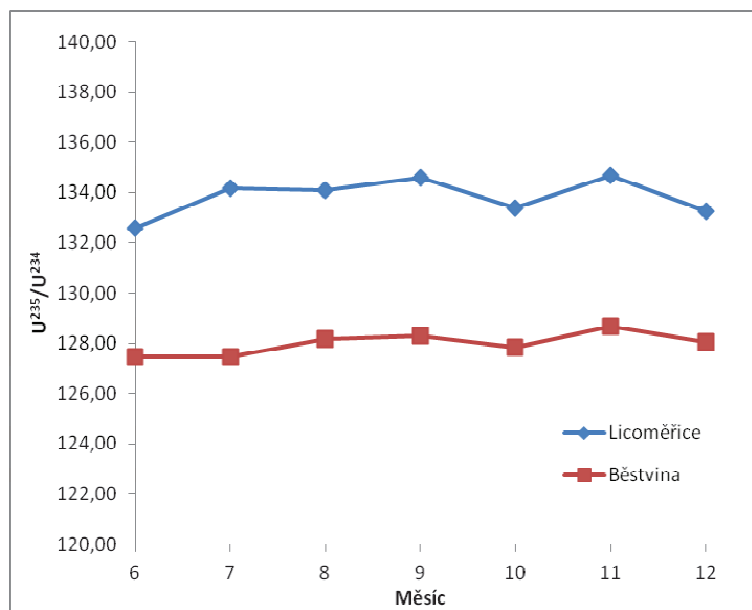


Graf č.14: Kalibrační křivka pro stanovení izotopu ^{235}U

Signál izotopu ^{235}U ve vzorku z Licoměřic odebraném v červnu byl $8273,9 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1}$, koncentrace (c) se vypočítala z regresní rovnice křivky jako $0,8048 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Vzorky se neředily. Jelikož se vzorky proměřovaly přímo, bez ředění, koncentrace ^{235}U vypočtená z regresní rovnice křivky byla výsledná koncentrace v důlních vodách. Poměr $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ se vypočítal jako poměr signálu izotopů $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$. Všechny vypočtené výsledky jsou uvedeny v tab. č. 32.

Tab. č.32: Výsledky stanovení izotopů ^{235}U a ^{234}U

Označení vzorku		$c \cdot s^{-1}$		$c_{r.v.} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	Poměr
		^{235}U	^{234}U	^{235}U	$^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$
Licoměřice	červen	8273,9	62,8	0,8048	132,60
	červenec	7152,3	53,6	0,6959	134,20
	srpen	8368,2	61,8	0,8140	136,27
	září	7679,4	57,4	0,7471	134,59
	říjen	8229,1	62,1	0,8005	133,36
	listopad	8151,4	60,9	0,7929	134,69
	prosinec	8302,5	62,7	0,8076	133,27
Běstvína	červen	531,9	3,95	0,0527	127,47
	červenec	526,8	3,91	0,0522	127,46
	srpen	512,1	3,77	0,0507	128,18
	září	506,3	3,72	0,0502	128,32
	říjen	487,9	3,59	0,0484	127,83
	listopad	548,4	4,04	0,0543	128,66
	prosinec	525,4	3,88	0,0520	128,03



Graf č.15: Grafické znázornění poměru izotopů $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ ve vodách, v průběhu celého měření

5.4. Výpočet koncentrací uranu v kalech (ICP-MS)

5.4.1. Příprava kalibračních roztoků

Ze zásobního roztoku připraveného podle kapitoly 5.3.1 se připravily kalibrační roztoky o přibližné hmotnostní koncentraci 0; 20; 50; 100 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tzn., že do 100ml odměrných baněk ($V_{\text{O.B}}$) bylo odpipetováno 0; 0,2; 0,5; 1 ml zásobního roztoku (V_{p}). Přesná hmotnostní koncentrace kalibračních roztoků ($c_{\text{kr.}}$) se vypočetla z přesné koncentrace uranu v zásobním roztoku $c = 10183,8 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pro příklad je uveden výpočet $c_{\text{kr.}}$ pro kalibrační roztok o přibližné koncentraci 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

$$c_{\text{kr.}} = \frac{c \cdot V_{\text{p}}}{V_{\text{O.B}}} = \frac{10183,8 \cdot 0,2}{100} = 20,3676 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Stejným způsobem se vypočetla přesná koncentrace i ostatních standardů, jež jsou uvedeny v tab. č.33.

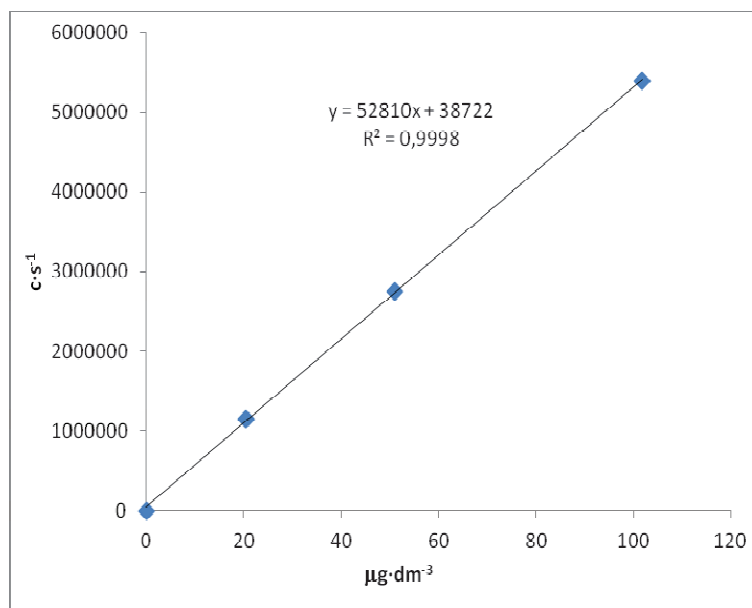
Tab. č.33: Vypočtené přesné koncentrace celkového uranu v kalibračních roztocích

V [ml]	$c_{\text{teo.}} [\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}]$	$c_{\text{pr.}} [\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}]$
0,2	20	20,3676
0,5	50	50,9190
1	100	101,8379

5.4.2. Stanovení celkového uranu izotopem ^{238}U

Tab. č.34: Naměřené hodnoty $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

$c_{\text{pr.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$
0	203,4
20,3676	1151688
50,9190	2745050
101,8379	5400701



Graf č.16: Kalibrační křivka pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

Z regresní rovnice křivky se vypočítala hmotnostní koncentrace uranu v pracovním roztoku $c_{\text{p.v.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$, následně se přepočítala na reálnou koncentraci uranu ve vzorku po rozkladu před ředěním $c_{\text{r.v.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$. Vzorky z Licoměřic se ředily dvacetkrát a vzorky z Běstvině desetkrát. Následoval výpočet hmotnostní koncentrace uranu v kalech $c_{\text{r.v.}} [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]$. Signál slepého vzorku ($c_{\text{bl}} \cdot \text{s}^{-1}$) byl $506,02 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1}$. Všechny výsledky výpočtů jsou uvedeny v tab. č.35. Příklad výpočtu je uveden pro kal odebraný v červnu z lokality Licoměřice.

Signál vzorku ($c_{\text{vz}} \cdot \text{s}^{-1}$) byl $1904740 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1}$, od něhož se odečetl signál slepého vzorku ($c_{\text{bl}} \cdot \text{s}^{-1}$), který byl $506,0 \text{ c} \cdot \text{s}^{-1}$. Z rozdílu signálu vzorků a blanku ($c_{\text{vz}} \cdot \text{s}^{-1} - c_{\text{bl}} \cdot \text{s}^{-1}$), který byl 1904234, se z regresní rovnice vypočítala koncentrace ($c_{\text{p.v.}}$) jako $35,32 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. U vzorků z lokality Běstvině, byl signál slepého vzorku pro odpočet od signálu vzorku dvojnásobný, z důvodu jiného ředění. Vzorky z Licoměřic se ředily dvacetkrát, pipetáží 5 ml do 100ml odměrné baňky. Vzorky z Běstvině se ředily desetkrát, pipetáží 10 ml do 100ml odměrné baňky. Tedy koncentrace uranu v roztoku po rozkladu ($c_{\text{r.v.}}$) byla vypočítána následovně:

$$c_{\text{r.v.}} = c_{\text{p.v.}} \cdot 20 = 35,32 \cdot 20 = 706,50 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Následoval výpočet hmotnostní koncentrace uranu ($c_{s,k}$) ve vysušeném kalu. Rozklad probíhal převedením přibližně přesně 1 g kalu do 100ml odměrné baňky. Přesné navážky jsou uvedeny v tab. č.1. Pro kal z Licoměřic z měsíce června, byla navážka 1,0007 g. Tzn., že koncentrace kalu (c_k) v odměrné baňce byla $10,007 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

$$c_{s,k} = \frac{c_{r.v.}}{c_k} = \frac{706,50}{10,007} = 70,60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Hmotnostní koncentrace uranu ($c_{s,k}$) odpovídá množství uranu v jednom kg suchého kalu. Následoval výpočet koncentrace uranu ($c_{m,k}$) v původním, tedy mokřím kalu. Hodnoty sušin ($\%_s$), jsou uvedeny v tab. č.1.

$$c_{m,k} = \frac{c_{s,k} \cdot \%_s}{100 \%} = \frac{70,6 \cdot 32,37}{100} = 22,85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Měrná aktivita uranu je $25,2 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$. [52] Koncentrace uranu v kalech (c_m , c_{sk}) jsou uvedeny v jednotkách $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Aktivita suchého (A_{sk}) i aktivita mokřého kalu (A_{mk}) je uvedena v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

$$A_{s,k} = c_{s,k} \cdot 25,2 = 70,6 \cdot 25,2 = 1772,07 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$A_{m,k} = c_{m,k} \cdot 25,2 = 22,85 \cdot 25,2 = 575,86 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

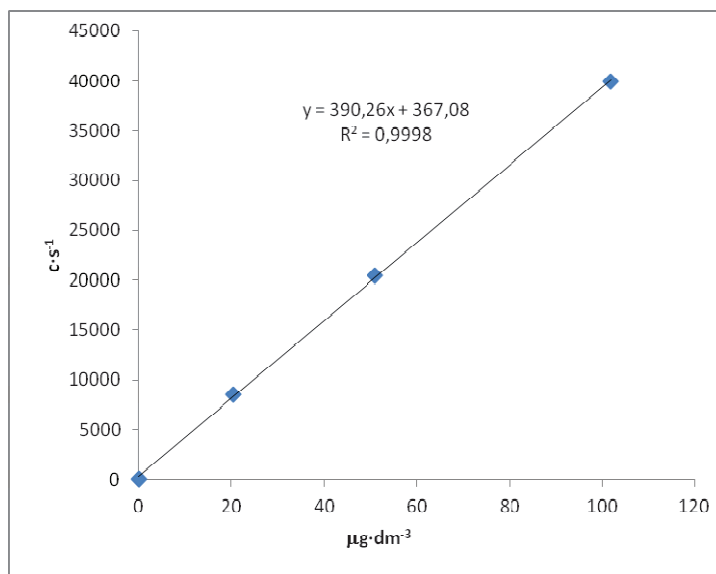
Tab. č.35: Výsledky stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{238}U

Označení vzorku		$c_{vz} \cdot s^{-1}$	$c_{vz} \cdot s^{-1} - c_{bl} \cdot s^{-1}$	$c_{p.v.} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c_{r.v} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c_{s,k} [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{m,k} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m,k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	červen	1904740	1904234	35,32	706,50	70,60	22,85	1772,07	575,86
	červenec	1907257	1906751	35,37	707,45	70,72	22,87	1775,00	576,34
	srpen	1643129	1642623	30,37	607,42	60,78	19,78	1525,55	498,49
	září	1695973	1695467	31,37	627,44	62,67	19,93	1572,98	502,27
	říjen	1662062	1661556	30,73	614,59	61,41	19,65	1541,40	495,15
	listopad	1913257	1912751	35,49	709,73	71,05	22,89	1783,37	576,83
	prosinec	1713794	1713288	31,71	634,19	63,41	20,28	1591,49	511,05
Běstvina	červen	1657136	1656124	30,63	306,27	30,58	6,99	767,66	176,14
	červenec	1520304	1519292	28,04	280,36	28,09	6,08	704,97	153,22
	srpen	1294917	1293905	23,77	237,68	23,75	5,34	596,04	134,63
	září	1325948	1324936	24,36	243,56	24,35	5,40	611,14	136,01
	říjen	1344890	1343878	24,71	247,14	24,71	5,39	620,26	135,84
	listopad	1650046	1649034	30,49	304,93	30,51	6,57	765,75	165,52
	prosinec	1700884	1699872	31,46	314,55	31,40	6,86	788,11	172,86

5.4.3. Stanovení celkového uranu izotopem ^{235}U

Tab. č.36: Naměřené hodnoty $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

$c_{\text{pr.}} [\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$
0	87,2
20,3676	8496,3
50,919	20509,7
101,8379	39938,9

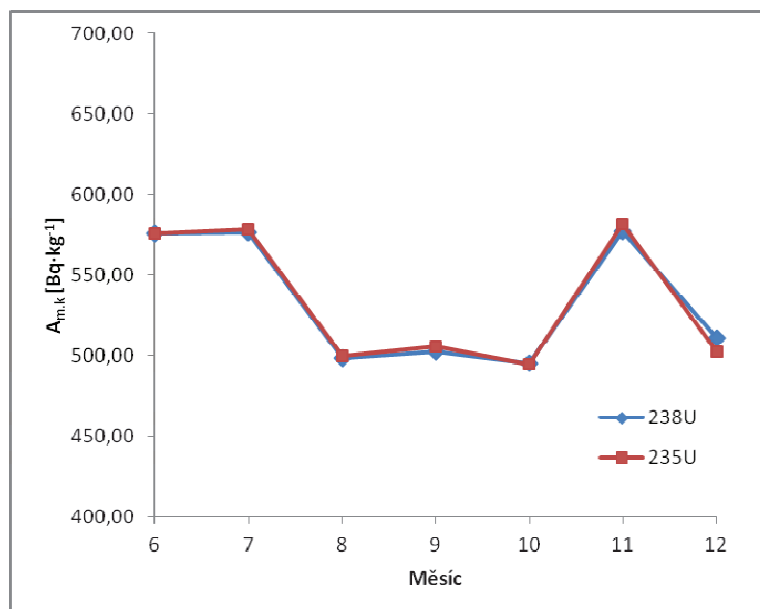


Graf č.17: Kalibrační křivka pro stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

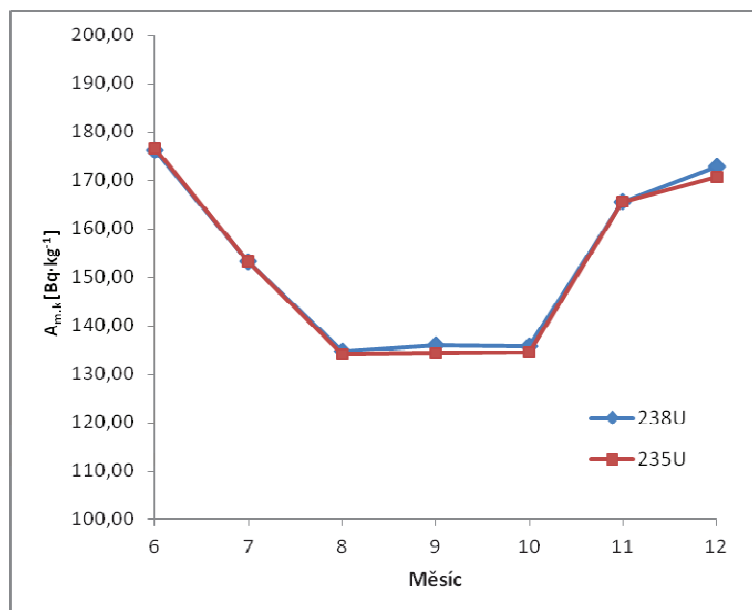
Výpočet hmotnostní koncentrace celkového uranu pomocí izotopu ^{235}U byl naprosto shodný s výpočtem pomocí izotopu ^{238}U , vycházelo se pouze z jiných naměřených signálů $\text{c} \cdot \text{s}^{-1}$, jiné kalibrační křivky a jiného signálu slepého vzorku, který byl $128,72 \text{ c}_{\text{bl}} \cdot \text{s}^{-1}$. Příklad výpočtu je uveden u izotopu ^{238}U . Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou v tab. č. 37.

Tab. č.37: Výsledky stanovení celkového uranu, detekcí izotopu ^{235}U

Označení vzorku		$c_{vz} \cdot s^{-1}$	$c_{vz} \cdot s^{-1} - c_{bl} \cdot s^{-1}$	$c_{p.v.} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c_{r.v} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c_{r.v.} [mg \cdot kg^{-1}]$	$c_{m.k} [mg \cdot kg^{-1}]$	$A_{s.k} [Bq \cdot kg^{-1}]$	$A_{m.k} [Bq \cdot kg^{-1}]$
Licoměřice	červen	14280,79	14152,07	35,32	706,45	70,60	22,85	1771,95	575,82
	červenec	14342,79	14214,07	35,48	709,63	70,93	22,94	1780,46	578,12
	srpen	12381,12	12252,40	30,45	609,10	60,95	19,84	1529,75	499,87
	září	12828,59	12699,87	31,60	632,03	63,13	20,08	1584,49	505,95
	říjen	12477,85	12349,13	30,70	614,05	61,36	19,63	1540,05	494,72
	listopad	14457,94	14329,22	35,78	715,53	71,63	23,08	1797,96	581,55
	prosinec	12658,56	12529,84	31,17	623,32	62,32	19,93	1564,21	502,29
Běstvina	červen	12609,71	12352,27	30,71	307,11	30,67	7,01	769,76	176,62
	červenec	11562,11	11304,67	28,03	280,26	28,08	6,08	704,73	153,17
	srpen	9856,57	9599,13	23,66	236,56	23,63	5,32	593,24	134,00
	září	10010,57	9753,13	24,05	240,51	24,04	5,33	603,49	134,31
	říjen	10168,37	9910,93	24,46	244,55	24,45	5,33	613,76	134,41
	listopad	12520,56	12263,12	30,48	304,82	30,50	6,57	765,49	165,46
	prosinec	12744,35	12486,91	31,06	310,56	31,00	6,77	778,10	170,67



Graf č.18: Znázornění aktivity uranu v mokrých kalech, v průběhu celého měření (Licoměřice)



Graf č.19: Znázornění aktivity uranu v mokrých kalech, v průběhu celého měření (Běstvína)

Porovnání aktivit uranu v sušinách kalů s výsledky externí laboratoře (GSA) je uvedeno v kapitole 6.1.

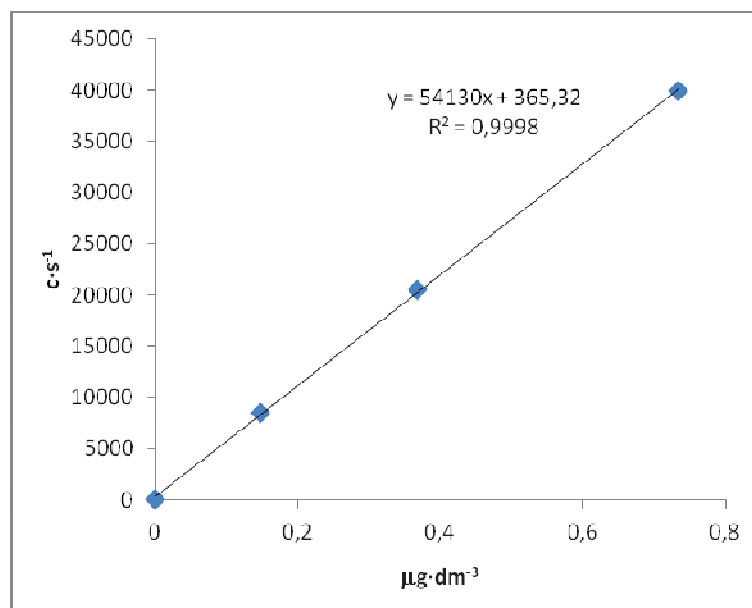
5.4.4. Izotopické složení kalů

✦ Zastoupení izotopu ²³⁵U

Zastoupení izotopu ²³⁵U v kalibračních roztocích se získalo z certifikovaného izotopického složení ²³⁵U (0,72101 %).

Tab. č.38: Naměřené hodnoty $c \cdot s^{-1}$ kalibračních roztoků pro stanovení izotopu ²³⁵U

$c_{pr} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$c \cdot s^{-1}$
0	84,1
0,1468	8496,3
0,3671	20509,7
0,7343	39938,9



Graf č.20: Kalibrační křivka pro stanovení izotopu ^{235}U

Všechny výsledky výpočtů jsou uvedeny v tab. č.39. Příklad výpočtu je uveden pro kal odebraný v červnu z lokality Licoměřice. Signál izotopu ^{235}U ve vzorku ($c_{\text{vz}}\cdot\text{s}^{-1}$) byl 14954,62 $\text{c}\cdot\text{s}^{-1}$. Signál izotopu ^{235}U ve slepém vzorku ($c_{\text{bl}}\cdot\text{s}^{-1}$) byl 128,72 $\text{c}\cdot\text{s}^{-1}$. Signál izotopu ^{234}U ve slepém vzorku ($c_{\text{bl}}\cdot\text{s}^{-1}$) byl 4,21 $\text{c}\cdot\text{s}^{-1}$. Z rozdílů signálu vzorků a blanku ($c_{\text{vz}}\cdot\text{s}^{-1} - c_{\text{bl}}\cdot\text{s}^{-1}$) pro ^{235}U , který byl 14825,90, se z regresní rovnice vypočítala koncentrace ^{235}U v proměřovaném vzorku ($c_{\text{p.v}}$) jako 0,2671 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. U vzorků z lokality Běstvina, byl signál slepého vzorku pro odpočet od signálu vzorku dvojnásobný, z důvodu rozdílného ředění. Vzorky z Licoměřic se ředily dvacetkrát, pipetáží 5 ml do 100ml odměrné baňky. Vzorky z Běstviny se ředily desetkrát, pipetáží 10 ml do 100ml odměrné baňky. Byla vypočtena koncentrace ve vzorku kalu po rozkladu $c_{\text{r.v}}$.

$$c_{\text{r.v}} = c_{\text{p.v}} \cdot 20 = 0,2547 \cdot 20 = 5,0942 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Následoval výpočet hmotnostní koncentrace uranu ($c_{\text{s.k}}$) ve vysušeném kalu. Rozklad probíhal převedením přibližně přesně 1 g kalu do 100ml odměrné baňky. Přesné navážky jsou uvedeny v tab. č.1. Pro kal z Licoměřic z měsíce června, byla navážka 1,0007 g. Tzn., že koncentrace kalu (c_{k}) v odměrné baňce byla 10,007 $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

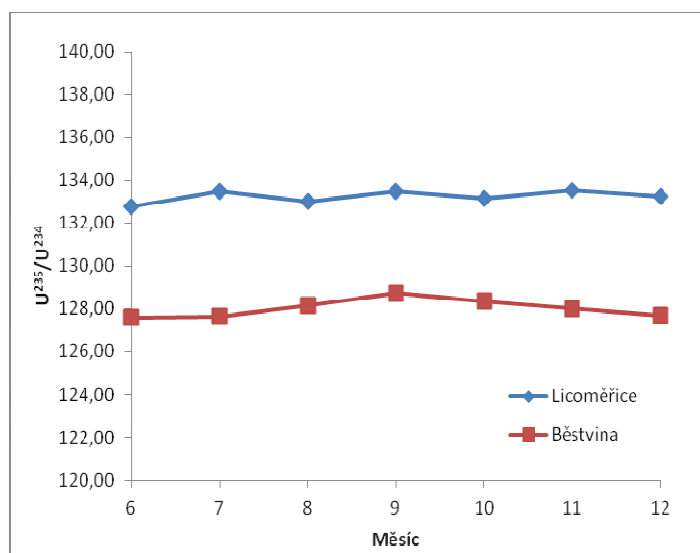
$$c_{\text{s.k}} = \frac{c_{\text{r.v.}}}{c_{\text{k}}} = \frac{5,0942}{10,007} = 0,5090 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Hmotnostní koncentrace uranu ($c_{\text{s.k}}$) odpovídá množství uranu v jednom kg suchého kalu. Následoval výpočet koncentrace uranu ($c_{\text{m.k}}$) v původním, tedy mokřém kalu. Hodnoty sušin ($\%_s$), jsou uvedeny v tab. č.1.

$$c_{\text{m.k}} = \frac{c_{\text{s.k}} \cdot \%_s}{100 \%} = \frac{0,5339 \cdot 32,37}{100} = 0,1648 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Tab. č.39: Výsledky stanovení izotopů ^{235}U a ^{234}U

Označení vzorku		$C_{VZ} \cdot S^{-1}$		$C_{VZ} \cdot S^{-1} - C_{BI} \cdot S^{-1}$		$C_{p.v.} [\mu g \cdot dm^{-3}]$	$C_{s.k.} [mg \cdot kg^{-1}]$	$C_{m.k.} [mg \cdot kg^{-1}]$	Poměr
		^{235}U	^{234}U	^{235}U	^{234}U	^{235}U	^{235}U	^{235}U	$^{235}U/^{234}U$
Licoměřice	červen	14280,79	103,04	14152,07	98,83	0,2547	0,5090	0,1648	132,76
	červenec	14342,79	102,99	14214,07	98,78	0,2558	0,5115	0,1654	133,47
	srpen	12381,12	89,40	12252,40	85,19	0,2196	0,4395	0,1430	133,00
	září	12828,59	92,13	12699,87	87,92	0,2279	0,4552	0,1448	133,47
	říjen	12477,85	89,87	12349,13	85,66	0,2214	0,4424	0,1416	133,15
	listopad	14457,94	103,92	14329,22	99,71	0,2580	0,5165	0,1664	133,52
	prosinec	12658,56	91,14	12529,84	86,93	0,2247	0,4494	0,1437	133,26
Běstvina	červen	12480,99	93,58	12352,27	89,37	0,2214	0,2211	0,0505	127,58
	červenec	11433,39	86,00	11304,67	81,79	0,2021	0,2025	0,0438	127,64
	srpen	9727,85	72,81	9599,13	68,60	0,1706	0,1704	0,0383	128,14
	září	9881,85	73,69	9753,13	69,48	0,1734	0,1734	0,0384	128,71
	říjen	10039,65	75,07	9910,93	70,86	0,1763	0,1763	0,0385	128,34
	listopad	12391,84	92,77	12263,12	88,56	0,2198	0,2199	0,0473	128,03
	prosinec	12615,63	94,48	12486,91	90,27	0,2239	0,2235	0,0488	127,67

Graf č.21: Grafické znázornění poměru izotopů $^{235}\text{U}/^{234}\text{U}$ v kalech, v průběhu celého měření

5.5. Výpočet a výsledky aktivity radia ve vodách

Vzorce pro výpočet aktivity, účinnosti, meze detekce a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v kapitole 4.5.4. Výpočet těchto hodnot prováděl automaticky software automatu EMS 3. Zde je uveden příklad výpočtu pro měsíc červen, pro kal z Licoměřic. Všechny naměřené a vypočtené výsledky jsou uvedeny v příloze č. 1.

Pro výpočet aktivity, byla softwarem spočítána účinnost měření kalibračního roztoku η ($\text{Imp} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$). Stanovení probíhalo dvakrát, paralelně vedle sebe po dobu 1000 s, tzn., že se sečetl počet impulsů ($N_k = 4396 \text{ Imp}$) i čas měření ($t_k = 2000 \text{ s}$). Počet impulsů pozadí ($N_p = 7$) se proměřoval pouze jednou, avšak po dobu 2000 sekund ($t_p = 2000 \text{ s}$). Kalibrační roztok se připravil ze standardního roztoku, o známé aktivitě $1814,37 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$, pipetáží 1 ml do 1000ml kádinky. Aktivita kalibračního roztoku byla tedy $1814,37 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, protože se jako A_k považuje aktivita použitého kalibračního roztoku, a toho se k měření

použilo 1 dm^{-3} , aktivita v 1 dm^{-3} byla $1,81437 \text{ Bq}$ ($A_k = 1,81437 \text{ Bq}$). Čas srážení byl zaznamenán na 8:50, měření proběhlo následující den v 8:29. Uplynulá doba tedy byla den a jedna hodina, součinitel K_t se odečetl z tab. č.3 ($K_t = 1,4733$).

Účinnost měření kalibračního roztoku se vypočítala podle vzorce:

$$\eta = \frac{\frac{N_k}{t_k} - \frac{N_p}{t_p}}{A_k \cdot K_{(t)}} = \frac{\frac{4396}{2000} - \frac{7}{2000}}{1,81437 \cdot 1,4561} = 0,8210 \text{ Imp} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Bq}^{-1}$$

I měření vzorků probíhalo dvakrát, paralelně vedle sebe po dobu 1000 s, tzn., že se sečetl počet impulsů ($N_v = 2171 \text{ Imp}$) i čas měření ($t_v = 2000 \text{ s}$). Počet impulsů pozadí ($N_p = 7$) se proměřoval pouze jednou, avšak po dobu 2000 sekund ($t_p = 2000 \text{ s}$). Účinnost η si program vypočítal dle předchozího vztahu. Čas srážení byl zaznamenán na 8:50, měření proběhlo následující den v 9:29. Uplynulá doba tedy byla den a jedna hodina, součinitel K_t se odečetl z tab. č.3 ($K_t = 1,4733$). Proměřoval se 1 litr vod ($V = 0,001 \text{ m}^3$).

Objemová aktivita ^{226}Ra ve vzorku a_v ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) se vypočítala podle vzorce:

$$a_v = \frac{\frac{N_v}{t_v} - \frac{N_p}{t_p}}{\eta \cdot K_{(t)} \cdot V} = 1000 \cdot \frac{\frac{2171}{2000} - \frac{7}{2000}}{0,8210 \cdot 1,4733 \cdot 0,001} = 894,58 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Jedinou výše nepopsanou hodnotou, sloužící k výpočtu meze detekce, je kvantil normálního rozdělení u . Pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$ je kvantil normálního rozdělení, podle ČSN 75 7600 1,645 ($u = 1,645$).

Mez detekce $a_{v,NV}$ ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) se vypočítala podle vzorce:

$$a_{v,NV} = u \cdot \frac{\sqrt{N_p \cdot \left(1 + \frac{t_p}{t_v}\right)}}{\eta \cdot t_p \cdot V} = 1,645 \cdot \frac{\sqrt{7 \cdot \left(1 + \frac{1000}{2000}\right)}}{0,8210 \cdot 1000 \cdot 0,001} = 6,49 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Mez detekce je objemová aktivita odpovídající nejmenšímu počtu impulsů, který ještě lze při daném měřicím uspořádání pokládat s pravděpodobností $1 - \alpha = 0,95$ za hodnotu přesahující pozadí.

Mez stanovitelnosti $a_{v,ND}$ ($\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$) se vypočítala podle vzorce:

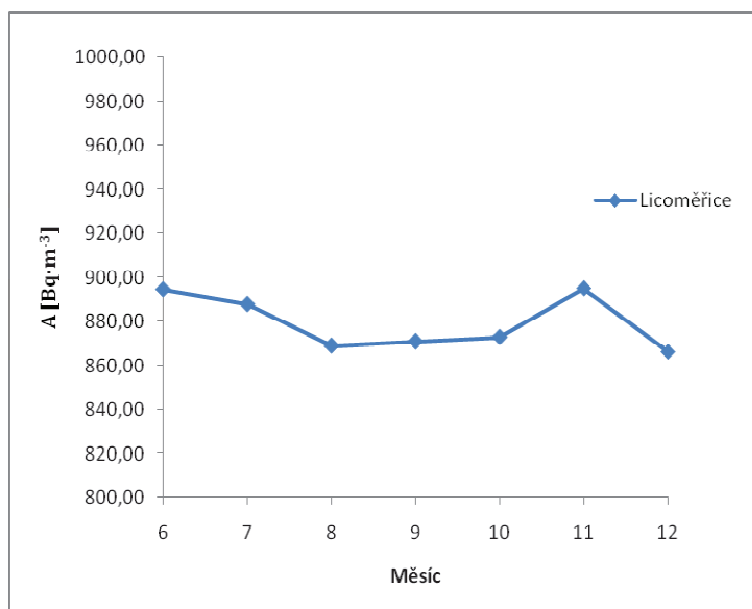
$$a_{v,ND} = \left(\frac{u^2}{\eta \cdot t_v \cdot V} + 2a_{v,NV} \right) = \left(\frac{1,645^2}{0,8210 \cdot 2000 \cdot 0,001} + 2 \cdot 6,49 \right) = 14,46 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$$

Je-li mez stanovitelnosti větší než $30 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, musí se stanovení opakovat. Mez stanovitelnosti je taková objemová aktivita, která s pravděpodobností větší než $1 - \beta = 0,95$ při daném uspořádání ještě způsobí počet impulsů větší, než odpovídá mezi detekce.

5.5.1. Souhrn výsledků aktivity radia ve vodách

Tab. č.40: Výsledná aktivita radia ve vodách

Oznáčení vzorku		A [Bq·m ⁻³]
Licoměřice	červen	894,58
	červenec	887,82
	srpen	868,90
	září	870,80
	říjen	872,96
	listopad	894,90
	prosinec	866,40
Běstvína	červen	<30
	červenec	<30
	srpen	<30
	září	<30
	říjen	<30
	listopad	<30
	prosinec	<30



Tab. č.41: Grafické znázornění aktivity radia ve vodách v průběhu celého měření

5.6. Výpočet a výsledky aktivity radia v kalech

5.6.1. Výpočet aktivity radia v původním kalu

Vzorce pro výpočet aktivity, účinnosti, meze detekce a meze stanovitelnosti jsou uvedeny v kapitole 4.5.4. Výpočet těchto hodnot prováděl automaticky software automatu EMS 3. Výpočet byl stejný jako u aktivity ve vodách. Aktivita na výstupu měření odpovídala množství kalu dodaného k analýze, bylo tedy nutné výsledek přepočítat na aktivitu radia v původním vlhkém kalu.

Do kádinky se odměřilo 50 ml rozloženého kalu podle kap. 4.2.2., což odpovídá absolutnímu množství přibližně 0,5 g kalu (přesné navážky (m_1) jsou uvedeny v tab. č.1). Odečtená aktivita A [Bq], tedy odpovídala přibližně 0,5 g kalu, bylo nutné ji přepočítat na A_s [Bq·kg⁻¹], což odpovídá aktivitě jednoho kg vyschlého kalu (m_2).

$$A_{s,k} = \frac{A \cdot m_2}{m_1} = \frac{0,44 \cdot 1000}{\frac{1,0007}{2}} = 872,47 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

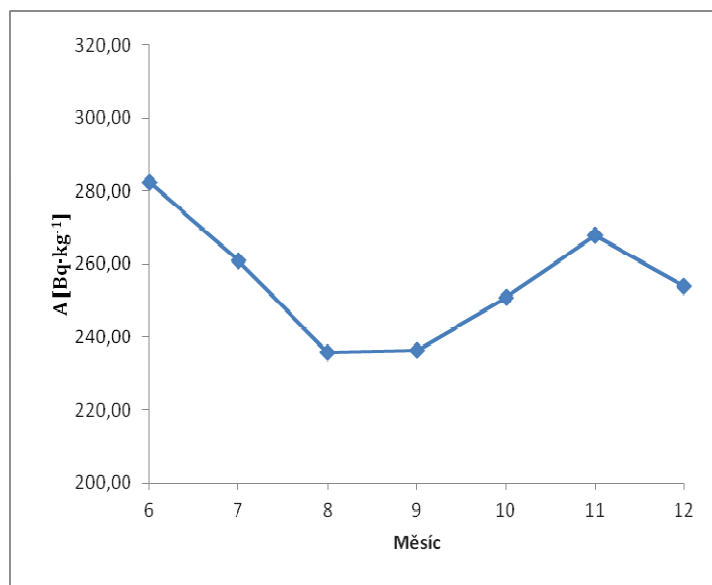
A_s se dále přepočítala na A_{sk} [Bq·kg⁻¹], tj. aktivita v původním kalu (sušina (%_s) je uvedena v tab. č.1). Všechny naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v příloze č.2.

$$A_{m,k} = \frac{A_s \cdot \%_s}{100} = \frac{879,38 \cdot 32,37}{100} = 284,66 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$$

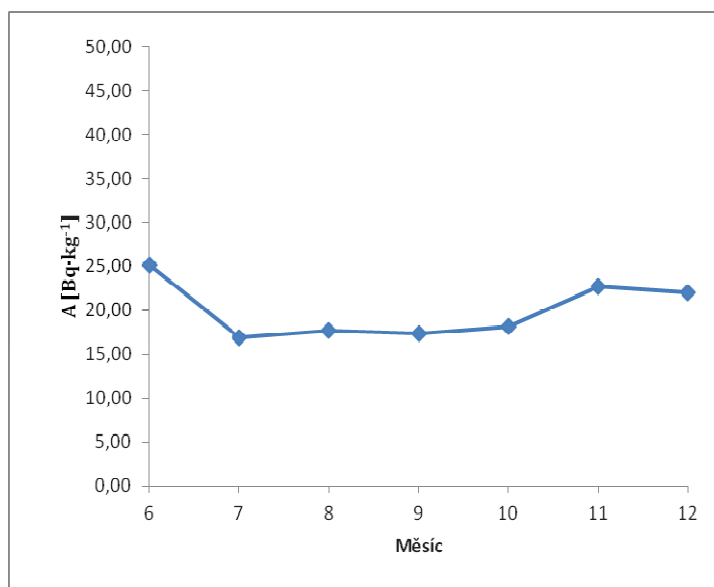
5.6.2. Souhrn výsledků aktivity radia v kalech

Tab. č.42: Výsledná aktivita radia v kalech

Oznáčení vzorku	$A_{s,k}$ [Bq·kg ⁻¹]	A_{mk} [Bq·kg ⁻¹]
Licoměřice	červen	872,47
	červenec	806,91
	srpen	724,33
	září	743,36
	říjen	783,76
	listopad	831,96
	prosinec	793,88
Běstvína	červen	109,88
	červenec	78,11
	srpen	78,93
	září	78,21
	říjen	83,48
	listopad	105,74
	prosinec	100,73



Graf č.22: Grafické znázornění aktivity radia v kalech v průběhu celého měření (Licoměřice)



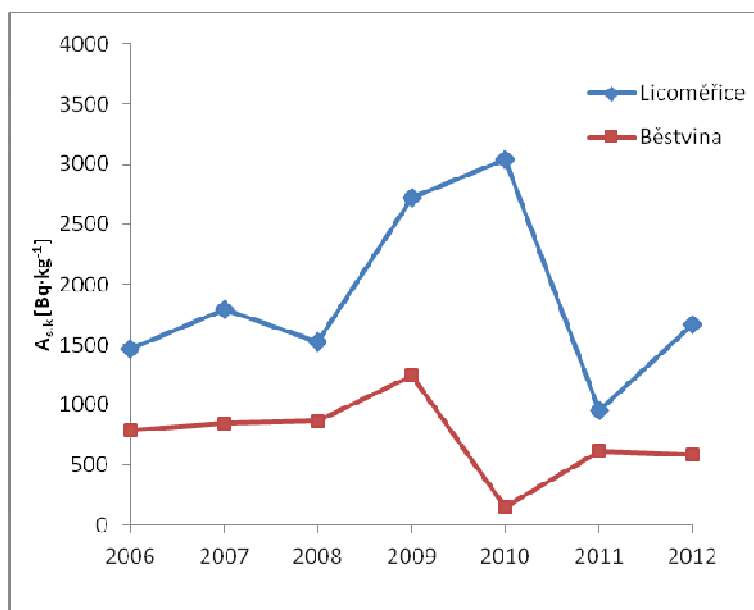
Graf č.23: Grafické znázornění aktivity radia v kalech v průběhu celého měření (Běstvína)

Porovnání aktivit radia v sušinách kalů s výsledky externí laboratoře (GSA) je uvedeno v kapitole 6.1.

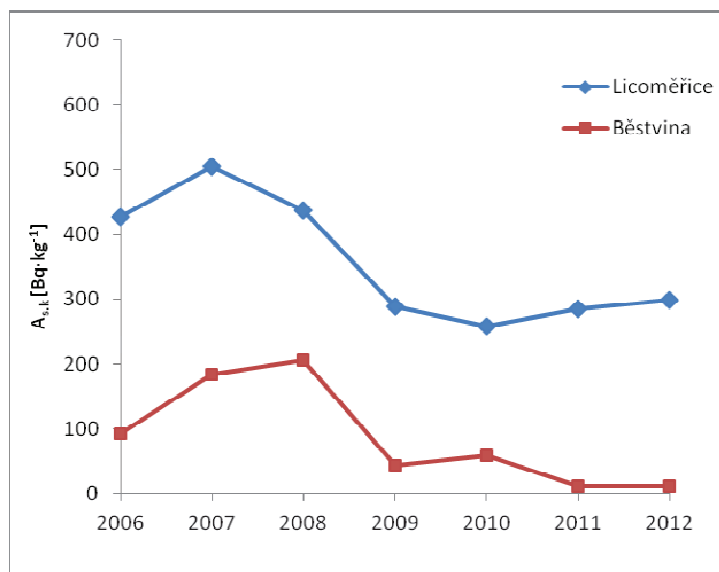
5.7. Výsledky poskytnuté externí laboratoří

Tab. č.43: Poskytnuté hodnoty aktivit uranu v sušině kalů za posledních šest let (GSA)

Označení vzorku		A Bq·kg ⁻¹	
		U	Ra
Licoměřice	2006	1466	428
	2007	1790	505
	2008	1524	438
	2009	2718	288
	2010	3036	259
	2011	956	286
	2012	1666	299
Běstvína	2006	792	93
	2007	844	183
	2008	864	205
	2009	1240	43
	2010	150	58
	2011	612	11
	2012	586	12



Graf č.24: Znárodnění aktivit uranu v sušině kalů za posledních šest let (GSA)

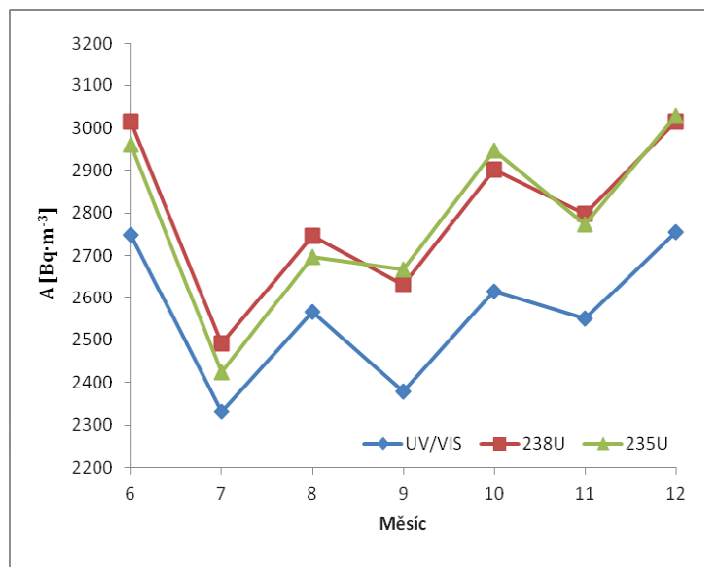


Graf č.25: Znázornění aktivit radia v sušině kalů za posledních šest let (GSA)

Roční výkyvy aktivit uranu v kalech jsou způsobeny proměnlivou koncentrací uranu v surových důlních vodách. Proměnlivost koncentrace uranu na sledovaných lokalitách je specifická a souvisí s množstvím povrchových vod, které vsakováním do ložisek promývají zvětralé stěny důlních prostor a tím způsobí zvyšování koncentrace uranu v důlních vodách.

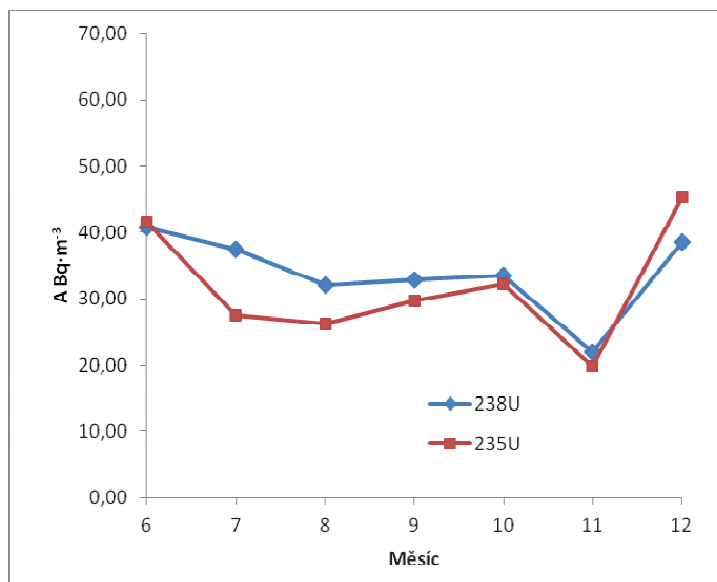
5.8. Porovnání výsledků a diskuze

5.8.1. Porovnání aktivity uranu ve vodách



Graf č.26: Grafické znázornění srovnání aktivit uranu ve vodách (Licoměřice)

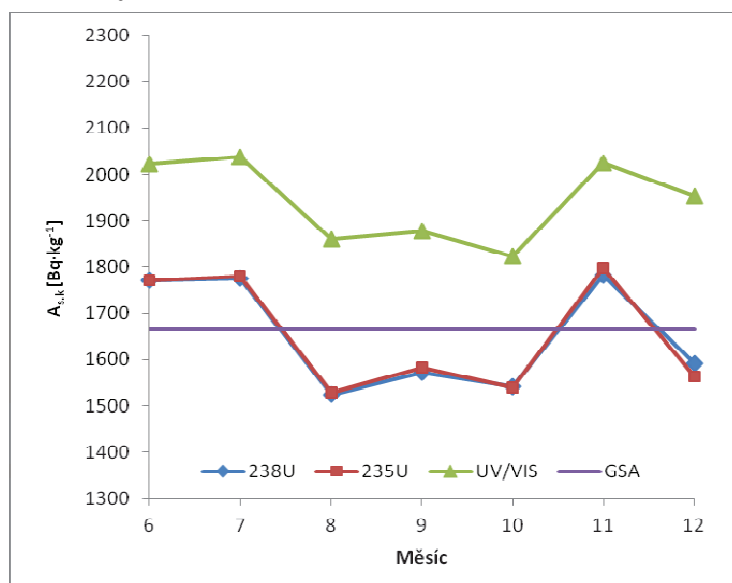
Výsledky naměřené na ICP-MS jsou v podstatě identické. Drobné odchylky od metody UV/VIS se pohybují v rozmezí kolem deseti procent, což je možné zdůvodnit rozdílnou citlivostí zvolených analytických metod.



Graf č.27: Grafické znázornění srovnání aktivit uranu ve vodách (Běstvína)

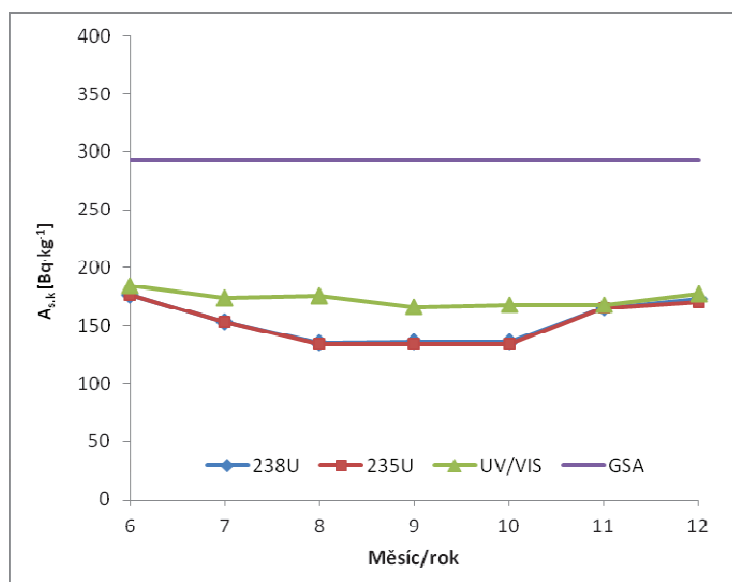
Výsledky metodou molekulární absorpční spektrometrie s dělením na silikagelu byly pod mezí stanovitelnosti, proto je v grafu uvedeno pouze srovnání analytické metody ICP-MS, pro oba izotopy uranu, které byly použity pro stanovení celkového uranu.

5.8.2. Porovnání aktivity uranu v kalech



Graf č.28: Grafické znázornění srovnání aktivit uranu v kalech (Licoměřice); experimentálně naměřených aktivit a hodnoty stanovené externí laboratoří (GSA)

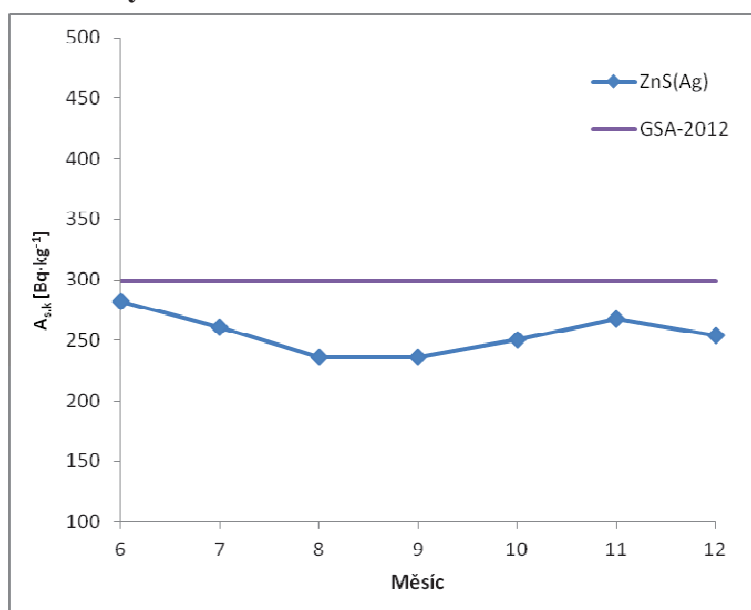
Výsledky naměřené na ICP-MS jsou v podstatě identické a drobné odchylky od metody UV/VIS, které se pohybují kolem deseti procent lze zdůvodnit rozdílnou citlivostí zvolených analytických metod. Ve srovnávaném roce 2012 bylo provedeno pouze jedno měření metodou GSA. Hodnota hmotnostní aktivity uranu stanovená externí laboratoří (GSA) je v podstatě shodná s průměrnou hodnotou z jednotlivých stanovení provedených metodou ICP-MS.



Graf č.29: Grafické znázornění srovnání aktivit uranu v kalech (Běstvína); experimentálně naměřených aktivit a hodnot poskytnutých externí laboratoří (GSA)

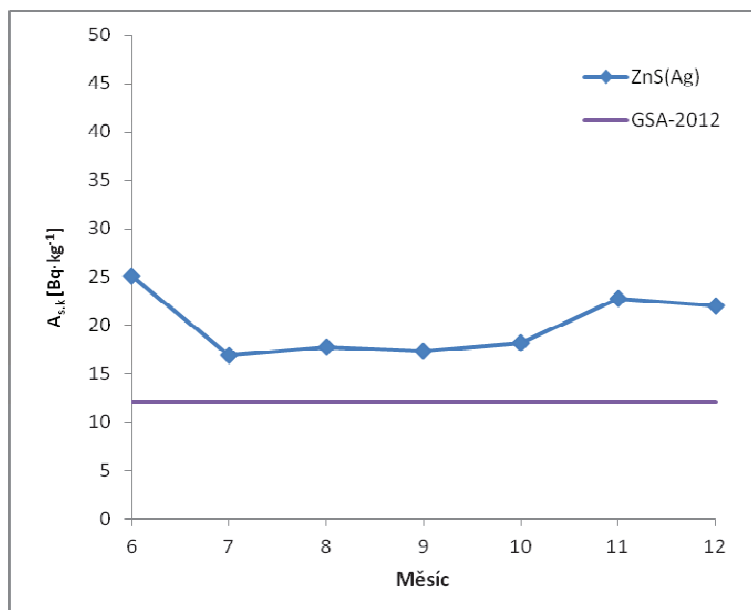
Výsledky naměřené na ICP-MS jsou opět podobné jako výsledky zjištěné fotometricky. Drobné odchylky od metody UV/VIS, které se pohybují kolem deseti procent, lze zdůvodnit rozdílnou citlivostí zvolených analytických metod. Ve srovnávaném roce 2012 bylo provedeno pouze jedno měření metodou GSA. Hodnota hmotnostní aktivity uranu stanovená externí laboratoří (GSA) je v porovnání s experimentálně naměřenými výsledky vyšší. Tato odchylka může souviset s tím, že aktivity uranu v kalech jsou v porovnání s Licoměricemi mnohem nižší a poměrně velký vliv na výsledky může mít způsob odběru vzorků. Vzorek určený pro stanovení aktivity externí laboratoří byl odebrán v květnu 2012. Jak je patrné z grafu č.24., jsou meziroční rozdíly aktivity uranu prováděné externí laboratoří mnohdy vyšší, než byl rozdíl mezi experimentálně naměřenými výsledky a hodnotou naměřenou externí laboratoří v roce 2012.

5.8.3. Porovnání aktivity radia v kalech



Graf č.30: Grafické znázornění srovnání aktivit radia v kalech (Licoměrice); experimentálně naměřených aktivit a hodnot poskytnutých externí laboratoří (GSA)

Ve srovnávaném roce 2012 bylo provedeno pouze jedno měření metodou GSA. Hodnota hmotnostní aktivity radia stanovená externí laboratoří (GSA) je v porovnání s experimentálně naměřenými výsledky mírně vyšší. Poměrně velký vliv na výsledky může mít způsob odběru vzorků. Vzorek určený pro stanovení aktivity externí laboratoří byl odebrán v květnu 2012. Jak je patrné z grafu č.25., jsou meziroční rozdíly aktivity radia prováděné externí laboratoří mnohdy vyšší, než byl rozdíl mezi experimentálně naměřenými výsledky a hodnotou naměřenou externí laboratoří v roce 2012.



Graf č.31: Grafické znázornění srovnání aktivit radia v kalech (Běstvina); experimentálně naměřených aktivit a hodnot poskytnutých externí laboratoří (GSA)

Ve srovnávaném roce 2012 bylo provedeno pouze jedno měření metodou GSA. Hodnota hmotnostní aktivity radia stanovená externí laboratoří (GSA) je v porovnání s experimentálně naměřenými výsledky mírně nižší. Tato odchylka může souviset s tím, že aktivity radia v kalech jsou v porovnání s Licoměřicemi mnohem nižší a poměrně velký vliv na výsledky může mít způsob odběru vzorků. Vzorek určený pro stanovení aktivity externí laboratoří byl odebrán v květnu 2012. Jak je patrné z grafu č.25., jsou meziroční rozdíly aktivity radia prováděné externí laboratoří (GSA) mnohdy vyšší, než byl rozdíl mezi experimentálně naměřenými výsledky a hodnotou naměřenou externí laboratoří v roce 2012.

6. ZÁVĚR

Cílem experimentální části této diplomové práce bylo potvrdit a nalézt zdroj aktivity v kalech vznikajících čištěním důlních vod na lokalitě Běstvína, kde v minulosti probíhala těžba fluoritových a barytových rud. Vzhledem k tomu, že dlouhodobé aktivity radionuklidů v surových důlních vodách na této lokalitě byly pod mezí stanovitelnosti laboratorních metod, které používal o.z. GEAM, byly vybrány pro stanovení uranu metody s nižší mezí stanovitelnosti (UV/VIS a ICP-MS). Pro ověření hmotnostní aktivity radia v kalech byla vybrána radiochemická metoda se scintilátorem ZnS(Ag).

Hmotnostní aktivity obou sledovaných radionuklidů, které jsou dlouhodobě měřeny externí laboratoří, byly experimentálním měřením potvrzeny. Mírné rozdíly v hodnotách stanovených experimentálně a externí laboratoří byly způsobeny různými obdobími odběru vzorků, jejich četností a rozdílnou citlivostí zvolených analytických metod. Přes drobné odchylky ve výsledcích měření lze konstatovat, že experimentálním měřením byly potvrzeny dlouhodobě stanovované hodnoty aktivit v kalech z čistíren důlních vod Běstvína a Licoměřice.

Hmotnostní aktivity uranu v surových důlních vodách z lokality Běstvína jsou tak nízké, že pro jejich stanovení musela být využita metoda ICP-MS. Pouze touto metodou se podařilo prokázat, že zdrojem možné aktivity uranu v kalech je jeho přítomnost v důlních vodách.

Izotopový poměr uranu ^{235}U a ^{234}U stanovený metodou ICP-MS v důlních vodách a kalech z lokality Licoměřice je prakticky shodný. Poměr izotopů z vod a kalů na neuranovém ložisku Běstvína je také téměř srovnatelný. V přírodním uranu je izotopový poměr ^{235}U a ^{234}U přibližně 132. Izotopový poměr experimentálně stanovený na ložisku Licoměřice byl víceméně srovnatelný, přibližně 133. Tentýž poměr experimentálně stanovený na lokalitě Běstvína byl o málo nižší, cca 128. Stanovení izotopového poměru nebylo hlavním cílem diplomové práce. Při měření uranu na ICP-MS se tato možnost nabízela a protože dosud izotopový poměr v důlních vodách nebyl nikdy stanovován, bylo po dohodě s o.z. GEAM toto měření provedeno.

Pro objasnění rozdílu mezi izotopovým poměrem v přírodním uranu a experimentálně naměřenými výsledky by bylo nutné provést obsáhlejší výzkum s větším počtem analýz.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ČDV	Čistírna důlních vod
DRM	Dolní regulační mez
DVM	Dolní výstražná mez
GC	Plynová chromatografie
GSA	Gamaspektrometrická analýza
HRM	Horní regulační mez
HVM	Horní výstražná mez
CHKO	Chráněná krajinná oblast
ICP	Indukčně vázané plazma
IZ	Ionizující záření
MS	Hmotnostní spektrometrie
PAA	Polyakrylamid
PE	Polyethylen
SÚJB	Státní úřad jaderné bezpečnosti
SZLAB	Středisko zkušebních laboratoří
$T_{1/2}$	Poločas rozpadu
TRN	Terestriální radionuklid
UV	Ultrafialová oblast světla
VIS	Viditelná oblast spektra

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZROJŮ

- [1] GREENWOOD, N., EARNSHAW, A.: *Chemistry of the Elements*. Informatorium, 1993. 1542 s.
- [2] *Uran (prvek)*. [online]. [cit. 2013-02-11] Dostupné z: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Uran_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Uran_(prvek))
- [3] *Uran*. [online]. [cit. 2013-02-11] Dostupné z: <http://www.prvky.com/92.html>
- [4] Cvičení z jaderné chemie. [online]. [cit. 2012-11-27] Fjfi.cvut.cz. Dostupné z: www.fjfi.cvut.cz/kjch/materialy/RCHP/Eman.pdf
- [5] HÁLA, J.: *Radioaktivita, ionizující záření, jaderná energie*. Brno: Konvoj, 1998.
- [6] Radiobiologie. [online]. [cit. 2013-02-11] Dostupné z: <http://fbmi.sirdik.org/>
- [7] *Výskyt radonu v České republice*. [online]. [cit. 2013-03-19] Dostupné z: <http://www.radonovyprogram.cz/radon/vyskyt-radonu-v-ceske-republice>
- [8] YUEHAN, S., a GUANGLI, G.: *Mining Science and Technology*. London: Taylor & Francis group plc, 2004.
- [9] NEZNAL, M.: *Odborný posudek-opakované měření okamžitých hodnot objemové aktivity radonu v monitorovací síti v okolí ložiska Rožná-DIAMO*, státní podnik o.z. GEAM, Dolní Rožínka, 3. 12. 2008
- [10] KOLÁŘ, Karel; REITERMAN, Pavel. *Stavební materiály pro SPŠ stavební*. Praha: Grada Publishing a.s., 2012. ISBN 8024740702.
- [11] *Radonová stopa*. [online]. [cit. 2013-03-21] Dostupné z: <http://www.radon.xf.cz/vbudovach.html>
- [12] BELOUSOVA, I., ŠTUKKENBERG, J.: *Přirozená radioaktivita*. SZdN, 1963.
- [13] JĚŽ, J.: *Sanace následků těžby a úpravy uranové rudy v oblasti Dolní Rožínky* (online) DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM. Dostupné z: <http://slon.diamo.cz/hpvt/2008/sanace/S01.pdf>
- [14] *Diamo*. [online]. [cit. 2013-03-22] Dostupné z: <http://www.diamo.cz>
- [15] JEŽOVÁ, V., TOMAN, F.: *Vývoj zpracování uranové rudy na chemické úpravně během 40 let*. Diamo s.p., o.z. GEAM, závod chemická úpravna. 2009.
- [16] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Pásové cesty a mletí*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 1
- [17] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Zahušťování*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 2
- [18] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Alkalické loužení*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 2
- [19] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Alkalická sorpce*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 2
- [20] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Eluce a separační eluce*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 2
- [21] *Pokyny pro obsluhu a údržbu zařízení. Společné procesy*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, vydání č. 2
- [22] *Pracovní pokyn č. 03. Prostory SZLAB a pravidla pro pohyb cizích osob v těchto prostorech*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří SZLAB, vydání č. 7

- [23] *O ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon) § 40.* In: č.44/1988 Sb.
- [24] SEQUENS, E., HLASOVÁ, E.: *Ekonomické a ekologické důsledky těžby uranu v České republice.* 2002
- [25] *Následky chemické těžby uranu ve Stráži pod Ralskem.*[online]. [cit. 2013-02-11]
Dostupné z: <http://www.enviweb.cz>
- [26] *Maps.google.* [online]. [cit. 2013-03-23] Dostupné z: <http://maps.google.cz/>
- [27] ŠENK, B.: *Útlum rudného hornictví: Odstraňování zátěží rudného hornictví ve správě o.z. GEAM Dolní Rožínka.* DIAMO, státní podnik Stráž pod Ralskem, odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka 2003.
- [28] ŠENK, Blahomír. *Útlum uranového hornictví: Likvidace těžby a úpravy uranu na lokalitách ve správě o.z. GEAM Dolní Rožínka.* DIAMO, státní podnik Stráž pod Ralskem, odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka 2003.
- [29] DEDKOVA, O., SHVOEVA,S., SAVVIN, M.: *Sorption-spectrometric Determination of Thorium(IV) and Uranium(VI) with the Reagent Arsenazo III on the Solid Phase of a Fibrous Material Filled with a Cation Exchanger.* [cit. 2012-12-14]
- [30] MEIER, H., HESSE, M.: *Spektroskopische Methoden in der organischen chemie.* Stuttgart: Georg Thieme Verlag KG, 2012. ISBN 978-3-13-576108-4.
- [31] SINICA, A.: *Spektrofotometrie ve viditelné oblasti světla.* Praha, 2008.
- [32] KHALILI, F.: *Sorption of Uranium (VI) and Thorium (IV) by Jordanian Bentonite.* Chemistry Department. 2012.
- [33] HAVEL, J., SOMMER, L.: *Chromogenic reactions of uranium.* Brno: Univerzita J. E. Purkyně, 1973. 166 s.
- [34] KHAN, H.: *Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid.* Department of Chemistry. 2005.
- [35] BURGER, S.: *Determination of impurities in uranium matrices by time-of-flight ICP-MS using matrix-matched method.* Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. 2007, 274, s. 491-505.
- [36] *Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.* Chem. Listy. 2004, č. 98.
- [37] JARVIS, K. E., GRAY, A. L., HOUK, R. S.: *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.* 1992th edition. USA: Chapman and Hall, 1992. 377s.
- [38] GODOY, Maria. *Determination of total content and isotopic compositions of plutonium and uranium in environmental samples for safeguards purposes by ICP-QMS.* [cit. 2012-12-24]
- [39] THOMAS, Robert. *A Beginner's Guide to ICP-MS. Tutorial spectroscopy.* 2001, 40 s.
- [40] *Instrumentální analytické metody.* [online]. [cit. 2013-03-24] Dostupné z: http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/im/_private/strucny_prehled.htm
- [41] ZHENG, J.: *Determination of U isotope ratios in sediments using ICP-QMS after sample cleanup with anion-exchange and extraction chromatography.* [online]. [cit. 2013-1-02]
- [42] ČSN EN ISO 5667-15. *Jakost vod - Odběr vzorků: Část 13: Pokyny pro konzervaci a manipulaci se vzorky kalu a sedimentu.* 2011.

- [43] KREJČÍ, V.: *Scintilační detektory*. Jihočeská universita v Českých Budějovicích Pedagogická fakulta. 2002, č. 2.
- [44] *Cvičení z jaderné chemie* [online]. 13. 10. 2009 [cit. 2011-04-27]. Fjfi.cvut.cz. Dostupné z: <www.fjfi.cvut.cz/kjch/materialy/RCHP/Eman.pdf>.
- [45] ČSN EN ISO 5667-10. Jakost vod - Odběr vzorků: Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod. 2011.
- [46] ČSN EN ISO 5667-13. Jakost vod - Odběr vzorků: Část 13: Návod pro odběr vzorků kalů. 2011.
- [47] ČSN EN ISO 5667-15. Jakost vod - Odběr vzorků: Část 13: Pokyny pro konzervaci a manipulaci se vzorky kalu a sedimentu. 2011.
- [48] SOP. č. 35. Rozklad pevných vzorků kyselinami, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří SZLAB, vydání č. 2, platnost od 6. 6. 2002, účinnost od 10. 5. 2007
- [49] SOP. č. 02. Stanovení uranu, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří SZLAB, vydání č. 4
- [50] SOP. č. 06. Stanovení objemové aktivity ^{226}Ra ve vodách, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří SZLAB, vydání č. 1
- [51] *Empos.cz. Alfa, beta automaty EMS 3 a EMS 3_2* [online]. [cit. 2013-04-12]. <http://www.empos.cz/attachments/d/d8434252445c57e10dff2f498d2f246a.pdf>
- [52] KELNER, V.: *Princip a praxe radiační ochrany*. Praha: AZIN CZ, 2000. ISBN 80-238-3703-6.
- [53] *Kvalimetrie 7. Validace analytických metod*, EURACHEM-ČR, Praha 1999, ISBN 80-901868-4-X.
- [54] SOP. č. 51. CHKU – ICP/MS, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří SZLAB, vydání č. 3

9. SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha č. 1 Naměřené a vypočtené hodnoty při stanovení aktivity radia ve vodách
- Příloha č. 2 Naměřené a vypočtené hodnoty při stanovení aktivity radia v kalech

Příloha č.1: Naměřené a vypočtené hodnoty při stanovení aktivity radia ve vodách

Označení vzorku	t [s]	n	V [dm ³]	Np [Imp]	η [l·s ⁻¹ ·Bq ⁻¹]	Nv [Imp]	Čas srážení	Čas měření	A [Bq·m ⁻³]	A _{Nv} [Bq·m ⁻³]	A _{ND} [Bq·m ⁻³]	N _i	N ₂	K _i	
Licoměňice	červen	1000	2	1	7	0,8210	2171	2.7.2012 8:50	3.7.2012 9:29	894,58	6,49	14,63	1082	1089	1,4733
	červenec	1000	2	1	7	0,8577	2277	1.8.2012 8:30	2.8.2012 10:22	887,82	6,21	14,01	1137	1140	1,4905
	srpen	1000	2	1	7	0,8577	2254	3.9.2012 8:30	4.9.2012 11:18	868,90	6,21	14,01	1129	1125	1,5075
	září	1000	2	1	7	0,8483	2209	4.10.2012 9:30	5.10.2012 11:26	870,80	6,28	14,16	1104	1105	1,4905
	říjen	1000	2	1	7	0,8575	2264	5.11.2012 8:10	6.11.2012 11:06	872,96	6,22	14,01	1134	1130	1,5075
	listopad	1000	2	1	7	0,8290	2193	3.12.2012 8:40	4.12.2012 9:16	894,90	6,43	14,49	1092	1101	1,4733
	prosinec	1000	2	1	7	0,8390	2174	1.1.2013 8:30	2.1.2013 10:16	866,40	6,35	14,32	1085	1089	1,4905
Běstvína	červen	1000	2	1	7	0,8210	27	2.7.2012 8:50	3.7.2012 9:49	8,27	6,49	14,63	12	15	1,4733
	červenec	1000	2	1	7	0,8577	36	1.8.2012 8:30	2.8.2012 10:42	11,34	6,21	14,01	9	27	1,4905
	srpen	1000	2	1	7	0,8577	31	3.9.2012 8:30	4.9.2012 11:38	9,28	6,21	14,01	11	20	1,5075
	září	1000	2	1	7	0,8483	30	4.10.2012 9:30	5.10.2012 11:46	9,10	6,28	14,16	17	13	1,4905
	říjen	1000	2	1	7	0,8575	35	5.11.2012 8:10	6.11.2012 11:26	10,83	6,22	14,01	12	23	1,5075
	listopad	1000	2	1	7	0,8290	17	3.12.2012 8:40	4.12.2012 9:36	4,09	6,43	14,49	5	12	1,4733
	prosinec	1000	2	1	7	0,8390	38	1.1.2013 8:30	2.1.2013 10:36	12,39	6,35	14,32	16	22	1,4905
Kalibrační roztok	červen	1000	2	1	7	0,8307	4396	2.7.2012 8:50	3.7.2012 8:29	1814,37			2164	2232	1,4561
	červenec	1000	2	1	7	0,8677	4646	1.8.2012 8:30	2.8.2012 9:22	1814,37			2277	2369	1,4733
	srpen	1000	2	1	7	0,8675	4699	3.9.2012 8:30	4.9.2012 10:18	1814,37			2364	2335	1,4905
	září	1000	2	1	7	0,8582	4595	4.10.2012 9:30	5.10.2012 10:26	1814,37			2286	2309	1,4733
	říjen	1000	2	1	7	0,8673	4698	5.11.2012 8:10	6.11.2012 10:06	1814,37			2352	2346	1,4905
	listopad	1000	2	1	7	0,8388	4439	3.12.2012 8:40	4.12.2012 8:16	1814,37			2253	2186	1,4561
	prosinec	1000	2	1	7	0,8488	4545	1.1.2013 8:30	2.1.2013 9:16	1814,37			2284	2261	1,4733

Příloha č.2: Naměřené a vypočtené hodnoty při stanovení aktivity radia v kalech

Označení	t [s]	n	V [dm ³]	Np [Imp]	η [1·s ⁻¹ ·Bq ⁻¹]	Nv [Imp]	Čas srážení	Čas měření	A [Bq]	A _s [Bq·kg ⁻¹]	A _{sk} [Bq·kg ⁻¹]	A _{Nv} [Bq·m ⁻³]	A _{ND} [Bq·m ⁻³]	N _i	N ₂	K _i
Licoměnice	červen	1000	2	1	0.8307	1063	2.7.2012 8:50	3.7.2012 8:49	0,44	872,47	282,42	6,42	14,46	534	529	1,4561
	červenec	1000	2	1	0.8677	1040	1.8.2012 8:30	2.8.2012 9:42	0,40	806,91	260,95	6,14	13,85	522	518	1,4733
	srpen	1000	2	1	0.8675	943	3.9.2012 8:30	4.9.2012 10:38	0,36	724,33	235,77	6,14	13,85	480	463	1,4905
	září	1000	2	1	0.8582	948	4.10.2012 9:30	5.10.2012 10:46	0,37	743,36	236,39	6,21	14,00	478	470	1,4733
	říjen	1000	2	1	0.8673	1021	5.11.2012 8:10	6.11.2012 10:26	0,39	783,76	250,80	6,15	13,85	509	512	1,4905
	listopad	1000	2	1	0.8388	1022	3.12.2012 8:40	4.12.2012 8:36	0,42	831,96	268,06	6,35	14,32	513	509	1,4561
	prosinec	1000	2	1	0.8488	1000	1.1.2013 8:30	2.1.2013 9:36	0,40	793,88	253,88	6,28	14,15	498	502	1,4733
	červen	1000	2	1	0.8307	140	2.7.2012 8:50	3.7.2012 9:09	0,05	109,88	25,11	6,42	14,46	72	68	1,4561
	červenec	1000	2	1	0.8677	107	1.8.2012 8:30	2.8.2012 10:02	0,04	78,11	16,91	6,21	14,01	52	55	1,4905
	srpen	1000	2	1	0.8675	109	3.9.2012 8:30	4.9.2012 10:58	0,04	78,93	17,76	6,14	13,85	57	52	1,4905
Běstvína	září	1000	2	1	0.8582	106	4.10.2012 9:30	5.10.2012 11:06	0,04	78,21	17,34	6,28	14,16	50	56	1,4905
	říjen	1000	2	1	0.8673	115	5.11.2012 8:10	6.11.2012 10:46	0,04	83,48	18,21	6,22	14,01	56	59	1,5075
	listopad	1000	2	1	0.8388	136	3.12.2012 8:40	4.12.2012 8:56	0,05	105,74	22,77	6,35	14,32	66	70	1,4561
	prosinec	1000	2	1	0.8488	133	1.1.2013 8:30	2.1.2013 9:36	0,05	100,73	22,01	6,28	14,15	64	69	1,4733
									A _k [Bq·m ⁻³]							
	červen	1000	2	1	0.8307	4396	2.7.2012 8:50	3.7.2012 8:29	1814,37					2164	2232	1,4561
	červenec	1000	2	1	0.8677	4646	1.8.2012 8:30	2.8.2012 9:22	1814,37					2277	2369	1,4733
	srpen	1000	2	1	0.8675	4699	3.9.2012 8:30	4.9.2012 10:18	1814,37					2364	2335	1,4905
	září	1000	2	1	0.8582	4595	4.10.2012 9:30	5.10.2012 10:26	1814,37					2286	2309	1,4733
	říjen	1000	2	1	0.8673	4698	5.11.2012 8:10	6.11.2012 10:06	1814,37					2352	2346	1,4905
Kalibrační roztok	listopad	1000	2	1	0.8388	4439	3.12.2012 8:40	4.12.2012 8:16	1814,37					2253	2186	1,4561
	prosinec	1000	2	1	0.8488	4545	1.1.2013 8:30	2.1.2013 9:16	1814,37					2284	2261	1,4733

