TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Kaisa Putk

VEEPROOVIDE ETTEVALMISTAMISMETOODIKA VALIDEERIMINE RAADIUMI ISOTOOPIDE AKTIIVSUSE KONTSENTRATSIOONIDE GAMMASPEKTROMEETRILISEKS MÄÄRAMISEKS

Keskkonnatehnoloogia õppekava magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Siiri Suursoo, MSc
Madis Kiisk, PhD

Tartu 2016

Veeproovide ettevalmistamismetoodika valideerimine raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide gammaspektromeetriliseks määramiseks.

Magistritöö eesmärk on valideerida Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris kiirem ja vähem töömahukas gammaspektromeetriliselt mõõdetavate veeproovide ettevalmistamise metoodika. Analüütideks on ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid, kuna Eesti põhjaveelise päritoluga joogivees on põhilisteks doositekitajateks just need raadiumi isotoobid. Lõputöö eesmärgi saavutamiseks uuriti kaas-sadestamismetoodika jaoks olulisi valideerimise parameetreid – selektiivsus, kordustäpsus, tõesus, saagis, robustsus, jälgitavus ja määramispiir. Selleks analüüsiti veeproove, mis olid ettevalmistatud nii kaas-sadestamismetoodikaga kui ka varem kasutuses olnud aurutamismetoodikaga. Tulemustest järeldus, et kaas-sadestamisega tehtud proovide tulemused on usaldusväärsed piisava täpsusega ja metoodika vastab oma eesmärgile. Seega on kaas-sadestamismetoodika kasutusele võtmine Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris igati õigustatud.

Gammaspektromeetria, valideerimine, raadiumi isotoobid veeproovides

CERCS kood: P180 Metroloogia, instrumentatsioon

Validation of a sample preparation procedure for determining activity concentrations of radium isotopes in water by gamma spectrometry.

The aim of this study is to validate a more rapid and less labor-intensive water sample preparation procedure for gammaspectrometrical determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Laboratory of Environmental Physics, Institute of Physics, University of Tartu. These radium isotopes are significant because the calculation of the annual effective dose from drinking water in Estonia is based on activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra. In order to investigate significant validation characteristics of co-precipitation, water samples were prepared and analysed with two different preparation procedures – co-precipitation and evaporation. The following validation parameters were determined: selectivity, repeatability, reproducibility, trueness, robustness, traceability, recovery and minimal detectable activity. The analysis revealed that results of the analysis procedure are reliable with sufficient accuracy and the procedure is fit for its purpose. Thus, using this procedure in the Laboratory of Environmental Physics, Institute of Physics, University of Tartu is justified.

Gamma spectrometry, validation, radium isotopes in water samples

CERCS code: P180 Metrology, physical instrumentation

Sisukord

1 Sissejuhatus 5
2 Kirjanduse ülevaade 7
2.1 Raadium 7
2.2 Radoon 8
2.3 Meetodid raadiumisisalduse määramiseks veeproovides 8
2.3.1 Gammaspektromeetria 8
2.3.2 Vedelikstsintillatsioon 11
2.3.3 Alfaspektromeetria 12
2.3.4 Lucase kamber 13
2.4 Proovide ettevalmistamismeetodid 13
2.4.1 Kaas-sadenemine $Ba(Ra)SO_4$ ja/või $Pb(Ra)SO_4$-ga 14
2.4.2 Selektiivsete filtrite kasutamine 14
2.4.3 Raadiumi eraldamine ioonvahetiga 14
3 Metoodika 16
3.1 Proovide ettevalmistamine 16
3.1.1 Aurutamismetoodika 16
3.1.2 Kaas-sadestamismetoodika 18
3.2 Proovide mõõtmine 18
3.3 Proovide analüüsimine 19
4 Valideerimine 23
4.1 Valideerimise parameetrid 23
4.1.1 Selektiivsus 23
4.1.2 Kordustäpsus 24
4.1.3 Tõesus (saagis) 24
4.1.4 Jälgitavus 26
4.1.5 Määramispiir 27
4.1.6 Robustsus 28
5 Tulemused ja analüüs 29
5.1 Korratavus ja selektiivsus 29
5.2 Korduvus ja robustsus 31
5.3 Korduvus ja korratavus uhtevee proovides 33
5.4 Saagis ja X-kaart 36
5.5 Määramispiir 39
5.6 Radoonileke 40
5.7 Laboritevaheline võrdlusmõõtmine 42

6 Kokkuvõte 46
7 Summary 48
8 Kasutatud kirjandus 50
9 Lisad 53
9.1 Lisa 1. Uraani, tooriumi ja aktiiniumi lagunemisread 53
9.2 Lisa 2. Proovi analüüsi tulemusel tekkinud raport 54

1 Sissejuhatus

Seoses Eesti joogivee kvaliteedi nõuete harmoneerimisega Euroopa Liidu seadusandlusega on Eesti veekäitlejatel alates 2008. aasta 30. juunist kohustus määrata kasutusel olevate puurkaevude vee radioloogilised näitajad (efektiivdoos ja triitiumisisaldus) iga kümne aasta tagant (sotsiaalministri määrus nr 81, 2005). Peale selle tuleb ka ühisveevärgi puurkaevu rajamisel enne selle kasutusele võtmist määrata vee radioloogilised näitajad, juhul kui puurkaev avab Ordoviitsium-Kambriumi või Kambrium-Vendi põhjaveekihi (keskkonnaministri määrus nr 37, 2010). Lisaks kahele eelnevale on vaja vee radioloogilisi näitajaid ka riikliku seire tarvis.

Eesti põhjaveelise päritoluga joogivees on põhilisteks doositekitajateks raadiumi isotoobid ^{226}Ra ja ^{228}Ra (Kiisk *et al*, 2011). ^{226}Ra ja ^{228}Ra kõrgemad sisaldused võivad esineda just Kambrium-Vendi põhjaveekihis, mis on tingitud põhjavee kokkupuutest uraani ja tooriumit sisaldavate kivimitega (Kiirguskeskus, 2005).

Kiirgusdoosi leidmiseks on vaja tuvastada doosi tekitavate raadiumi isotoopide kontsentratsioonid. Üks võimalusi raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide leidmiseks on veeproovide gammaspektromeetriline mõõtmine. Veeproove tuleb aga enne mõõtmist kontsentreerida, kuna piisava mõõtetundlikkuse saavutamiseks vajaminev veekogus on üsna suur. Antud magistritöö eesmärgiks on valideerida Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris kiirem ja vähem töömahukas gammaspektromeetriliselt mõõdetavate veeproovide ettevalmistamise protsess. Aurutamismetoodika asemel taheti kasutusele võtta nüüdseks valideeritud ja akrediteeritud kaas-sadestamismetoodika, mis põhineb raadiumi sadestamisel baariumsulfaadiga. Olulisemad etapid antud eesmärgi saavutamiseks on:

- veeproovide ettevalmistamine nii aurutamismetoodikaga kui ka valideeritava kaas-sadestamismetoodikaga;
- rikastamiskatsed;
- proovide radionukliidide sisalduse mõõtmine ja analüüsimine;
- tulemuste analüüs
- metoodika saagise leidmine;
- potentsiaalse radoonilekke uurimine.

Lõputöö koosneb neljast põhilisest osast: kirjanduse ülevaade, uurimistöö metoodika, valideerimine ning tulemuste analüüs ja järeldused.

Teoreetilises osas antakse artiklite, raamatute ja internetiallikate põhjal ülevaade raadiumist ning tema tütarnukliidide olemusest ja kahjulikkusest. Suurem rõhk on asetatud gammaspektromeetriale. Kuid juttu tuleb ka teistest mõõtmis- ja proovide ettevalmistamise metoodikatest.

Metoodika peatükis antakse ülevaade proovide ettevalmistamisest nii aurutamis- kui ka kaas-sadestamismetoodikaga. Selles peatükis kirjeldatakse ka proovide mõõtmist ning analüüsimist.

Valideerimise osas kirjeldatakse täpsemalt, mis valideerimine endast kujutab ning mida selle käigus täpsemalt tehakse. Tuleb juttu ka sellest, milliseid proove täpselt tehti ning miks neid tehti.

Viimases peatükis tuuakse välja tulemused, mis saadi valideerimise käigus tehtud katsetest. Tulemuste põhjal koostatud tabelitest ja joonistelt on näha, kas uuritavad valideerimise parameetrid vastavad ootustele ja kas lõputöö eesmärk täidetakse.

2 Kirjanduse ülevaade

2.1 Raadium

Raadium on looduslikult esinev leelismuldmetall, mida leidub vähesel määral pinnases, vees, kivimites, taimedes ja toidus (Cook ja Kleinschmidt, 2011). Keemilistelt omadustelt on see sarnane baariumile (Wisser, 2003). Raadiumil on enam kui 20 isotoopi ja need kõik on radioaktiivsed. Looduses esineb neli raadiumi isotoopi, millest kolm on alfakiirgajad: ^{226}Ra (^{238}U lagunemisreast), ^{223}Ra (^{235}U lagunemisreast) ja ^{224}Ra (^{232}Th lagunemisreast), ning üks beetakiirguse emiteerija: ^{228}Ra (^{232}Th lagunemisreast) (lisa 1) (Jia ja Jia, 2012; IAEA, 2010).

Sisekiirituse ja vähitekitamise seisukohalt on raadium üks kõige ohtlikumaid elemente (Wisser, 2003). Oma suhteliselt pikkade poolestusaegade, looduses esinemise ja kõrgete doosikoefitsientide tõttu on kiirguskaitse seisukohalt tähtsad raadiumi isotoobid ^{226}Ra (poolestusajaga 1600 aastat) ja ^{228}Ra (poolestusajaga 5,75 aastat) (IAEA, 2010). Kõigil inimestel on kokkupuude raadiumiga, kuna see on looduslikult esinev isotoop (EPA, 2015). Raadium võib organismi sattuda näiteks juues suure raadiumisisaldusega vett. Põhjavette satub raadium uraani ja tooriumit sisalduvate kivimite lagunemisel (Cook ja Kleinschmidt, 2011). Inimeste võimalik kokkupuude suuremate raadiumi kontsentratsioonidega esineb ka siis, kui nad elavad piirkondades, kus on suuremad raadiumi kontsentratsioonid pinnases ja kivimites. Suurem kokkupuude raadiumiga võib esineda ka töötamisel uraanikaevandustes või tööstustes, mis töötlevad maake. Uraanikaevandustes tekib raadiumi jääke. Need kaevandused põhjustavad ka kõrgenenud raadiumi kontsentratsioone lähedalasuvates veekogudes. Raadium võib akumuleeruda kalades ja teistes veeloomades. Taimed võivad raadiumit ammutada pinnasest. Fosfaatsed kivimid sisaldavad tavaliselt veidi rohkem uraani ja raadiumit ning see võib tõsta raadiumiga kokkupuutumise riski fosfaadi kaevanduspiirkonnas. Krooniline kokkupuude kõrgete raadiumi kontsentratsioonidega võib põhjustada luu-, maksa või rinnavähi sagenemist (EPA, 2015). Raadium kui leelismuldmetall võib inimeste luukudedes asendada kaltsiumit ja strontsiumit, talletudes seal ja põhjustades kiiritust (Wisser, 2003).

2.2 Radoon

Radoonil on kolm looduslikult esinevat isotoopi: ^{222}Rn (radoon, ^{238}U lagunemisreast), ^{220}Rn (toroon, ^{232}Th lagunemisrest) ja ^{219}Rn (aktinoon, ^{235}U lagunemisreast) (Wisser, 2003). Antud töö puhul on tähtis just ^{222}Rn (poolestusaeg 3,82 päeva) (Wisser, 2003), kuna radooni käitumisest arusaamine proovis on väga tähtis mõõtemetoodikate puhul, kus ^{226}Ra tuvastamiseks kasutatakse radooni või tema tütarprodukte. Kuna radoon on gaasiline, siis tuleb uurida radooni võimalikku leket proovist. Kui radooni proovist välja lekib, on proovis vähem ka radooni tütarpordukte, mille järgi ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni määratakse. Sellisel juhul alahinnatakse ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni.

Radoon on lõhnatu, värvitu radioaktiivne gaas (EPA, 2015). Vaatamata radooni esinemisele põhjavees, ei tekita see olulisi terviseprobleeme, isegi siis kui seda alla neelata suuremas koguses. Radoon on inertne väärisgaas ja see ei moodusta mingeid ühendeid inimese kehas. Siiski võib radooni allaneelamine joogiveega kujutada ohtu tervisele. Nimelt võib radoon kiiritada tundlikke rakke seedetraktis ja organites pärast vereringesse imendumist. Seega kaasneb selle allaneelamisega väike maovähi oht. Enamasti eemaldub allaneelatud radoon aga vereringest poolestusaja jooksul. Radooni ja tema lühiealiste tütarnukliidide sissehingamine annab aga olulise panuse kopsuvähi tekkimisele (Wisser, 2003).

2.3 Meetodid raadiumisisalduse määramiseks veeproovides

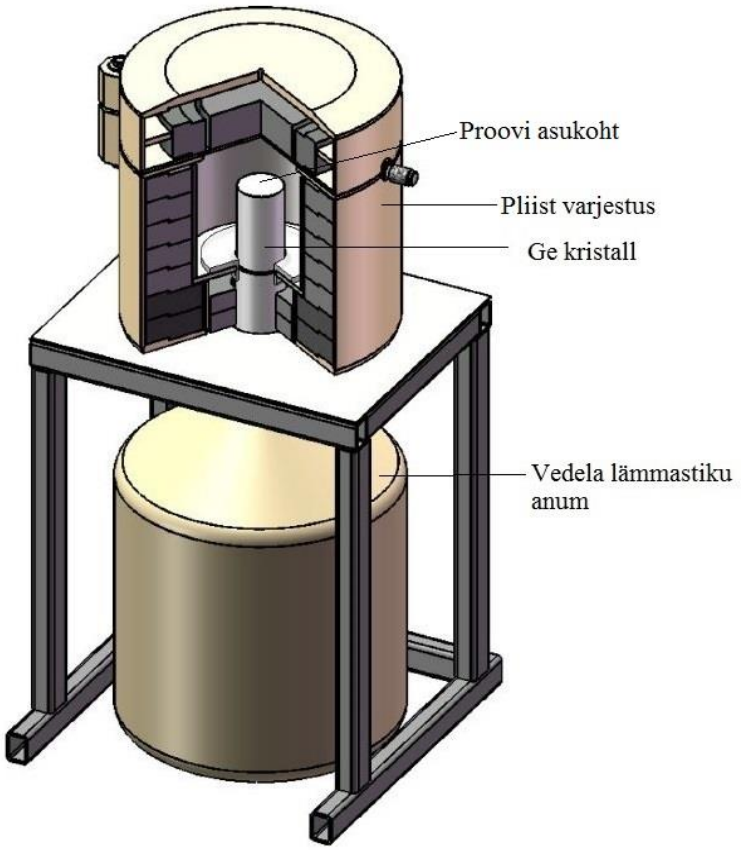
Raadiumi ja tema tütarnukliidide omadused võimaldavad kasutada mitmeid erinevaid meetodeid ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide määramiseks vees (Köhler *et al*, 2002). Need meetodid erinevad teineteisest selektiivsuse, proovide ettevalmistamise, proovide mõõtmise kui ka korraga määratavate isotoopide arvu poolest. Peamised analüüsitehnikad on vedelikstsintillatsioon, alfaspektromeetria, gammaspektromeetria ja ^{226}Ra määramine läbi ^{222}Rn emanatsiooni Lucase kambris (Jia ja Jia, 2012).

2.3.1 Gammaspektromeetria

Gammaspektromeetria on üks kõige võimsamaid ja kasutatavamaid meetodeid radioisotoopide analüüsimiseks erinevates radioaktiivsetes proovides, sest erinevad radionukliidid kiirgavad unikaalse ja diskreetse energiaga gammafootoneid (Noguchi, 2001). Gammaspektromeetriat võib nimetada gammakiirguse spektraalanalüüsiks

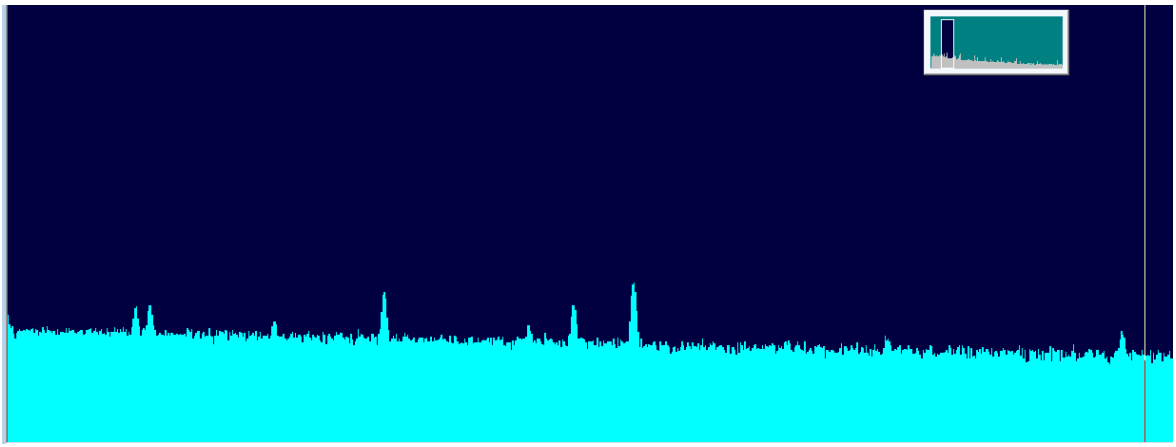
gammafootonite energia alusel (Isakar *et al*, 2014).

Laialdaselt on kasutusel gammaspektromeetria ülipuhta germaaniumi (HPGe) kristalliga detektoriga (joonis 1).



Joonis 1. Läbilõige HPGe detektorist (RADEK, 2008).

Gammaspektromeetria antud detektoriga põhineb asjaolul, et gammafootonid tekitavad vastastikmõjus HPGe kristalliga elektron-auk paare. Tekkinud paaride arv on võrdeline kristallis neeldunud energiaga. Pärast küllaldase hulga impulsside kogumist tekib spektrisse normaaljaotuse sarnane joon (jooned). See iseloomustab footonite arvu, mis jätsid kogu oma energia detektorisse (nn koguenergiajoon). Koguenergiajooned (e diskreetne spekter) moodustuvad üldjuhul pidevspektri foonile, mis tekib Comptoni hajumise tagajärjel (joonis 2) (Isakar *et al*, 2014).



Joonis 2. Koguenergiajooned pidevspektri foonil.

Gammaspektormeetrial on võrreldes teiste meetoditega mitmeid eeliseid:

- Võimalik samast proovist samaaegselt analüüsida erinevaid nukliide. Võimalik on ka igat nukliidi individuaalselt analüüsida.
- Enamikel juhtudel pole keeruline proovide ettevalmistamine vajalik, seega on proovide ettevalmistamine väga lihtne ja kiire.
- Kõrge stabiilsus mõõtmisel ja valideeritud andmetöötluse meetod arvutitarkvara abil annab tulemustele kõrge usaldusväärsuse.
- Kasutades asjakohast mõõtmissüsteemi on võimalik mõõta madala radioaktiivsusega proove (Noguchi, 2001).

^{226}Ra aktiivsuse määramiseks on kasutusel kaks peamist võimalust: aktiivsuse leidmine otse tema gammajoone järgi ja aktiivsuse leidmine ^{222}Rn tütarnukliidide (^{214}Pb ja ^{214}Bi) kaudu. Esimesel juhul määratakse ^{226}Ra aktiivsus otse tema 186,10 keV gammajoone kaudu. ^{235}U lagunemisel aga tekib gammajoon energiaga 185,72 keV, mis segab ^{226}Ra 186,10 keV gammajoone aktiivsuse määramist, kuna neid kahte gammajoont ei saa omavahel spektromeetriliselt lahutada. Siiski on võimalik segavat ^{235}U gammajoone väärtust määrata kasutades spektri teisi ^{235}U gammajooni või ^{238}U tütarnukliide, kui on antud looduslik ^{238}U/^{235}U aktiivsuste suhe. Kuid enamikel juhtudel on saavutatav avastamispiir uraani määramiseks ebapiisav (Köhler *et al*, 2002).

Teise võimalusena on kasutusel ^{226}Ra aktiivsuse määramine tema tütarnukliidide (^{222}Rn tütarnukliidide) ^{214}Pb ja ^{214}Bi kaudu (Köhler *et al*, 2002). Selle meetodi puhul kasutatakse aktiivsuse arvutamiseks ^{214}Pb gammajooni energiatega 242,00, 295,22 ja 351,93 keV ning

tütarnukliidi ^{214}Bi gammajooni energiatega 609,32, 1120,29 ja 1764,85 keV. Tütarnukliidide kaudu määramise korral peab proovi radoonilekkekindlalt sulgema ja ootama 3-4 nädalat, et raadiumi lühiealised tütarnukliidid jõuaksid sisse kasvada ja tekiks sekulaarne tasakaal ^{226}Ra ning tema tütarproduktide vahel (Köhler *et al*, 2002) (s.t ema- ja tütarnukliidide aktiivsuse kontsentratsioonid on proovis võrdsed).

^{228}Ra ei kiirga ise sobiliku energiaga gammafootoneid, mis oleks gammaspektromeetriliselt detekteeritavad. Seetõttu ei ole võimalik tema aktiivsuse kontsentratsiooni otse mõõta. Luues aga sekulaarse tasakaalu tütarnukliidiga ^{228}Ac, on ^{228}Ra aktiivsus leitav ^{228}Ac aktiivsuse järgi (Isakar *et al*, 2014). Kuigi ^{228}Ac emiteerib mitmeid gammakiiri, ei saa neist mõnda teiste radionukliidide häiriva mõju ja ka ^{228}Ac joonte endi tõelise summerumise efekti tõttu ^{228}Ra aktiivsuse määramiseks kasutada. Seetõttu kasutatakse täpseks ^{228}Ra aktiivsuse määramiseks ^{228}Ac gammajooni energiatega 338,32, 911,20 ja 968,97 keV. Gammajoonte intensiivsuste summeerimine suurendab täpsust ja alandab avastamispiiri (Jia ja Jia, 2012).

2.3.2 Vedelikstsintillatsioon

Vedelikstsintillatsioon meetod on üks vanemaid ja enim kasutatavaid meetodeid radionukliidide mõõtmiseks. Seda kasutatakse peamiselt madalaenergialiste beetakiirgavate radionukliidide mõõtmiseks, aga samuti on sellega võimalik suure efektiivsusega detekteerida alfakiirgavaid radionukliide (Wisser, 2003). Kasutades erinevaid proovi ettevalmistamismeetodeid ning kokteile, on võimalik analüüsida erinevaid proove ning määrata mitmeid radionukliide (IAEA, 2010). Tihtipeale kasutatakse vedelikstsintillatsioonil põhinevaid mõõtmismetoodikaid aga raadiumi isotoopide määramiseks keskkonnaproovides, eriti vedelikes (IAEA, 2010).

Enamik vedelikstsintillatsioonil põhinevaid metoodikaid raadiumi isotoopide määramiseks põhinevad alfa- ja beetakiirguste mõõtmisel orgaanilistes lahustes, milleks on stsintillatsiooni kokteilid ja mis lisatakse proovile selle valmistamise käigus (Jia ja Jia, 2012). Vedelikstsintillatsioonikokteil koosneb primaarsetest ja sekundaarsetest molekulidest, mis on võimelised muutma lagunemisel tekkiva energia valgusfootoniteks. Stsintillatsiooni tehnika põhineb fluorestsentsi nähtusel ja tuvastab kokteilis tekkinud valgusimpulsse. Need valguse sähvatused on põhjustatud kokteili molekulidest väljunud footonite poolt pärast radioaktiivsel lagunemisel tekkinud energia ülekandumist kokteili

molekulidele. Footonid konverteeritakse elektriimpulssideks, mida on võimalik pärast analüüsida. (Wisser, 2003).

Tänapäevased vedelikstsintillaatorid suudavad eristada erinevaid ioniseeriva kiirguse liike ja isegi sama kiirguse erinevaid energiaid (Wisser, 2003). Selleks peab spektromeeter olema varustatud impulsikuju analüsaatoriga, et saavutada alfa ja beeta kiirguste eraldatud ja samaaegne loendamine (Jia ja Jia, 2012). Üks suuri miinuseid vedelikstsintilatsiooni puhul on suhteliselt kehv energialahutusvõime. Lisaks sellele võib taustmüra mõõtmist negatiivselt mõjutada (Wisser, 2003).

2.3.3 Alfaspektromeetria

Alfaspektromeetriline mõõtmine põhineb isotoobi alfaosakese energia registreerimisel. Proovist kiiratud alfaosake registreeritakse detektori gaasilises, vedelas või tahkes keskkonnas ja seejärel signaal võimendatakse. Sagelikasutatavateks detektoritüüpideks on ionisatsioonikambrid, proportsionaalleondruid, pooljuhid ja stsintillatsioonloendurid (IAEA, 2010).

Kuigi alfakiirgus on oma loomult diskreetse energiaga, tekib pärast alfaosakese registreerimist siiski laienenud tipuga energiajaotus, mis on põhjustatud statistilistest variatsioonidest alfaosakese ja detektori vahel. Samuti võib piigi laienenud tipp olla tingitud asjaolust, et alfaosake võib enne detekteerimist osa oma energiast kaotada, näiteks läbides proovi preparaati. (IAEA, 2010).

Tugev pidurdusjõud alfaosakeste ja õhuosakeste vahel põhjustab märkamisväärset energiakadu, mis raskendab spektraalanalüüsi. Seega viiakse tahkete detektorite (n.t stsintillaatori kristallid, pooljuhid) puhul mõõtmised läbi vaakumis. Edasine optimeerimine saavutatakse allika ja detektori adekvaatse paigutusega üksteise suhtes (IAEA, 2010).

Raadiumi isotoobid ^{226}Ra, ^{223}Ra ja ^{224}Ra on alfakiirgajad ning neid saab alfaspektromeetriga otse mõõta. Beetaosakeste emiteerijat ^{228}Ra saab mõõta alfaspektromeetriga tema tütarde ^{228}Th ja ^{224}Ra kaudu. Kuna ^{228}Th-l on üsna pikk poolestusaeg (1,9 aastat), peab sissekasvu aeg olema 3 kuni 18 kuud (olenevalt ^{228}Ra aktiivsusest ja soovitud mõõtetundlikkusest). Seega ei ole alfaspektromeetria ^{228}Ra aktiivsuse rutiinseks määramiseks sobiv meetod (IAEA, 2010)

2.3.4 Lucase kamber

^{226}Ra madalate kontsentratsioonide kaudseks määramiseks on laialdaselt kasutusel ^{222}Rn emanatsiooni meetod (Lucase kamber). See meetod on väga ammu välja töötatud ning see põhineb ^{222}Rn (^{226}Ra tütarnukliid) kogumisel (Jia ja Jia, 2012). Pärast proovi hermeetilist sulgemist radooni lekke vältimiseks ja ^{222}Rn sissekasvamist viiakse proov üle radooniloendurisse, kus registreeritakse ^{222}Rn ja tema tütarnukliidide poolt kiiratud alfaosakesed. Lucase kambri kasutamisel tuleb proov eelnevalt keemilise separatsiooni teel ette valmistada (IAEA, 2010). Keemilisest separatsioonist tuleb juttu peatükis „Proovide ettevalmistamsimeetodid“.

Kuigi see meetod on veel mõnedes laborites kasutusel ja enamikel juhtudel annab see häid tulemusi, ei ole Lucase kamber enam väga populaarne. Sellega kaasnevad mõningad soovimatud aspektid: madala aktiivsusega proovide korral vajalik suur proovi kogus, radooni sissekasvuks vajalik ooteaeg. Lisaks on meetod kasutatav ainult ^{226}Ra määramiseks. Siiski on välja töötatud ka mõned kohaldatud ^{220}Rn emanatsiooni meetodid ^{228}Ra ja ^{224}Ra määramiseks (Jia ja Jia, 2012).

2.4 Proovide ettevalmistamismeetodid

Tihtipeale tuleb proove enne mõõtmist töödelda, milleks on mitmeid võimalusi. Antud peatükis tuleb juttu selektiivsete filtrite kasutamisest, raadiumi eraldamisest ioonvahetiga ja raadiumi kaas-sadenemisest Ba(Ra)SO_4 ja/või Pb(Ra)SO_4-ga. Metoodika peatükis tutvustatakse detailsemalt käesoleva töö läbiviimisel kasutatud proovide ettevalmistamise meetodeid: aurutamist ja kaas-sadenemist.

Lahustunud raadiumi määramiseks veeproovides (pinna-, põhja-, kraani-, vihma-, jõe- ja merevesi) tuleb proovid tihtipeale pärast proovivõttu ja enne proovi töötlemist filtreerida filtriga, mille poori suurus on 0,45 µm. Pärast seda tuleb vesi hapestada HNO_3 või HCl-ga pH väärtuseni $\leq$ 2. Hapestamine on vajalik selleks, et tagada analüüdi ehk raadiumi püsimine proovis lahustunud kujul. Vastasel korral võib raadium adsorbeeruda proovianuma seintele. Hapestamine on vajalik ka selleks, et pärssida bioloogilist kasvu proovis (Jia ja Jia, 2012).

2.4.1 Kaas-sadenemine $Ba(Ra)SO_4$ ja/või $Pb(Ra)SO_4$-ga

Kuna raadiumil pole ühtegi stabiilset isotoopi, tuleb raadiumi sadestamiseks valida raadiumiga keemiliselt väga sarnane kandja (Ba, Sr, Ca). Kaas-sadenemise korral on proovi mahtu võimalik tõhusalt vähendada ja parem tundlikkus ning selektiivsus on võimalik saavutada väga lihtsa töötlusega. Kuigi tuntud on raadiumi kaas-sadestamine baariumkoramaadi ja baariumoksolaadiga, kaltsium- ja alumiiniumfosfaadiga, strontsiumsulfaadiga ja MnO_2 vesilahusega, on siiski kõige populaarsem meetod raadiumi eelkonsentreerimiseks kaas-sadestamine $Ba(Ra)SO_4$ ja/või $Pb(Ra)SO_4$-na (IAEA, 2010). Keemilised reaktisoonivõrrandid, mille käigus antud ühendid tekivad, on järgnevad:

$Ba^{+2} + (Ra^{+2}) + SO_4^{-2} \rightarrow Ba(Ra)SO_4$ ja $Pb^{+2} + (Ra^{+2}) + SO_4^{-2} \rightarrow Pb(Ra)SO_4$.

2.4.2 Selektiivsete filtrite kasutamine

Empore™ Rad Disks filtrite tehnoloogias kasutatakse polütetrafluoroetüleenkuidudest õhukesi filtreid, mille membraanides on raadiumi suhtes selektiivsed osakesed (Seely ja Osterheim, 1998; IAEA, 2010). Nende filtrite kasutamine võimaldab teostada mitu toimingut ühe sammuna: analüüdi eraldamine maatriksist; analüüdi kontsentreerimine ja proovi kohandamine vajalikku geomeetriasse (Seely ja Osterheim, 1998).

Raadiumi Rad Disk'e kasutatakse peamiselt raadiumi pikaealiste isotoopide (^{226}Ra ja ^{228}Ra) kiireks detekteerimiseks veeproovides mahuga kuni 4 liitrit. Pärast sobiva meetodiga filtri töötlemist saab raadiumit mõõta gammaspektromeetriga, proportsionaalloenduriga, läbi radooni emanatsiooni, vedelikstsintillatsioon-detektoriga või alfaspektromeetriga. Näiteks pärast filtri kuivatamist saab kohe ^{226}Ra aktiivsust gammaspektromeetriga mõõta (IAEA, 2010). Rad Disks filtrite suureks miinuseks on aga üsna kõrge hind (ca 40 eurot/tk).

2.4.3 Raadiumi eraldamine ioonvahetiga

Ioonvahetus on levinud meetod ohtlike ioonide vahetamiseks veest suhteliselt ohutute ioonide (H^+, Na^+, OH^-) vastu ioonvahetuseks sobilike materjalidega. Ioonvaheti süsteem koosneb sünteetilisest orgaanilisest materjalist (vaik), mis sisaldab ioonide funktsionaalrühmasid, millele vahetatavad ioonid kinnituvad. Ioonvahetivaiku saab tavaliselt taaskasutada, kallates süsteemi kontsentreeritud regenereerimislahust. Seejuures tuleb silmas pidada, et regenereermine tekitab vedelaid jäätmeid, mida tuleb eraldi

käsitleda, eriti siis kui see sisaldab suures koguses radioaktiivseid ühendeid (Wisser, 2003).

See meetod on sobilik raadiumi ja uraani eraldamiseks veest. Anioonvaik on sobilik ^{210}Pb ja ^{210}Po eraldamiseks proovist, sest suure tõenäosusega on need radionukliidid vees anioonidena, mis adsorbeerivad ja filtreeritakse ioonvaheti kihis. Paraku on see meetod väga kulukas ja saatunud jääkide kõrvaldamine võib olla problemaatiline (Wisser, 2003).

Raadiumi eraldamiseks ioonvahetiga kasutatakse erinevaid ioonvahetivaikude kombinatsioone. Üheks võimaluseks on veeproov juhtimine läbi vaiguga küllastunud kihi, milles on võrdsetes osades katioonvaheti vaiku ja raadiumi suhtes selektiivset vaiku. Teine võimalus on raadium eraldada veest vaigu kolonniga, mis on täidetud 2:1 suhtes katioonvaiguga ja anioonvaiguga. Kasutatakse ka ainult katioonvaiku, et absorbeerida raadiumi isotoope veeproovidest. Pärast raadiumi eraldamist veeproovist viiakse vaik hermeetilisse mõõtetopsikusse, kus saab vaigu raadiumisisaldust pärast vajalikku ooteaega mõõta (Jia ja Jia, 2012).

3 Metoodika

Kaas-sadestamismetoodika valideerimise idee kasvas välja vajadusest Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris ette valmistada vähese ajaga võimalikult palju veeproove ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide gammaspektromeetriliseks määramiseks. Proovide ettevalmistamine kaas-sadestamismeetodiga on üle võetud metoodikast „A Procedure for the Rapid Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting“ (IAEA, 2014). Valideerimisel kasutatav vesi pärines AS Viimsi Vesi erinevatest veetöötluse etappidest.

Töö eesmärk on valideerida kiirem ja vähem töömahukas proovide ettevalmistamise metoodika. Valideerimine peab kinnitama, kas metoodika on kasutamiseks sobilik. Valideerimine annab andmeid määramatuse hindamiseks (Magnusson ja Örnemark, 2014) ning selle käigus tuleb ka tõendada, et metoodikas on tagatud tulemuste jälgitavus.

3.1 Proovide ettevalmistamine

Järgnevad proovide ettevalmistamise kirjeldamised põhinevad Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris valideeritud ja akrediteeritud metoodikal M601:13.10.2014 „Raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide määramine vees gammaspektromeetrilisel meetodil“.

Enne proovide ettevalmistamist on vaja proovivesi hapestada kontsentreeritud lämmastikhappega (HNO_3). 1 liitri proovivee kohta lisatakse 3 ml hapet, tagamaks pH $\leq$ 2, mis on vajalik selleks, et raadium ja teised metalliioonid oleksid lahuses katioonidena ega sadeneks välja. Vastasel korral võib raadium adsorbeeruda proovianuma seintele. Hapestamine on vajalik ka selleks, et pärssida bioloogilist kasvu proovis (Jia ja Jia, 2012).

Vees sisalduvaid radionukliide tuleb enne mõõtmist kontsentreerida, et saavutada piisav mõõtetundlikkus. Selleks on Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris kaks võimalust: veeproovi kokkuaurutamine ja raadiumi kaas-sadestamine baariumsulfaadiga (Isakar *et al*, 2014).

3.1.1 Aurutamismetoodika

Proovide ettevalmistamiseks aurutamismetoodikaga kontsentreeritakse aurutiga ühe

analüüsi teostamiseks umbes 3 liitrit vett. Katsetulemused on näidanud, et üldjuhul on see optimaalne kogus piisava mõõtetundlikkuse saavutamiseks (Isakar *et al,* 2014).

Kasutatav Büchi auruti töötab madalal rõhul ja temperatuuril samal ajal pidevalt proovi loksutades. Selliste tingimuste kasutamise korral on võimalik tagada, et vesi ei läheks mullitades keema, sest mullide lõhkemisel võivad raadium ja teised vees lahustunud ühendid sattuda vaakumkaane korkidele, mis põhjustab analüüdi kadusid ja ristsaastumise ohu (Isakar *et al,* 2014). Korraga saab antud Büchi aurutiga töödelda kuni nelja proovi – igaüks eraldi aurutamisklaasis. Kuna ühe proovi jaoks kasutatav aurutamisklaas mahutab umbes 0,5 liitrit vett, siis tuleb 3 liitri proovi aurutamiseks ühte klaasi üldjuhul täita minimaalselt 6 korda. Samuti tuleb silmas pidada, et proovi ei tohi täiesti kuivaks aurutada, kuna vastasel juhul tekib arutamisklaasi seintele ja põhja sade, mida on raske hiljem üles lahustada (Isakar *et al,* 2014). Selline aurutamine võtab aega keskmiselt 3-4 päeva.

Lõplikuks kokkuaurutamiseks viiakse proov üle portselankaussi, kuhu lisatakse ka 1M lämmastikhapet, millega puhastatakse aurutamisklaasi seinad sinna sadestunud sooladest. Hapet lisatakse klaasi 1 ml kaupa. Olenevalt sellest, kui palju sadet on klaasi seintele jäänud, kulub 5-8 ml lämmastikhapet. Portselankausis olevat lahust kuivatatakse infrapunalambi all, kuni see on näiliselt kuiv. Olenevalt veeproovist tekkinud sademe kogusest, pannakse see täielikuks kuivatamiseks portselankausiga 24-72 tunniks 105 ºC kuumusega kuivatuskappi. Kogu niiskuse väljasaamine proovist on vajalik selleks, et võimalikult täpselt välja arvutada proovi ettevalmistamisel tekkinud massikaod, mis võivad tekkida proovi üleviimisel ühest anumast teise. Kaod arvutatakse kuivmassile taandatud kujule ning need võetakse arvesse raadiumi isotoopide (^{226}Ra ja ^{228}Ra) aktiivsuse kontsentratsioonide arvutamisel.

Pärast proovi täielikku kuivamist kraabitakse veeproovist tekkinud sade kokku ning viiakse üle alumiiniumist mõõtetopsi. Keskmiselt tekib 3 liitri vee kohta umbes 2 grammi sadet. Et saada võimalikult homogeenne proovigeomeetria, segatakse alumiiniumtopsis olev sade 5 grammi epoksiidliimiga. Liimiga segamine aitab ka erinevad proovid omavahel võimalikult hästi võrreldavaks teha ning epoliim hoiab radooni proovis kinni. Pärast liimi kuivamist suletakse alumiiniumtops hermeetiliselt kaanetamismasinaga. Kirjeldatud metoodikaga proovide ettevalmistamiseks kulub nelja proovi tegemiseks üldjuhul minimaalselt 7 päeva.

3.1.2 Kaas-sadestamismetoodika

Proovide ettevalmistamisel kaas-sadestamismetoodikaga kasutatakse ühe proovi tegemisel umbes 2 liitrit vett. Tulemused on näidanud, et see on optimaalne veekogus piisava mõõtetundlikkuse saavutamiseks. Kaas-sadestamismetoodika puhul kasutatakse 2 liitrit vett, kuna proovi ettevalmistamisega kaas-sadestamise teel kaasneb arvatavasti vähem kadusid kui aurutamisega (Isakar *et al*, 2014).

Proovide ettevalmistamine algab ca 2 liitri vee kaalumisega keeduklaasi. Täpset veekogust on hiljem vaja arvutustes. Pärast vee kaalumist tuleb sellele lisada 8 ml 0,12 M baariumi kandjat $BaCl_2$, 8 ml 0,07 M plii kandjat $Pb(NO_3)_2$, 16 ml 9 M väävelhapet (H_2SO_4) ja 20 grammi ammooniumsulfaadi soola ($(NH_4)_2SO_4$) (selle tagajärjel kaas-sadeneb vees lahustunud raadium tekkiva $BaSO_4$ sademega). Seejärel tuleb lisatud ammooniumsulfaadi soola lahustamiseks proovi magnetsegajaga segada.

Pärast kemikaalide lisamist on vajalik proovi vähemalt 24-tunnine seismine, et kogu raadium jõuaks kaas-sadeneda tekkinud $BaSO_4$-ga proovianuma põhja. Seejärel tuleb sademe pealt nii palju vett ära valada kui võimalik, jälgides samal ajal, et koos veega ei kallaks ära sadet. Alles-jäänud proov tuleb üle kanda tsentrifuugimise tuubi. Samasse tuubi tuleb valada ka destilleeritud vesi, millega keeduklaasi seintele jäänud sade maha pesti. Et sade ilusti põhja vajuks, tuleb proovi kiigerootoril 5 minutit 4500 pöörde juures tsentrifuugida. Pärast seda valatakse sademe pealt vesi ära, seejuures tuleb jällegi jälgida, et koos veega ei valaks ära sadet. Pisut vett võib siiski jääda ka tsentrifuugimise tuubi, et sellega lahti loksutada tuubi põhjas olev sade. Alles-jäänud proov kanda üle alumiiniumtopsi. Sinna tuleb valada ka destilleeritud vesi, millega tuubi seintele jäänud sade maha pesti. Alumiiniumtopsis olev proov tuleb infrapunalambi all kuivatada ning seejärel 5 grammi epoksiidliimiga kokku segada. Pärast liimi kuivamist tuleb alumiiniumtops kaanetada. Kaas-sadestamise puhul ei pea proov enne liimiga segamist kuivatuskapis seisma, sest ei ole vaja kuivmassi massikadude hindamiseks. Saagis saadakse hoopis rikastatud proovide kaudu ning kuivatuskapi etapi vahelejätmine annab olulise ajasäästu.

3.2 Proovide mõõtmine

Pärast seda, kui proov on seisnud 3-4 nädalat, saab proovi gammaspektromeetriga mõõtma hakata. Selline ooteaeg on vajalik, et ^{226}Ra tütarnukliidid ^{214}Pb ja ^{214}Bi, mille järgi ^{226}Ra

aktiivsuse kontsentratsiooni arvutatakse, jõuaksid proovi sisse kasvada. ^{228}Ra tütarnukliidi ^{228}Ac, mille järgi ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni arvutatakse, sissekasvuks kuluv aeg on seevastu vaid umbes 2 ööpäeva. Ühte proovi mõõdeti keskmiselt ööpäev. Enamike proovide puhul on see optimaalne aeg piisava tundlikkuse saamiseks.

Lisaks uurimuses kasutatud proovidele mõõdeti ka standardproove, mis on valmistatud sertifitseeritud referentsmaterjalidest, ja fooniproovi. Standardproovide valmistamiseks kasutati RGU-1 liiva (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology), mis sisaldab teadaolevas koguses uraani, ja RGTh-1 liiva (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology), mis sisaldab teadaolevas koguses tooriumit. Katseliselt on tõestatud, et ^{238}U ja ^{232}Th on enda lagunemisrea nukliididega neis liivades sekulaarses tasakaalus. Seetõttu saab neid referentsmaterjale kasutada ^{226}Ra ja ^{228}Ra mõõtmiste kalibreerimiseks. Täpsemalt kalibreeritakse nende proovidega gammaspektromeetri efektiivsust ja energiat.

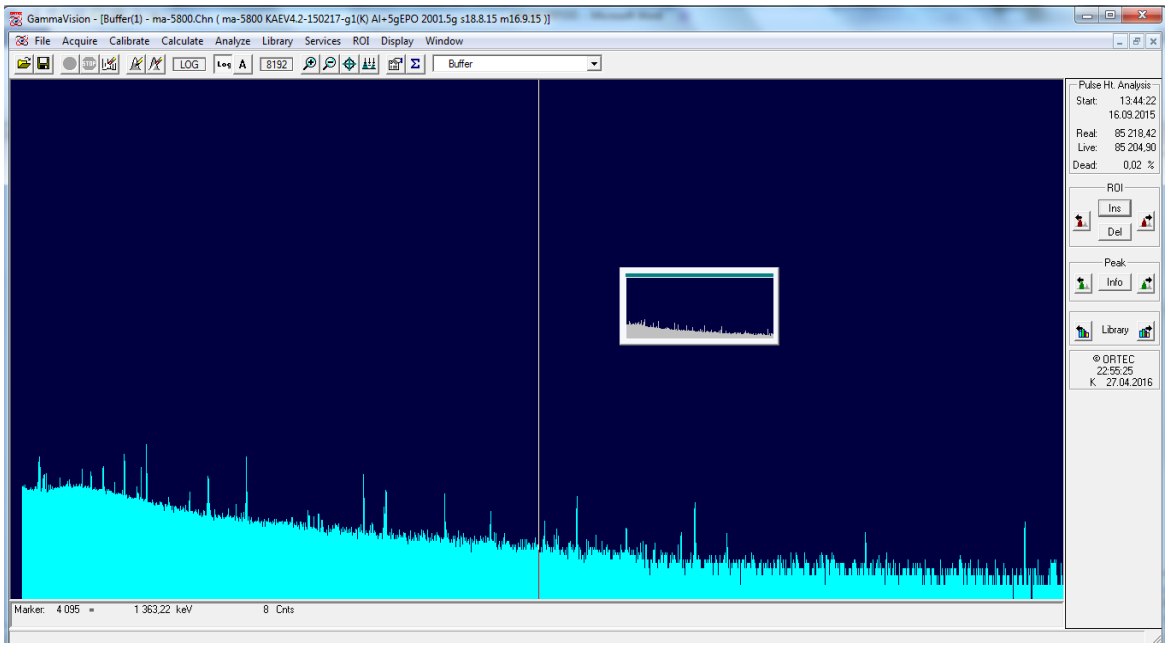
Standardproovid valmistati ette samasuguse geomeetriaga nagu uuritavad proovid. Alumiiniumist mõõtetopsi standardproovi valmistamisel on kasutatud 2 grammi vastavat liiva, mis on segatud 5 grammi epoliimiga.

Fooniproovi valmistamiseks pandi mõõtetopsi 5 grammi epoliimi ning proov suleti hermeetiliselt. Fooniproovi on vaja selleks, et saaks arvutustes arvesse võtta keskkonnast tulevat kiirgust.

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris kasutatakse vee radionukliidide sisalduse mõõtmiseks koaksiaalset HPGe gammaspektromeetrit (tootja EG&G Ortec, mudel GEM-35200).

3.3 Proovide analüüsimine

Proovide mõõtmise käigus tekkivaid spektreid (joonis 3) analüüsiti programmiga GammaVision (versioon 6.07, tootja EG&G Ortec).



Joonis 3. Proovi mõõtmisel tekkiv spekter.

Selleks, et antud programmi abil proovispektrit analüüsida, tuleb kõigepealt teostada standardproovide abil energia ja efektiivsuse kalibratsioon. See on vajalik, kuna aktiivsuse kontsentratsiooni arvutamise valemis (2) kasutatav efektiivsus ε sõltub gammafootoni energiast. Programmi abil koostatakse huvipakkuvale energiapiirkonnale efektiivsuse kõver. Efektiivsus uuritavale koguenergiajoonele vastava energia juures on leitav valemiga (1) (Isakar *et al*, 2014):

$$\varepsilon = \frac{R_{kal}}{N_{kal} \times \gamma \times t_s} \qquad \text{(1) (Isakar } et\ al\text{, 2014)}$$

kus R_{kal} – uuritava radionukliidi aktiivsus kalibratsiooniproovis [Bq];

N_{kal} – joone impulsside arv kalibratsiooniproovi spektris pärast fooni mahalahutamist;

t_s – kalibratsiooniproovi spektri kogumise aeg (elus aeg) [s];

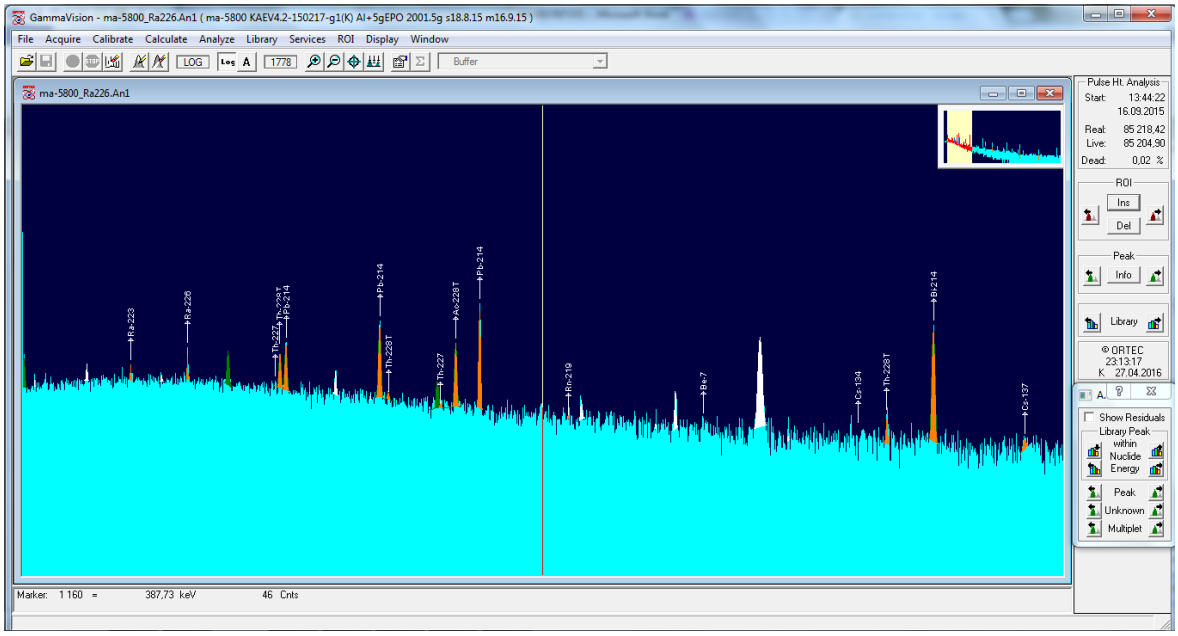
γ – uuritava joone energiale vastava gammafootoni eraldumise tõenäosus.

Kummagi raadiumi isotoobi (^{226}Ra ja ^{228}Ra) jaoks tuleb kalibratsioon läbi viia kummalegi isotoobile vastava kalibratsiooniproovi spektriga. Pärast kalibreerimist tuleb analüüsida ka foonispektrit. Alles siis on võimalik asuda proovispektri juurde. Ka proovispektrit tuleb

kummagi isotoobi aktiivsuse kontsentratsiooni leidmiseks eraldi analüüsida. Selleks, et programm spektrit õigesti analüüsiks, tuleb sinna sisestada:

- proovi mass, milles on arvesse võetud saagis (kaas-sadestamise korral) või proovi ettevalmistamise käigus tekkinud massikaod (aurutamise korral);
- saagise standardhälve (kaassadestamismeetodiga valmistatud proovide puhul);
- määramatuse lisakomponent (aurutamismeetodiga valmistatud proovide korral), millest tuleb täpsemalt juttu tulemuste ja analüüsi alapeatükis „Radoonileke“;
- proovivõtu kuupäev, mis on vajalik aktiivsuse kontsentratsiooni tagasiarvutamiseks proovivõtuhetkele;
- vastava isotoobi jaoks sobiv kalibratsioonifail;
- foonifail.

Kaas-sadestamismetoodika saagise ning kahekordse standardhälbe leiab X-kaardilt, mis on kirjeldatud valideerimise alapeatükis „Tõesus (saagis)“, aurutamise käigus tekkinud kaod leiab aga kaaludes kasutatud anumaid enne ja pärast proovi ettevalmistamist. Pärast andmete sisestamist analüüsib programm spektrit, millel märgib ära, mis piik mis nukliidile kuulub (joonis 4), ning koostab raporti (lisa 2), kust saab välja lugeda proovi raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonid ning neile vastavad määramatused.



Joonis 4. Proovispekter pärast analüüsi läbiviimist.

Uuritava radionukliidi aktiivsuse kontsentratsiooni A arvutus käib valemi (2) järgi:

$$A = \frac{N}{\varepsilon \times \gamma \times t_s \times m} \qquad (2)\ (\text{Isakar } \textit{et al}, 2014)$$

kus N – joone impulsside arv pärast fooni mahalahutamist;

ε – efektiivsus uuritavale koguenergiajoonele vastava energia juures;

γ – uuritava joone energiale vastava gammafootoni eraldumise tõenäosus;

t_s – proovi spektri kogumise aeg (elus aeg) [s];

m – proovi valmistamiseks kasutatud vee mass, kus on arvestatud ka saagist [kg].

Kuna ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid arvutatakse välja nende tütarnukliidide gammajoonte kaudu, siis tuleb tulemuse saamiseks vaadata raportist vastava tütarnukliidi aktiivsuse kontsentratsiooni. ^{226}Ra arvutustes kasutatakse ^{214}Pb 242, 295 ja 351 keV energiaga gammajooni ning ^{228}Ra puhul ^{228}Ac 338, 911 ja 968 keV energiaga gammajooni. Enne, kui lugeda tulemusi tekkinud raportist, tuleb veenduda, kas programm on efektiivsuse ja energia kalibratsiooni õigesti teinud. Selleks tuleb vaadata analüüsitud spektrilt, kas programm on õigesti ära märkinud nukliidide piigid. Kui seda ei ole tehtud, tuleb hakata uurima, millest viga tekkida võis. Üldjuhul on veaks vale energia või efektiivsuse kalibratioon, mis võib tuleneda energiatelje triivimisest ajas. Sellisel juhul tuleb kalibratsioonid uuesti teha.

4 Valideerimine

Nagu eelnevalt mainitud sai, siis antud töö eesmärk on valideerida kiirem ja vähem töömahukas proovide ettevalmistamise metoodika ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide gammaspektromeetriliseks määramiseks. Valideerimise ülesanne on välja selgitada, kas metoodika vastab oma eesmärgile ehk kas ta on sobilik analüüsiks, milleks seda kasutada soovitakse. Eesmärgile vastavus tehakse kindlaks metoodika headust iseloomustavate parameetrite järgi (Magnusson ja Örnemark, 2014), mis on välja toodud järgnevas alapeatükis.

4.1 Valideerimise parameetrid

Valideerimise karakteristikuteks on selektiivsus, spetsiifilisus, avastamispiir, määramispiir, otsustuspiir, avastamisvõime, lineaarsus, lineaarne ala, tundlikkus, täpsus, kordustäpsus, tõesus (saagis), jälgitavus ja kapriissus/mittekapriissus (robustsus). Valideerimise käigus ei määrata aga kõiki võimalikke parameetreid, vaid valitakse välja need parameetrid, mis on antud metoodika jaoks olulised ehk mis annavad antud metoodika kontekstis kõige rohkem infot (Thompson *et al*, 2002). Järgnevalt on välja toodud need karakteristikud, mida kaas-sadestamismetoodika valideerimisel uuriti.

4.1.1 Selektiivsus

Selektiivsus on üks tähtsamaid karakteristikuid, mida valideerimistel uuritakse (Thompson *et al*, 2002). Seda tehti ka kaas-sadestamismetoodika valideerimiseks Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris. Selles kontekstis iseloomustab selektiivsus seda, mil määral suudetakse ettevalmistatud proovis määrata analüüti ilma, et määramist segaksid proovi teised komponendid (Magnusson ja Örnemark, 2014). Antud valideerimisel hinnati selektiivsust teise metoodikaga (aurutamisega) ettevalmistatud proovide tulemustega võrdlemisel. Aurutamismetoodika on valideeritud ja akrediteeritud metoodika ning selle puhul on tehtud teise laboriga võrdlusmõõtmisi, mille tulemused langesid kokku. Seega saab aurutamismetoodikaga ettevalmistatud proovide tulemusi pidada usaldusväärseteks ning nende tulemustega võrrelda kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide tulemusi. Kuna aurutamismetoodikaga ei kaasne ühtegi elemendispetsiifilist eraldusprotsessi, siis kõik vees esinevad metallilised elemendid (k.a ^{226}Ra ja ^{228}Ra) peaksid aurutamise lõpus proovis alles olema. Kaas-sadestamismetoodika

on aga elemendispetsiifiline, seega tuleb uurida, kas kaas-sadestamise korral läheb kogu veefaasis olev raadium tahkesse faasi üle ehk kas sadestamine on ikka raadiumi suhtes selektiivne või jääb osa raadiumist veefaasi. Kuna aurutamise puhul on raadiumi kontsentreerimise mehhanism teistsugune, on see hea võrdlusbaas selektiivsuse kindlakstegemiseks.

4.1.2 Kordustäpsus

Kordustäpsus jaguneb korduvuseks ja korratavuseks. Korduvuse all peetakse silmas sama metoodikaga tehtud proovide analüüsitulemuste kokkulangevust, korratavusega aga kontrollitakse kahe erineva metoodikaga tehtud proovide analüüsitulemuste kokkulangevust (Magnusson ja Örnemark, 2014). Korduvuse kontrolliks valmistati kaas-sadestamismetoodikaga ühest ja samast veest paralleelproove ning korratavuse jaoks tehti ühest ja samast veest paralleelproovid, millest üks valmistati kaas-sadestamismetoodikaga ja teine arutamismetoodikaga.

Kasulik on nii korduvust kui ka korratavust hinnata pika aja vältel saadud andmetest kogutud standardhälbe abil või kontrollkaardi abil (Magnusson ja Örnemark, 2014), millest tuleb juttu järgmises peatükis „Tõesus (saagis)“.

4.1.3 Tõesus (saagis)

Tõesust defineeritakse kui metoodika omadust anda tulemusi, mis on lähedased tõelisele väärtusele. Üldjuhul on tõeline väärtus siiski teadmata ja metoodika tõesus on abstraktne mõiste. Seetõttu annab tõesus aimu hoopis, kas metoodikas esineb süstemaatiline viga ehk süstemaatilisi määramatuse komponente. Selle määramiseks on mitmeid võimalusi: sertifitseeritud referentsmaterjalid, proovide kunstlik valmistamine, proovide rikastamine, võrdlus sõltumatute meetodite tulemustega ja laboritevahelised võrdlusmõõtmised. Saagis ja võrdlus kahe tulemuse vahel on põhilised tõesuse väljendamise võimalused (Magnusson ja Örnemark, 2014).

Kaas-sadestamisemetoodika tõesuse väljendamiseks kasutatigi rikastamiskatseid. Selleks valmistati ühest ja samast veest kaks paralleelproovi, millest ühele lisati ^{226}Ra sertifitseeritud standardlahust EB75 (sertifikaat 9031-OL-764/12; tootja Czech Metrology Institute). Rikastatud proovide ettevalmistamine toimus samamoodi tavaliste proovide tegemisega, välja arvatud see, et pärast vee kaalumist lisati sellele umbes 0,5 grammi

raadiumi standardlahuse ampullist valmistatud töölahust aktiivsuse kontsentratsiooniga 329,85 ± 4,38 Bq/g, k=2. Töölahuse aktiivsuse kontsentratsiooni ja määramatuse sai välja arvutada teades ampullis olnud standardlahuse vastavaid väärtuseid ning lahjenduse vahekorda.

Nende katsete põhjal leiti saagis, mis näitab, milline osa proovis olevast analüüdist saab mõõdetud. Üldjuhul on saagise väärtused alla 1, kuna proovi ettevalmistamise käigus tekivad analüüdi kaod. Kui see väärtus on üle 1, näitab see, et metoodika pole piisavalt selektiivne või on proov saastunud (Magnusson ja Örnemark, 2014). Kaas-sadestamismetoodika saagise leidmine on vajalik ka selleks, et seda saaks arvesse võtta proovide aktiivsuse kontsentratsioonide leidmisel. ^{226}Ra saagis R arvutati välja valemi 3 abil. ^{226}Ra saagist kasutatakse ka ^{228}Ra korral, kuna tegemist on ühe ja sama elemendiga ning seega on nende keemilised omadused samasugused. Kuna isotoopide massivahe on väike, pole alust arvata, et nad võiksid erinevalt käituda.

$$R = \frac{A_{mõõdetud}}{A_0 + \Delta A} \tag{3}$$

kus

$A_{mõõdetud}$ – rikastatud proovi analüüsimise tulemusel saadud ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioon [Bq/kg];

A_0 – rikastamata proovi analüüsimise tulemusel saadud ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioon [Bq/kg] (kui rikastamata proove on samast veest tehtud mitu, siis A_0 on rikastamata proovide aktiivsuse kontsentratsioonide keskväärtus);

ΔA – rikastamise käigus proovile lisatud ^{226}Ra standardlahuse koguse järgi arvutatud aktiivsuse kontsentratsioon [Bq/kg].

Saagise määramatuse u(R) arvutamisel kasutatavas valemis (4) võeti arvesse kõikide saagise arvutamisel kasutatavate aktiivsuse kontsentratsioonide määramatused. Suuruste A_0 ja $A_{mõõdetud}$ määramatused tulenevad peamiselt loendusstatistikast. Määramatus suurusele ΔA leiti ^{226}Ra standardlahuse määramatuse põhjal.

$$u(R) = \sqrt{\left[\frac{\partial R}{\partial A_{mõõdetud}} \cdot u(A_{mõõdetud})\right]^2 + \left[\frac{\partial R}{\partial A_0} \cdot u(A_0)\right]^2 + \left[\frac{\partial R}{\partial \Delta A} \cdot u(\Delta A)\right]^2} \tag{4}$$

Saadud saagiste põhjal koostati kontrollkaart, mis on metoodika monitoorimise põhiline viis laboris. Antud metoodika jälgimiseks kasutatakse statistilist X-tüüpi kontrollkaarti (X-kaart). X-kaart on üks vanemaid ja lihtsamaid kontrollkaardi tüüpe, mis põhineb kontrollväärtuste jaotumisel õige või oodatava väärtuse ümber. Sellega saab jälgida kontrollväärtuste süstemaatilisi kombinatsioone ja juhuslikke efekte. X-kaardile kantakse üksikmõõtmise tulemusi ning seda tüüpi kaart eeldab püsivate kontrollproovide olemasolu. Keskmine joon X-kaardil esindab kontrollproovide või referentsproovide keskväärtuseid. Lisaks keskväärtuse joonele on X-kaardil veel neli joont. Kahte neist joontest nimetatakse häirejoonteks ja need asuvad ± kahekordse standardhälbe kaugusel keskjoonest. Eeldatakse, et tavaliselt jäävad umbes 95% kontrollväärtustest nende joonte vahele. X-kaardi kahte ülejäänud joont nimetatakse kontrolljoonteks ja need asuvad ± kolmekordse standardhälbe kaugusel keskjoonest ning tavaliselt jäävad 99,7% kontrollväärtustest nende joonte vahele. Kui kontrollväärtus on väljaspool neid jooni, on suur tõenäosus, et analüüsi tegemise käigus on tekkinud viga. Tuleb olla tähelepanelik, kui X-kaardil on kontrollväärtus üle häirejoone või väärtuste trend on sellesuunaline. Kui väärtused on aga väljaspool kontrolljoont, ei tohi analüüsi tulemusi esitada enne, kui on probleem tuvastatud ja see lahendatud (Hovind *et al*, 2011).

X-tüüpi kontrollkaart nõuab püsivate kontrollproovide olemasolu. Veeproovide analüüsimisel on seda tingimust raske täita. Seega on otstarbekas leida mõni teine monitooritav parameeter, mille väärtus ajas oluliselt ei muutu. Sellise tingimuse täidab saagis. Kaas-sadestamismetoodika valideerimise korral töötati X-kaardi jooned välja valideerimisperioodil tehtud rikastamiskatsetel saadud saagiste põhjal. Edaspidi hakatakse teatud intervalli tagant valmistama kontrollproove, mille saagised kantakse X-kaardile. Kontrollproove tehes ja saagise tulemusi X-kaardile kandes on võimalik tuvastada, kui proovide ettevalmistamise käigus on tekkinud mõni viga või kui kasutatavad kemikaalid on saastunud. Kontrollproovide saagiste kandmine X-kaardile ei ole enam valideerimise osa, vaid metoodika kvaliteedikontroll.

4.1.4 Jälgitavus

Jälgitavuse all mõistetakse mõõtmistulemuse või etaloni väärtuse omadust, mis võimaldab katkematu võrdlusteahela kaudu neid seostada sobiva lähtesuurusega (üldjuhul riigi- või rahvusvahelise etaloniga). Sellist ahelat nimetatakse jälgitavusahelaks ning ahela kõikidel lülidel on teadaolev määramatus. Jälgitavus on vajalik mõõtmistulemuste võrreldavuse

jaoks. Mõõtmistulemused on võrreldavad vaid siis, kui mõõdetakse sama mõõtesuurust, tulemused on samades ühikutes ja jälgitavad sama lähtesuuruseni (Ellison *et al*, 2003).

Kaas-sadestamismetoodika tulemused on jälgitavad kasutatavate referentsmaterjalide tootjate laborite kaudu SI ühikuteni. Antud metoodikas kasutatavad sertifitseeritud referentsmaterjalid on gammaspektrite kalibreerimiseks kasutatavad RGU-1 (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology) ja RGTh-1 (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology) ning saagise leidmisel kasutatav ^{226}Ra standardlahus EB75 (sertifikaat 9031-OL-764/12; tootja Czech Metrology Institute) (Isakar *et al*, 2014).

4.1.5 Määramispiir

Määramispiir on minimaalne analüüdi sisaldus, mida antud metoodika võimaldab proovis usaldusväärselt kvantitatiivselt määrata (Magnusson ja Örnemark, 2014). Kaas-sadestamismetoodika puhul leitakse proovi analüüsimise käigus programmi GammaVision abil minimaalne detekteeritav aktiivsuse kontsentratsioon (MDA), mis on iga proovi puhul erinev. Selle väärtust mõjutavad mitmed tegurid nagu loendusaja pikkus, kalibratsiooni geomeetria, süsteemi ja allika poolt põhjustatud taustmüra, detektori resolutsioon ja proovi nukliidide sisaldus (ORTEC, 2010). Programmis GammaVision on võimalik valida erinevate MDA valemit vahel. Antud metoodika puhul kasutatakse MDA väärtuse leidmiseks „Traditional ORTEC“ nimelist valemit (5):

$$MDA = \frac{\frac{100}{SENS} \times \left(\sqrt{2 \times B_1 + \frac{2500}{SENS^2}} + \frac{50}{SENS}\right)}{t} \qquad (5)\ \text{(ORTEC, 2010)}$$

kus

SENS – piigi tuvastamise koefitsient (*peak cutoff value*) [%] – mürast põhjustatud impulsside ja tõelise piigi eristamine. Mida suurem väärtus, seda väiksem häiritus foonis loetakse piigiks.

t – proovi spektri kogumise aeg (elus aeg) [s].

Antud valemit kasutatakse, kuna see on GammaVisionis vaikevalikuks ning pole olnud vajadust seda ümber muuta. MDA määramiseks ei olnud vaja teha eraldi proove, vaid sai

kasutada saagise leidmiseks valmistatud rikastamata kontrollproove (tehtud destilleeritud veest, mille raadiumisisaldus on eeldatavalt väga madal).

4.1.6 Robustsus

Robustsus näitab tulemuste tundetust metoodika tingimuste väikeste muutuste suhtes (Magnusson ja Örnemark, 2014). Täpsemalt uuriti valideerimisel kaas-sadestamismetoodika robustsust ammooniumsulfaadi ($(NH_4)_2SO_4$) koguse suhtes. Erinevate soolakogustega proovide ettevalmistamist prooviti just seetõttu, et antud soola tuleb lisada massi järgi (20 g soola 2 L proovivee kohta), aga täpse koguse kaalumine on suhteliselt aeganõudev. Robustsust kontrolliti, kuna soola lisatakse proovi sulfaatioonide saamiseks. Ioonid reageerivad raadiumi ja baariumiga, tekitades niimoodi soola, mis sadeneb proovianuma põhja. Tekkinud sade ongi see, mille kaudu määratakse vee raadiumisisaldus. Kui aga mitte lisada ammooniumsulfaati ettemääratud koguses, võib juhtuda, et kõik raadium ei sadene koos baariumsulfaadiga ning sellisel juhul alahinnatakse raadiumi sisaldust proovis. Tehes katseid erinevate soola koguste lisamisega, saab kindlaks teha, kas soola kogus mõjutab tulemusi ja kui oluliselt. Kui katsed kinnitavad, et metoodika on robustne soola koguse vähendamise suhtes, võib lihtsustuda soola lisamine, kuna seda ei peaks nii täpselt kaaluma, ja samas hoiaks ka kemikaali kokku. Teiste kemikaalide erinevate koguste lisamist ei katsetatud seetõttu, et nende lisamiseks kasutatakse automaatpipetti, millega kaasneb vähem kemikaali koguse varieeruvust erinevates proovides. Antud töö puhul kasutati robustsuse uurimisel nii rikastamata kui ka rikastatud kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud proove.

Kõikide eespool mainitud parameetrite kontrollimiseks ning lõputöö eesmärgi täitmiseks tehti järgnevat :

- Valmistati veeproove nii auruatmismetoodikaga kui ka väljatöötatava kaas-sadestmismetoodikaga (nii ^{226}Ra standardiga rikastatud kui ka rikastamata proove);
- Mõõdeti valmistatud proovide raadiumisisaldust gammaspektromeetriliselt;
- Võrreldi kahe erineva metoodikaga ettevalmistatud paralleelproovide mõõtmistulemusi;
- Võrreldi kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud paralleelproovide mõõtmistulemusi (sealhulgas ka erineva ammoonuimsulfaadi kogusega ettevalmistatud proovide tulemusi);

- ^{226}Ra standardlahusega rikastatud proovide põhjal arvutati välja saagised;
- Leiti kaas-sadestamismetoodika määramispiir;
- Uuriti potentsiaalset radoonileket valmistatud proovidest.

5 Tulemused ja analüüs

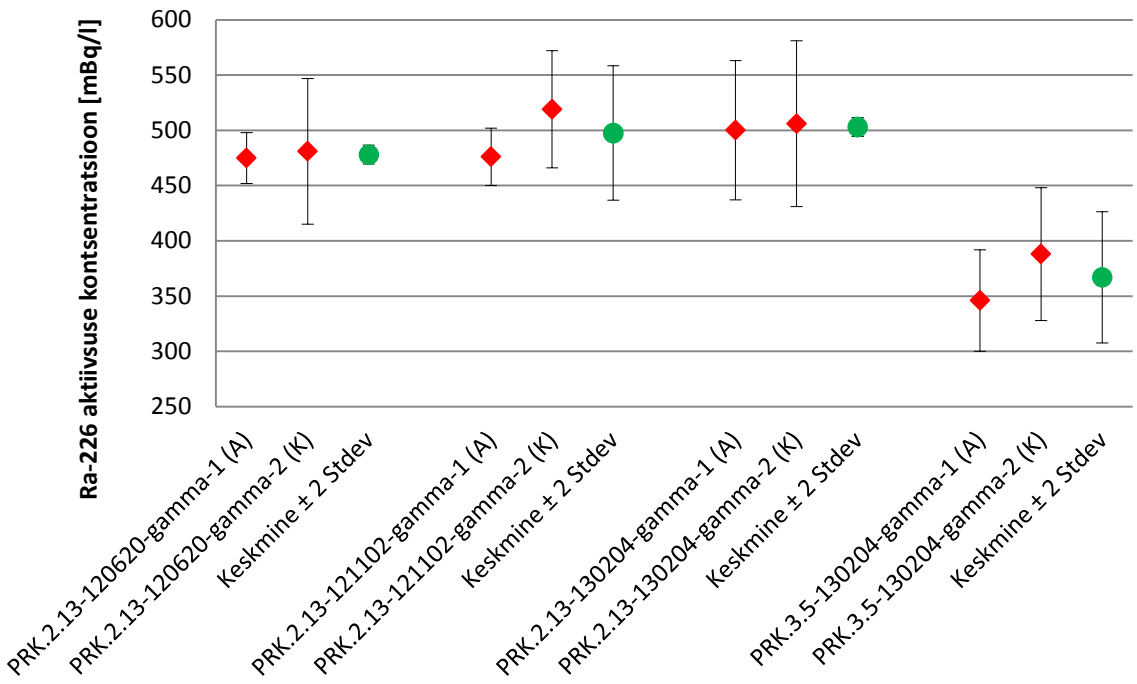
Kokku valmistati valideerimiseks 9 erineva veega 36 proovi. Neist 9 tehti aurutamismetoodikaga ning 27 kaas-sadestamismetoodikaga. Kusjuures neist 27 proovist 7 rikastati ^{226}Ra standardlahusega.

5.1 Korratavus ja selektiivsus

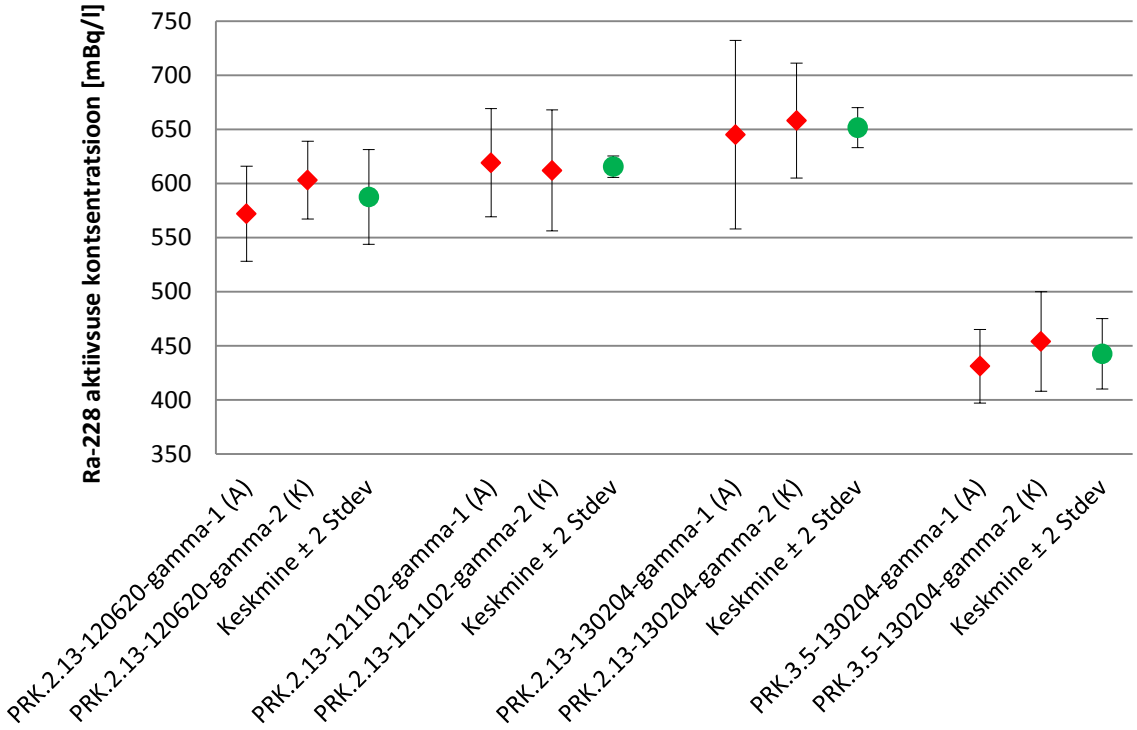
Esimese kaheksa prooviga (4 aurutamismetoodikaga (A), 4 kaas-sadestamismetoodikaga (K)) võrreldi kahe erineva metoodikaga tehtud proovide tulemuste kokkulangevust ehk uuriti korratavust ja ka selektiivsust (tabel 1, joonis 5 ja 6). Nende kaheksa proovi tegemiseks kasutati 4 erinevat vett, millest kõigist tehti 2 paralleeli – kummagi metoodikaga üks proov.

Table 1. Aurutamis- ja kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide võrdlused.

	C Ra-226 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]	C Ra-228 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]
PRK.2.13-120620-gamma-1 (A)	475	23	572	44
PRK.2.13-120620-gamma-2 (K)	481	66	603	36
PRK.2.13-121102-gamma-1 (A)	476	26	619	50
PRK.2.13-121102-gamma-2 (K)	519	53	612	56
PRK.2.13-130204-gamma-1 (A)	500	63	645	87
PRK.2.13-130204-gamma-2 (K)	506	75	658	53
PRK.3.5-130204-gamma-1 (A)	346	46	431	34
PRK.3.5-130204-gamma-2 (K)	388	60	454	46



Joonis 5. Aurutamis- ja kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide võrdlused: ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2), keskväärtusega ja 2-kordsete standardhälvetega.



Joonis 6. Aurutamis- ja kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide võrdlused: ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2), keskväärtusega ja 2-kordsete standardhälvetega.

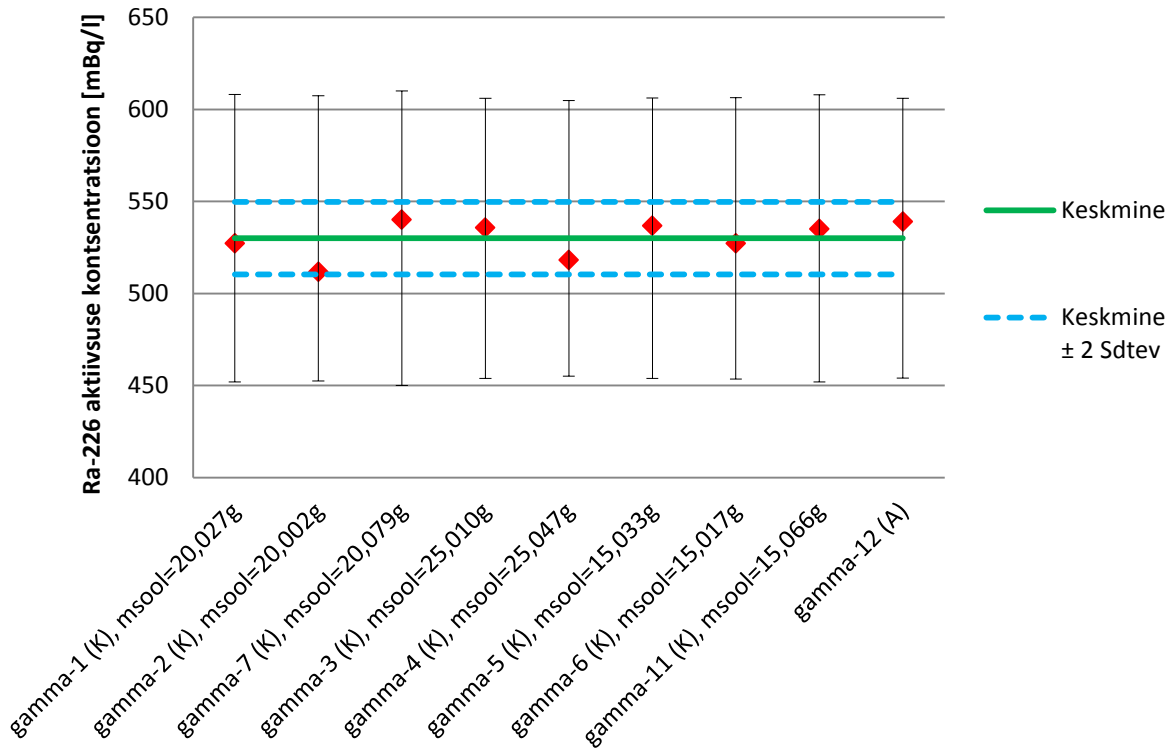
Tabelist 1 ning joonistelt 5 ja 6 võib näha, et paralleelproovide tulemused langevad omavahel määramatuse piires kokku. Sellest võib järeldada, et kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide tulemusi võib pidada usaldusväärseteks ning metoodika on piisavalt selektiivne. Samuti võib täheldada, et üldjuhul on kaas-sadestamisega ettevalmistatud proovides nii ^{226}Ra kui ka ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid kõrgemad kui aurutamismetoodikaga ettevalmistatud proovides. See võib tähendada, et kaas-sadestamismetoodika kasutamisel tekib proovi ettevalmistamisel vähem analüüdi kadusid. Seda aga kindlalt öelda ei saa, kuna aurutamismetoodika puhul on saagis teadmata. Seni eeldati, et sademe massi kadude määramine väljendab protsessi saagist, aga võrdlusest kaas-sadestamismetoodikaga selgus, et tegelikkuses see päris nii ei ole. Aurutamismetoodika on valideeritud ja akrediteeritud ning valideerimisel kasutati metoodika õigsuse kontrolliks võrdlusmõõtmisi teiste laboritega. Kuna raadiumi analüüsiga kaasnevad paratamatult määramatused, ei pruugi võrdlusmõõtmine väikeseid kõrvalekaldeid saagises tuvastada. Süstemaatiline uuring, kus analüüsitakse mitmeid kahe meetodiga tehtud proove, võimaldab jälile saada trendile, mis jääksid muidu mõõtemääramatuste „varju“ – iga aurutamise ja sadestamisega tehtud proovipaari võrreldes langevad tulemused määramatuse piires kokku, kuid paljusid proovipaare vaadeldes on võimalik tuvastada trende. Nii ka ilmneb, et sadestamisprotseduur annab süstemaatiliselt veidi kõrgema väärtuse.

5.2 Korduvus ja robustsus

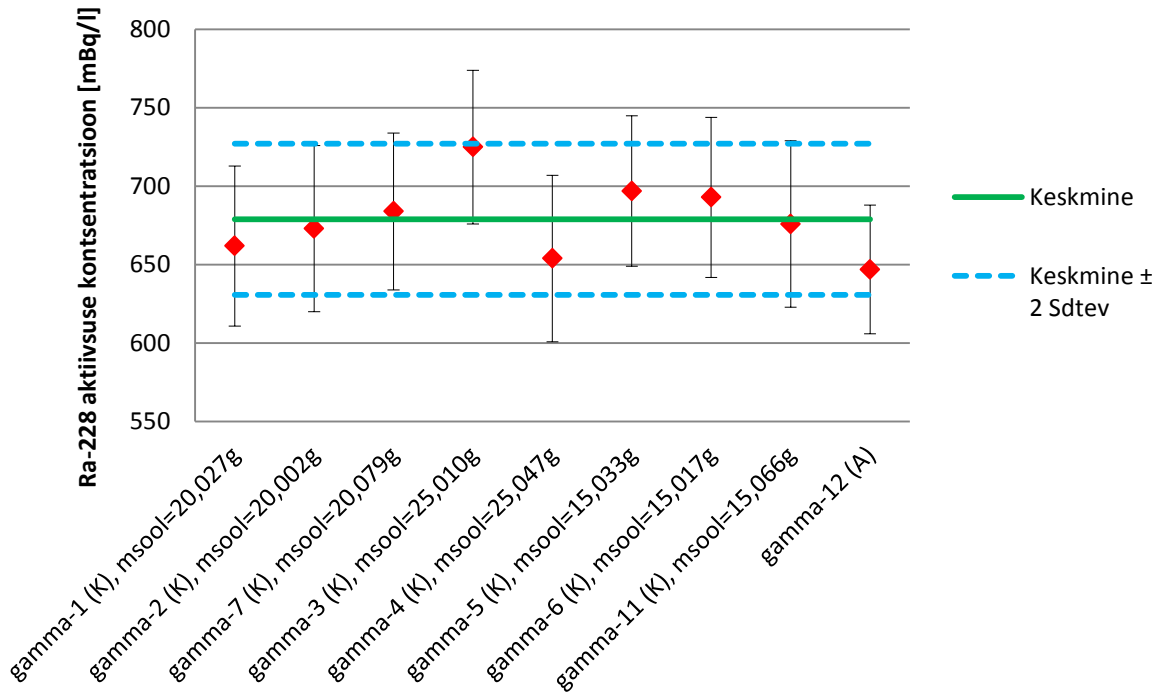
Lisaks tehti veel ühest ja samast veest 12 proovi (tabel 2, joonis 7 ja 8) – 11 kaassadestamisega, millest 3 rikastati ^{226}Ra standardlahusega (tabel 4, joonis 11), ning 1 aurutamisega, et kontrollida kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide tulemuste õigsust. Antud proovidega uuriti metoodika korduvust ja robustsust ammooniumsulfaadi ($(NH_4)_2SO_4$) koguse suhtes. Korduvust saab aga nende proovidega kontrollida siis, kui metoodika on robustne soola koguse muutmise suhtes. Robustsuse kontrolliks tehti katseid kolme valitud soola kogusega – 15 g (3 rikastamata ja 1 rikastatud proov), 20 g (3 rikastamata ja 1 rikastatud proov) ja 25 g (2 rikastamata proovi, kuna üks proov hävines ettevalmistamise käigus, ja 1 rikastatud proov).

Tabel 2. Rikastamata proovide tulemused

	C Ra-226 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]	C Ra-228 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]
PRK.1.2-130905-gamma-1 (K), m_{sool} = 20,027 g	527	78	662	51
PRK.1.2-130905-gamma-2 (K), m_{sool} = 20,002 g	512	77	673	53
PRK.1.2-130905-gamma-3 (K), m_{sool} = 25,010 g	536	76	725	49
PRK.1.2-130905-gamma-4 (K), m_{sool} = 25,047 g	518	75	654	53
PRK.1.2-130905-gamma-5 (K), m_{sool} = 15,033 g	537	76	697	48
PRK.1.2-130905-gamma-6 (K), m_{sool} = 15,017 g	527	76	693	51
PRK.1.2-130905-gamma-7 (K), m_{sool} = 20,079 g	540	80	684	50
PRK.1.2-130905-gamma-11 (K), m_{sool} = 15,076 g	535	78	676	53
PRK.1.2-130905-gamma-12 (A)	539	76	647	41



Joonis 7. Rikastamata PRK.1.2-130905 proovide ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2) ning lisatud soola massidega.



Joonis 8. Rikastamata PRK.1.2-130905 proovide ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2) ning lisatud soola massidega.

Selle katsetuse põhjal on näha, et kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid langevad omavahel ja ka aurutamismetoodikaga tehtud kontrollproovi tulemusega määramatuse piires kokku. Sama võib täheldada ka ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide kohta. Lisaks sellele ei ole näha mingisugust kindlat trendi lisatud soola koguse ja aktiivsuse kontsentratsioonide vahel. Mingit kindlat trendi pole näha ka rikastatud proovide saagiste ja lisatud soola koguste vahel (joonis 11). Seega nüüdsest hakatakse kasutama 20 grammi soola asemel 15 grammi soola, et kemikaali kokku hoida. Nendest tulemustest selgub, et soola ei ole vaja nii täpselt lisada, kuna see ei mõjuta mõõtmistulemusi.

5.3 Korduvus ja korratavus uhtevee proovides

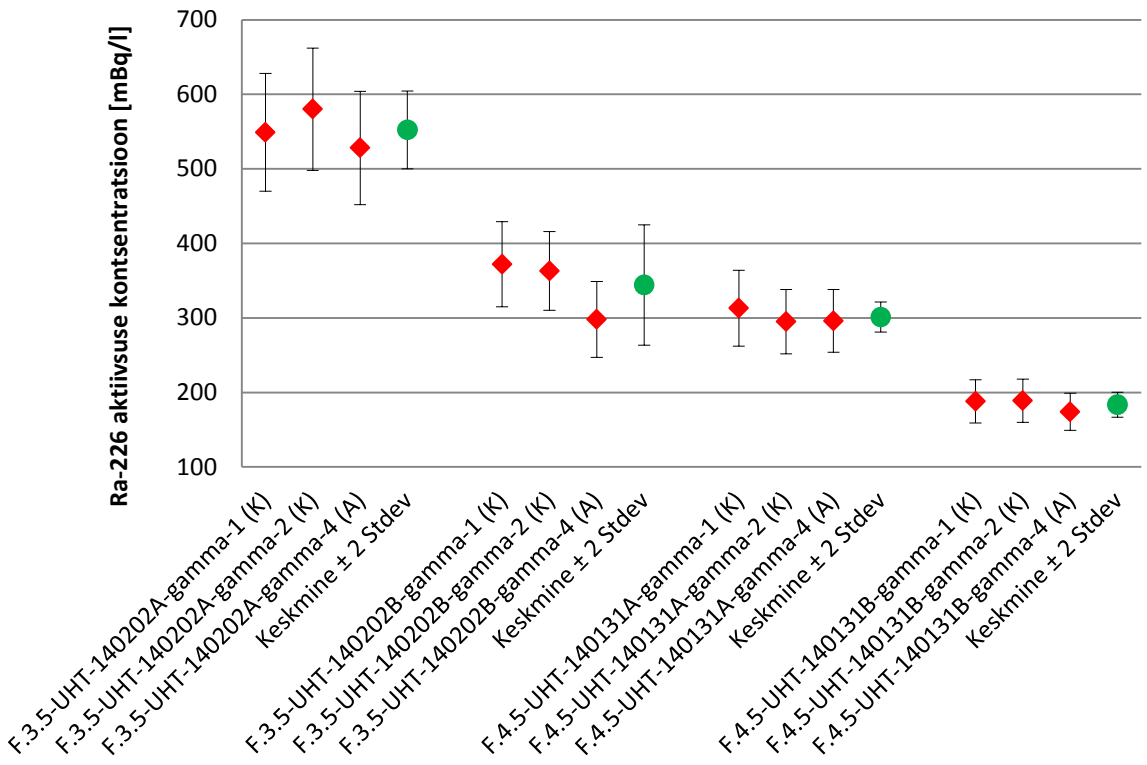
Et kindlaks teha, kas kaas-sadestamismetoodika käitub ühtemoodi erinevate veemaatriksite korral, tehti lisaks proove ka uhteveest, mis saadakse veetöötlusjaama filtermaterjali puhastamise ehk tagasiuhtumisprotsessi käigus. Filtermaterjali kasutatakse puurkaevudest tuleva toorvee filtreerimiseks, et saada sellest tarbijatele kasutuskõlblikku vett, ning tagasiuhtumisprotsess on vajalik filtermaterjali puhastamiseks suurematest jääkidest. Tagasiuhtumisprotsessis kasutatakse sama vett, mis läheb ka tarbijatele. Seega koosneb

uhtevesi tarbijaveest ja filtermaterjalist välja uhutud jääkidest.

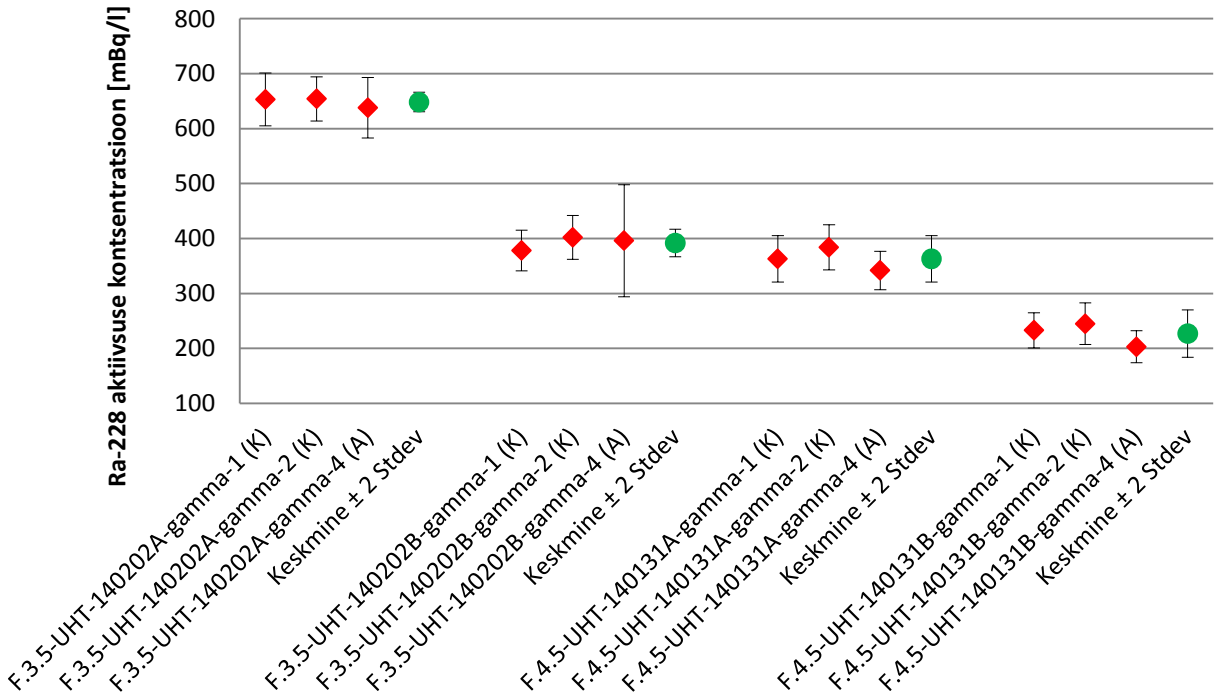
Antud töö käigus tehti neljast erinevast uhteveest kokku 16 proovi (tabel 3, joonis 9 ja 10). Igast veest valmistati 4 proovi, millest üks tehti aurutamisega ning kolm kaas-sadestamisega. Kusjuures igast veest üks kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud proov rikastati ^{226}Ra standardlahusega, et saada veel andmeid kaas-sadestamismetoodika saagise kohta (tabel 4).

Tabel 3. AS Viimsi Vesi rikastamata uhtevete mõõtmistulemused.

	C Ra-226 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]	C Ra-228 [mBq/l]	U, k=2 [mBq/l]
F.3.5-UHT-140202A-gamma-1 (K)	549	79	653	48
F.3.5-UHT-140202A-gamma-2 (K)	580	82	654	40
F.3.5-UHT-140202A-gamma-4 (A)	528	76	638	55
F.3.5-UHT-140202B-gamma-1 (K)	372	57	378	37
F.3.5-UHT-140202B-gamma-2 (K)	363	53	402	40
F.3.5-UHT-140202B-gamma-4 (A)	298	51	396	102
F.4.5-UHT-140131A-gamma-1 (K)	313	51	363	42
F.4.5-UHT-140131A-gamma-2 (K)	295	43	384	41
F.4.5-UHT-140131A-gamma-4 (A)	296	42	342	35
F.4.5-UHT-140131B-gamma-1 (K)	188	29	233	32
F.4.5-UHT-140131B-gamma-2 (K)	189	29	245	38
F.4.5-UHT-140131B-gamma-4 (A)	174	25	203	29



Joonis 9. Uhtevete ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2), keskväärtustega ja 2-kordsete standardhälvetega.



Joonis 10. Uhtevete ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid koos määramatustega (k=2), keskväärtustega ja 2-kordsete standardhälvetega.

Jooniselt 9 ja 10 võib näha, et jällegi langevad ühest ja samast veest tehtud proovide aktiivsuse kontsentratsioonid mõlema isotoobi puhul omavahel määramatuse piires kokku. Ka nende proovide tulemustes võib näha trendi, et üldjuhul on aurutamismetoodikaga tehtud proovide tulemused madalamad kui kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovidel.

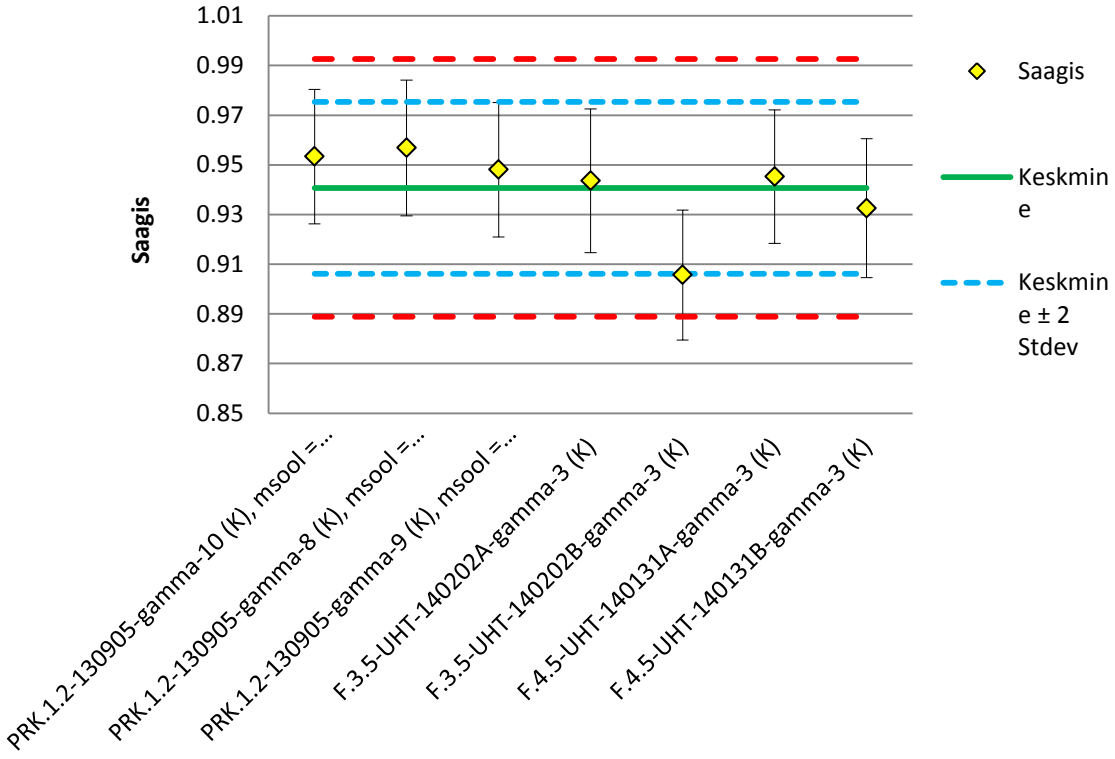
5.4 Saagis ja X-kaart

Arvutati välja ka kõigi rikastatud proovide saagised koos määramatustega (tabel 4). Selleks kasutati „Metoodika“ peatükis esitatud saagise arvutamise valemit (valem 1).

Tabel 4. Rikastatud proovide saagised koos määramatustega k=2 tasemel.

Proov	Saagis R	Määramatus u(R), k=2
PRK.1.2-130905-gamma-10 (K), m_{sool} = 14,911g	0.953	0.027
PRK.1.2-130905-gamma-8 (K), m_{sool} = 19,963g	0.957	0.027
PRK.1.2-130905-gamma-9 (K), m_{sool} = 25,077g	0.948	0.027
F.3.5-UHT-140202A-gamma-3 (K)	0.944	0.029
F.3.5-UHT-140202B-gamma-3 (K)	0.906	0.026
F.4.5-UHT-140131A-gamma-3 (K)	0.945	0.027
F.4.5-UHT-140131B-gamma-3 (K)	0.933	0.028

Nende 7 rikastatud proovi analüüsi põhjal arvutati välja, et kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud proovide saagis on keskmiselt 0.941 ja saagise standardhälve on 0.017 (joonis 11). Need andmed tõendavad, et proovide ettevalmistamise käigus tekivad kaod.



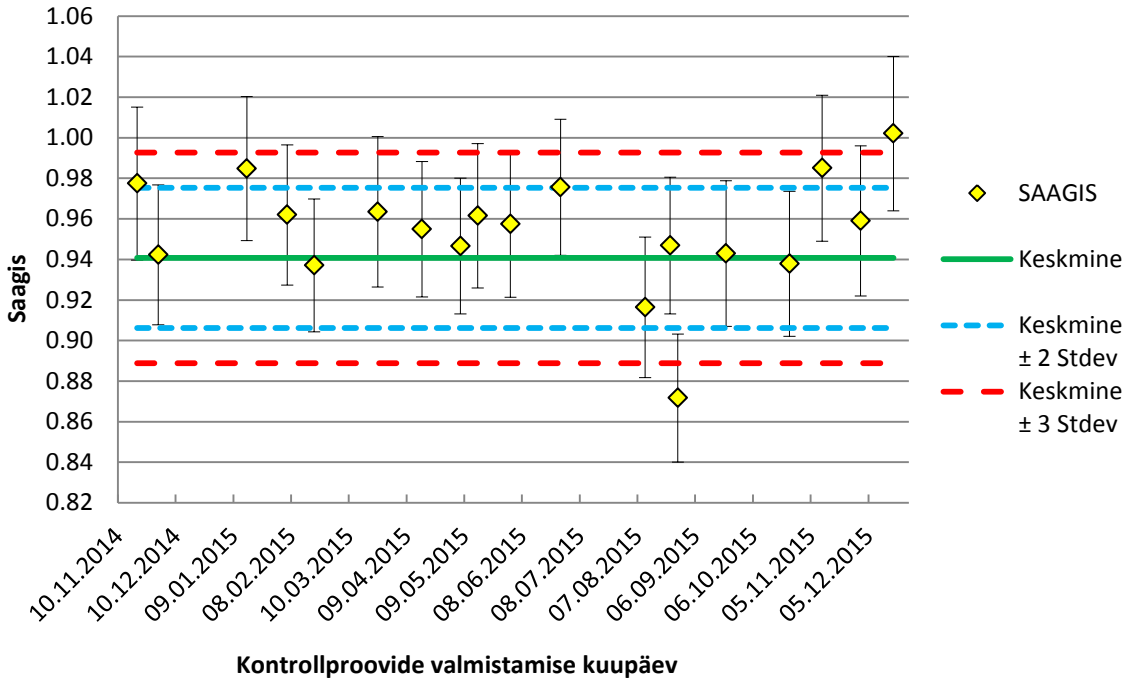
Joonis 11. Valideerimiskatsete saagise väärtused koos määramatuste (k=2), saagiste keskväärtuse, kahekordse ja kolmekordse standardhälbe joontega.

Jooniselt 11 võib näha, et uhtevete saagiste väärtused on madalamad kui veetöötlusjaama siseneva vee saagiste väärtused. See võib tuleneda proovide ettevalmistamisest erinevatel aegadel või erinevast proovimaatriksist. Mingeid kindlaid järeldusi aga teha ei saa, kuna selle jaoks on liiga vähe proove valmistatud.

Et pidevalt jälgida kaas-sadestamismetoodika saagist, hakati tegema kokkuleppeliselt iga 14 proovi järel kontrollproove (1 proov destilleeritud veest ja 1 proov destilleeritud vesi + ^{226}Ra standardlahus), et koostada ja järjepidevalt täiendada X-kaarti (tabel 5, joonis 12), mis on peamine võte metoodika rutiinse kvaliteedikontrolli teostamiseks. Muuhulgas võimaldavad rutiinsed kvaliteedikontrolli proovid jälgida ka kasutatavate kemikaalide puhtust. Kui kontrollproovide saagistes on kõrvalekaldeid, võib üks põhjuseid olla saastunud kemikaalid.

Tabel 5. Kontrollproovide saagised koos määramatustega (k=2).

Jrk. nr	Kontrollproovide valmistamise kuupäev	Saagis	Määramatus u(R), k=2
1	20.11.2014	0.977	0.038
2	1.12.2014	0.942	0.034
3	16.01.2015	0.985	0.036
4	6.02.2015	0.962	0.035
5	20.02.2015	0.937	0.033
6	25.03.2015	0.963	0.037
7	17.04.2015	0.955	0.033
8	7.05.2015	0.947	0.033
9	16.05.2015	0.961	0.036
10	2.06.2015	0.957	0.036
11	28.06.2015	0.976	0.034
12	11.08.2015	0.916	0.035
13	24.08.2015	0.947	0.034
14	28.08.2015	0.872	0.032
15	22.09.2015	0.943	0.036
16	25.10.2015	0.938	0.036
17	11.11.2015	0.985	0.036
18	1.12.2015	0.959	0.037
19	18.12.2015	1.002	0.038



Joonis 12. X-kaart: kontrollproovide saagise väärtused koos määramatuste (k=2), valideerimiskatsete saagiste keskväärtuse, häire- ja kontrolljoontega.

Nagu tabelist 5 ja jooniselt 12 näha võib, on vahemikul 20.11.14-18.12.15 valmistatud 19

rutiinset kontrollproovi paari. X-kaardil olevad keskväärtuse, häire- ja kontrolljoone väärtused on välja arvutatud vaid valideerimise käigus tehtud proovide saagiste põhjal (andmed tabelis 4 ja joonisel 11). Kontrollproovide saagiste väärtused on kantud X-kaardile, et võrrelda neid valideerimise käigus saadud andmete põhjal leitud keskväärtuse ja standardhälvetega.

Jooniselt 12 võib täheldada kuni juunini 2015 saagise väärtuse kasvutendentsi. Seejärel aga on näha langust ja siis jälle saagise väärtuse tõusu. Selline vaatepilt võib tuleneda proovi ettevalmistaja kogemuse suurenemisest ning proovide ettevalmistamisest erinevate inimeste poolt või siis näiteks uue standardlahuse või kemikaali kasutuselvõtust. Kaks viimast saab aga selle juhtumi puhul välistada, kuna augustis 2015 ei ole uut kemikaali ega standardlahust kasutusele võetud. Uus standardlahuse vahelahjendus võeti kasutusele 20.02.15. Sel perioodil aga ei ole näha ebatavapärast saagise väärtuste kõikumist. Saagise väärtuste tõusudest ja langustest tulenevalt hakatakse igal aastal uuesti keskväärtust ja standardhälvet välja arvutama ja uuendama X-kaardi piire, kus võetakse arvesse aasta jooksul kogutud saagise väärtused. Jooniselt 12 ja tabelist 5 on näha ka, et 28.08.15 on olnud väga madal saagise väärtus. Kindlat põhjust selle kohta küll ei teata, aga selle proovi tegemise käigus oli proovi valmistaja kirjutanud märkuse, et tekkis tavapärasest vähem sadet. Seega võib oletada, et proovi ettevalmistaja lisas vähem või ei lisanud üldse mõnda kemikaali, mis aitab kaasa raadiumi sadenemisele. Seda saagise väärtust ei võeta arvesse uue keskväärtuse ja standardhälbe arvutamisel, kuna väärtus on väljaspool kontrolljoont. 18.12.15 on olnud aga tavapärasest kõrgem tulemus, mis on samuti kontrolljoonest väljas. Kui vaadata, aga kõigi kontrollproovide keskväärtust (0,958) ja 3-kordset standardhälvet (0,063), siis selgub, et nende väärtuste kaudu välja arvutatud ülemise kontrolljoone väärtus oleks 1,021. Seega jääks 18.12.15 saagise väärtus siiski kontrolljoonte vahele. Samuti on kõrge väärtus määramatuse piires siiski kontrolljoonte vahel.

5.5 Määramispiir

Leiti ka kaas-sadestamismetoodika minimaalne detekteeritav aktiivsuse kontsentratsioon (MDA) nii ^{226}Ra kui ka ^{228}Ra korral. MDA leidmiseks kasutati saagise leidmiseks valmistatud rikastamata kontrollproove (tehtud destilleeritud veest, mille raadiumisisaldus on eeldatavalt väga madal), kuna nende proovide puhul oli analüüsiraportis väljastatud MDA väärtused. Kaas-sadestamismetoodika MDA väärtuse määramiseks leiti kontrollproovide MDA-de keskväärtused (tabel 6).

Tabel 6. Kontrollproovide MDA väärtused ja keskmised MDA väärtused.

Jrk. nr	Kontrollproovide valmistamise kuupäev	Ra-226 MDA [mBq/l]	Ra-228 MDA [mBq/l]
1	20.11.2014	11	10
2	1.12.2014	11	11
3	16.01.2015	10	9
4	6.02.2015	15	14
5	20.02.2015	15	13
6	25.03.2015	13	13
7	17.04.2015	9	8
8	7.05.2015	13	13
9	16.05.2015	11	10
10	2.06.2015	11	9
11	28.06.2015	15	15
12	11.08.2015	11	11
13	24.08.2015	14	15
14	28.08.2015	15	14
15	22.09.2015	14	14
16	25.10.2015	7	6
17	11.11.2015	15	22
18	1.12.2015	13	23
19	18.12.2015	9	13
	MDA keskväärtused	**12**	**13**

Nagu tabelist 6 näha võib, on ^{226}Ra MDA väärtused 7-15 mBq/l ning 19 proovi keskmisena saadi kaas-sadestamismetoodika ^{226}Ra MDA väärtuseks 12 mBq/l. ^{228}Ra MDA väärtused varieeruvad aga 8-23 mBq/l vahel ning kaas-sadestamismetoodika ^{228}Ra MDA väärtuseks on 13 mBq/l.

5.6 Radoonileke

Viimase asjana uuriti radoonileket kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovidest. ^{222}Rn lekke uurimine on tähtis seetõttu, et ^{214}Pb, mille järgi määrame ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni, on ^{222}Rn tütarnukliid. Seega, kui radoon proovist lekib, alahindame ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni. Radooni leket püüame vähendada proovi liimiga segades ning ka proovitopsi hermeetilise sulgemisega. Proovitopsis olev proovivaba ruum liimikihi peal on aga täidetud õhuga ning seega on võimalik, et radoon ei leki proovianumast välja, vaid väljub liimikihist õhukihti. Sellisel juhul on ^{222}Rn tütarnukliidid proovianuma sisemisel pinnal ümberjaotunud või on tütred liimi ülemises kihis, mis muudab proovi geomeetriat ja seega mõjutab ^{226}Ra määramise efektiivsust (Suursoo *et al*, 2014).

Eelnevates uuringutes on arutamismetoodika puhul kindlaks tehtud ^{222}Rn leke, mille tuvastamine on võimalik vaid suure hulga proovide statistilise analüüsi käigus. Selleks võrreldi ^{226}Ra ja ka ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide standardhälvet kogutud määramatusega. Kogutud määramatus leiti valemi 6 järgi:

$$U_{pooled} = \sqrt{\frac{U(A_1)^2 + U(A_2)^2 + \cdots + U(A_i)^2}{i}} \qquad (6)$$ (Suursoo *et al*, 2014)

kus

U_{pooled} – kogutud määramatus [Bq/kg];

U(A) – aktiivsuse kontsentratsiooni määramatus [Bq/kg];

i – kogutud määramatuse arvutamiseks kasutatud proovide arv.

^{226}Ra puhul tekkiv olukord, kus kogutud määramatus (k=1) on oluliselt madalam standardhälbest, näitab, et aktiivsuse kontsentratsiooni määramatus ei kajasta kõiki varieeruvusi, mis proovi mõjutada võivad. ^{228}Ra puhul oli aga kogutud määramatus sarnane standardhälbega, mis kinnitab asjaolu, et tähtsad komponendid on määramatuse arvutustes arvesse võetud. Sellest tulenevalt leiti, et kõige tõenäolisemalt on ^{226}Ra kogutud määramatuse ja standardhälbe erinevus põhjustatud radoonilekkest proovianumas või ^{222}Rn tütarde ümberjaotumisest proovianumas. Teised faktorid, nagu näiteks kontrollimatud kaod proovi ettevalmistamisel, on ebatõenäolised, kuna samadest proovidest tehtud ^{228}Ra analüüs andis usaldusväärsed tulemused.

Pea kaks korda suurem ^{226}Ra standardhälve võrreldes ^{228}Ra omaga näitab ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni mõõtmiste suuremaid variatsioone, millest võib oletada, et radoon ei leki alati samal hulgal ja liimi võime radooni kinni pidada varieerub proovist proovi. Et anda kvantitatiivset hinnangut määramatuse lisakomponendile, mis on tingitud radoonilekkest ja tema tütarde ümberjaotumisest, võrreldi suhtelist standardhälvet suhtelise kogutud määramatusega (k=1). Need väärtused arvutati keskmise aktiivsuse kontsentratsiooni suhtes. Kahe väärtuse võrdlemisel selgus, et määramatustele lisandub komponent 6.5 % (k=1), mis saadi suhtelise kogutud määramatuse lahutamisel suhtelisest standardhälbest (Suursoo *et al*, 2014).

Potentsiaalset leket kaas-sadestamismetoodikaga valmistatud proovides uuriti korduvuse

kontrollimiseks tehtud valideerimisproovide põhjal (rikastamata proovid veest PRK.1.2-130905, kokku 8 proovi). Analüüsitulemuste määramatuste põhjal leiti valemi 6 abil 8 proovi kogutud määramatus (tabel 7).

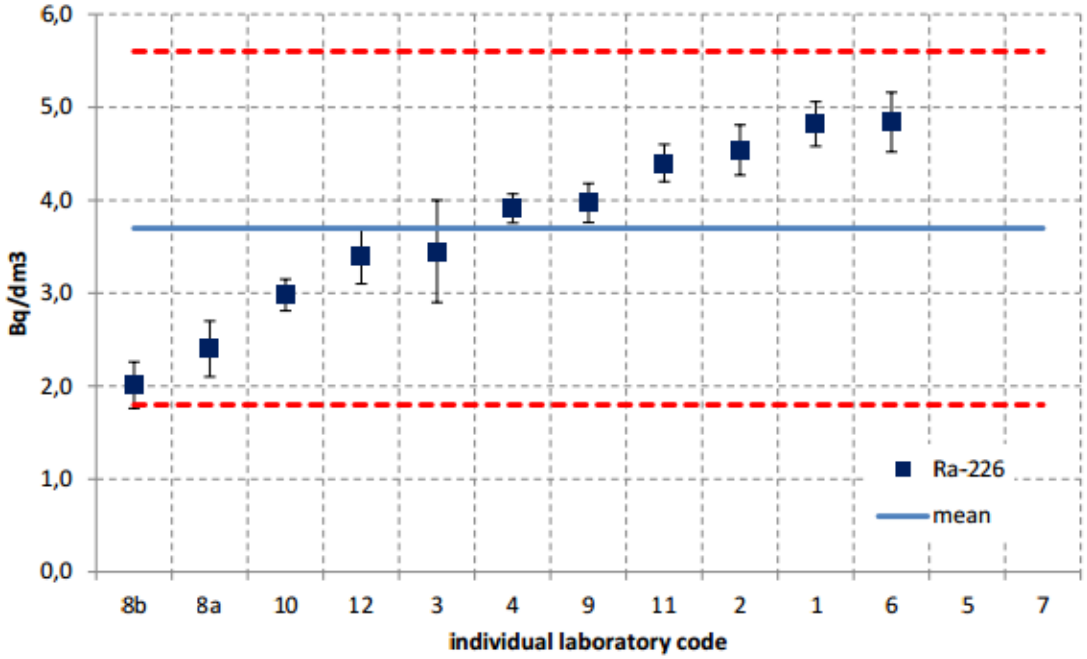
Tabel 7. Korduvuskatse – keskmised aktiivsuse kontsentratsioonid, standardhälbed ja kogutud määramatused.

Rikastamata kaas-sadestamise proovid (8tk) PRK.1.2-130905	C Ra-226 [mBq/l]	C Ra-228 [mBq/l]
Keskmine aktiivsuse kontsentratsioon	518	675
Stdev	15	28
2*stdev	30	56
Pooled U	34	57

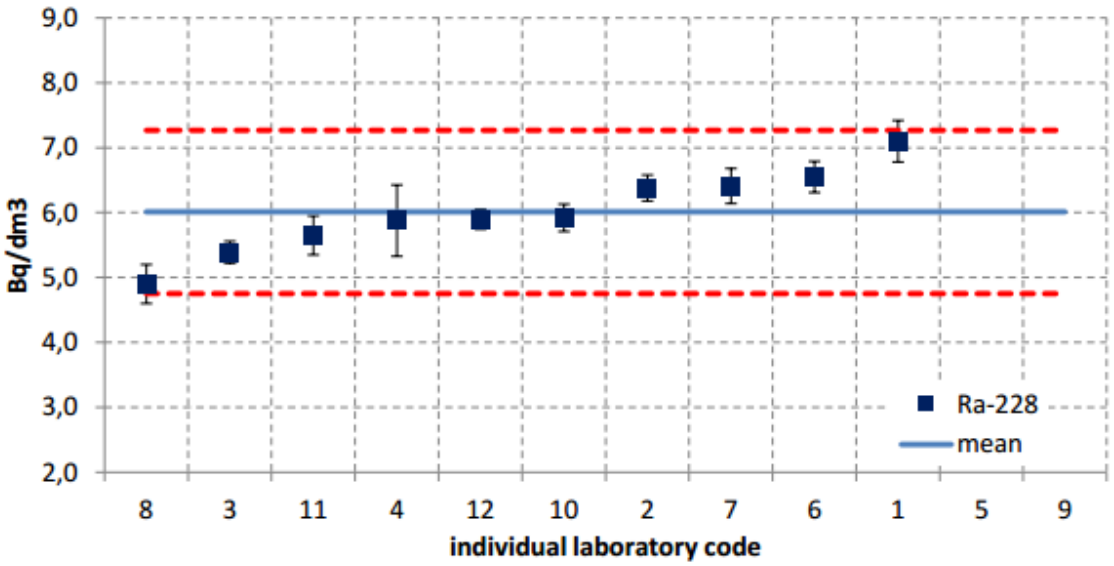
Kogutud määramatust võrreldi kahekordse standardhälbega (kahekordse standardhälbega seetõttu, et kogutud määramatus on esitatud k=2 tasemel). Nii ^{226}Ra kui ka ^{228}Ra puhul on $U_{pooled} \approx 2\ Stdev$ (tabel 7), mis näitab, et määramatust ei ole alahinnatud ning komponentide lisamiseks pole vajadust. Seega võib öelda, et kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide ettevalmistamine ning mõõtmine on palju paremini kontrollitav kui aurutamismetoodikaga tehtud proovide oma.

5.7 Laboritevaheline võrdlusmõõtmine

Kaas-sadestamismetoodikaga osaleti ka laboritevahelisel võrdlusmõõtmisel, kus 12 laboris määrati etteantud veeproovist ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid. Võrdlusmõõtmise organiseeris Poolas asuv Sileesia keskkonna radioaktiivsuse uurimiskeskus (Silesian Centre for Environmental Radioactivity, Central Mining Institute) rahvusvahelise koostöövõrgustiku MetroNORM raames. Võrdlusmõõtmise raportist võetud joonistelt (joonis 13 ja 14) võib näha, et kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid on väga lähedased keskväärtusele (labori kood 4). ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni väärtuseks on 3,911 ± 0,156 Bq/dm^3 (k=1) (laborite keskväärtuseks on 3,70 Bq/dm^3 ja standardhälve on 0,95 Bq/dm^3) ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsiooni väärtuseks on 5,877 ± 0,294 Bq/dm^3 (k=1) (laborite keskväärtuseks on 6,01 Bq/dm^3 ja standardhälve on 0,63 Bq/dm^3) (Bonczyk ja Michalik, 2016).



Joonis 13. Võrdlusmõõtmise ^{226}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid (Bonczyk ja Michalik, 2016).



Joonis 14. Võrdlusmõõtmise ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid (Bonczyk ja Michalik, 2016).

Antud tulemuste põhjal arvutati välja ka iga labori z-arv (valem 7) ja ζ-arv (valem 8):

$$z = \frac{x - X}{\delta} \quad (7)$$ (Bonczyk ja Michalik, 2016)

kus

x – labori poolt saadud tulemus [Bq/dm^3];

X – refrentsväärtus [Bq/dm^3];

δ – standardhälve [Bq/dm^3].

$$\zeta = \frac{x - X}{\sqrt{u_x^2 + u_X^2}} \quad (8)$$ (Bonczyk ja Michalik, 2016)

kus

x – labori poolt saadud tulemus [Bq/dm^3];

X – refrentsväärtus [Bq/dm^3];

u_x^2 – labori tulemuse x standardmääramatus [Bq/dm^3];

u_X^2 – referentsväärtuse X standardmääramatus ($u_X^2 = \delta$) [Bq/dm^3];

Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika labori ^{226}Ra puhul saadi z-arvu väärtuseks 0,38 ja ζ-arvu väärtuseks 0,37. ^{228}Ra puhul saadi vastavateks väärtusteks -0,15 ja -0,14 (Bonczyk ja Michalik, 2016) .

Interpretatsioonid z-arvule ja ζ-arvule on järgnevad (Bonczyk ja Michalik, 2016):

$|z| \leq 2{,}0$ aktsepteeritav

$2{,}0 < |z| < 3{,}0$ hoiatus

$|z| \leq 3{,}0$ mitte aktsepteeritav

$|\zeta| \leq 2{,}0$ aktsepteeritav

$2{,}0 < |\zeta| < 3{,}0$ hoiatus

$|\zeta| \leq 3{,}0$ mitte aktsepteeritav

Nagu interpretatsioonidest näha võib, on kaas-sadestamismetoodika puhul z- ja ζ-arvud mõlema nukliidi puhul aktsepteeritavas vahemikus.

6 Kokkuvõte

Antud magistritöö käsitleb Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris kiirema ja vähem töömahuka gammaspektromeetriliselt mõõdetavate veeproovide ettevalmistamise protsessi valideerimist. Kuna Eesti põhjavees on põhilisteks doositekitajateks raadiumi isotoobid ^{226}Ra ja ^{228}Ra (Kiisk *et al*, 2011) ning nende aktiivsuse kontsentratsioonide kaudu leitakse efektiivdoos, siis keskendutakse selles töös just ^{226}Ra ja ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonide määramisele proovides, mida valmistatakse ette kaas-sadestamismetoodikaga. Nüüdseks valideeritud ja akrediteeritud kaas-sadestamismetoodika põhineb raadiumi sadestamisel baariumsulfaadiga. Varem kasutati samaks otstarbeks aurutamismetoodikat.

Antud töös uuritakse kaas-sadestamismetoodika jaoks olulisi valideerimise parameetrid: selektiivsus, kordustäpsus, tõesus (saagis), jälgitavus, määramispiir ja robustus. Valideerimisparameetrite uurimiseks tehti kokku 36 veeproovi, mille analüüsi tulemustest selgus, et kaas-sadestamismeetoodika on piisavalt selektiivne. Samuti on korduvus ja korratavus head: kaas-sadestamismetoodikaga tehtud proovide tulemused langesid omavahel määramatuse piires kokku (korduvus) ja langesid kokku ka aurutamismetoodikaga tehtud proovide tulemustega (korratavus). Leiti ka, et metoodika on robustne ammooniumsulfaadi lisamise suhtes, mis tähenda, et nüüdsest hakatakse kemikaali kokku hoidmise mõttes lisama proovile vähem soola. Arvutati metoodika saagis, mille väärtuseks on keskmiselt 0,941 (standardhälve 0,017). Need andmed tõendavad, et proovide ettevalmistamise käigus tekivad kaod ja seega hakatakse tegema teatud aja tagant kontrollproove saagiste leidmiseks, et saaks pidevalt jälgida kaas-sadestamismetoodika tõesust.

Kaas-sadestamismetoodika puhul tagab jälgitavuse sertifitseeritud referentsmaterjalide kasutamine. Antud metoodikas kasutatavad sertifitseeritud referentsmaterjalid on gammaspektrite kalibreerimiseks kasutatavad RGU-1 (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology) ja RGTh-1 (sertifikaat IAEA/RL/148; tootja IAEA tellimusel Canada Centre for Mineral and Energy Technology) ning saagise leidmisel kasutatav ^{226}Ra standardlahus EB75 (sertifikaat 9031-OL-764/12; tootja Czech Metrology Institute) (Isakar *et al*, 2014).

Kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud proovide põhjal leiti kaas-sadestamismetoodika minimaalne detekteeritav aktiivsus (MDA). Sellest järeldub, et ^{226}Ra puhul on MDA väärtuseks 12mBq/l ja ^{228}Ra korral 13mBq/l.

Kuna aurutamismetoodika puhul avastati radoonileke proovist (Suursoo *et al*, 2014), siis kontrolliti ka kaas-sadestamismetoodikaga ettevalmistatud proovide radoonileket. Selleks võrreldi kaas-sadestamismetoodikaga ühes ja samast veest tehtud proovide kogutud määramatust kahekordse standardhälbega. Kaas-sadestamismetoodika puhul radoonileket ei tuvastatud, mis tähendab, et erinevalt aurutamismetoodikast ei ole vajadust võtta kasutusele määramatuse lisakomponent.

Kaas-sadestamismetoodikaga osaleti laboritevahelisel võrdlusmõõtmisel, kus osales 12 laborit. Tulemustest selgus, et nii ^{226}Ra kui ka ^{228}Ra aktiivsuse kontsentratsioonid langesid teiste laborite tulemustega väga hästi kokku ning z- ja ζ-arvud olid mõlema nukliidi jaoks aktsepteeritavas vahemikus.

Kokkuvõtteks võib öelda, et kaassadestamismetoodikaga tehtud proovide tulemused on usaldusväärsed piisava täpsusega. Seda kinnitavad asjaolud, et proovide tulemused langevad kokku nii omavahel kui ka aurtamismetoodikaga ettevalmistatud proovide omadega. Samuti on kindlaks tehtud kaas-sadestamismetoodikaga ettvalmistatud proovide saagis, mida on vaja kasutada aktiivsuse kontsentratsiooni arvutustes. Arvestades kõiki neid asjaolusid, võib öelda, et antud proovide ettevalmistamis-metoodika kasutuselevõtt Tartu Ülikooli Füüsika Instituudi Keskkonnafüüsika laboris vee aktiivsuse kontsentratsioonide määramiseks on igati õigustatud.

7 Summary

Validation of a sample preparation procedure for determining activity concentrations of radium isotopes in water by gamma spectrometry.

The aim of this study is to validate a more rapid and less labor-intensive water sample preparation procedure for gammaspectrometrical determination of radium isotopes ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Laboratory of Environmental Physics, Institute of Physics, University of Tartu. These radium isotopes are significant because the calculation of the annual effective dose from drinking water in Estonia is based on activity concentrations of ^{226}Ra and ^{228}Ra (Kiisk *et al*, 2011). The new procedure is based on co-precipitation of radium with barium sulfate. By now, this method is already accredited. Before this, the samples were prepared by evaporation.

In this study, significant validation characteristics for co-precipitation procedure: selectivity, precision, trueness (recovery), traceability, detection limit and robustness. In order to investigate validation characteristics, 36 water samples were prepared and analysed. The analysis revealed that:

- the co-precipitation procedure is sufficiently selective,
- repeatability and reproducibility are fit for purpose,
- the procedure is robust with respect to the amount of ammonium sulphate,
- recovery of the procedure is 0,941 (standard deviation 0,017): because of losses during sample preparation it is necessary to prepare control samples regularly in order to monitor trueness,
- the minimum detectable activities of the co-precipitation procedure are 12mBq/l (^{226}Ra) and 13 mBq/l (^{228}Ra),
- there is not radon leakage in the samples prepared by co-precipitation procedure.

Traceability of the analysis procedure is ensured by using certified reference materials:

- RGU-1 (certificate IAEA/RL/148; manufacturer Canada Centre for Mineral and Energy Technology on the order of IAEA) – used for calibrating the gamma spectrum,
- RGTh-1 (certificate IAEA/RL/148; manufacturer Canada Centre for Mineral and

Energy Technology on the order of IAEA) – used for calibrating the gamma spectrum,

- certified ^{226}Ra standard solution EB75 (certificate 9031-OL-764/12; manufacturer Czech Metrology Institute) – used for determining the recovery (Isakar *et al*, 2014).

The Laboratory of Environmental Physics, Institute of Physics, University of Tartu also participated in an interlaboratory comparison. It was organised by the Silesian Centre for Environmental Radioactivity, Central Mining Institute, Poland in 2015 under the framework MetroNORM. 12 laboratories measured ^{226}Ra and ^{228}Ra activity concentrations in formation water. Results of the Laboratory of Environmental Physics were very close to the mean value for both isotopes. The z and ζ factors proved to be acceptable for both isotopes.

In conclusion, it can be said that results of the analysis procedure are reliable with sufficient accuracy and the procedure is fit for its purpose. Thus, using this procedure in the Laboratory of Environmental Physics, Institute of Physics, University of Tartu is justified.

8 Kasutatud kirjandus

Bonczyk, M., Michalik, B. (2016). JRP IND57 MetroNORM "Metrology for processing materials with high natural radioactivity". Evaluation Report: Radium isotopes in water – interlaboratory comparison (ILC). Poland: Silesian Centre for Environmental Radioactivity, Central Mining Institute.

Cook, M., Kleinschmidt, R. (2011). Simultaneous Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Water by Liquid Scintillation Spectrometry. Aust. J. Chem., 64 (7), 880-884.

Ellison, S., L., R., King, B., Rösslein, M., Salit, M., Williams, A. (2003). Eurachem/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. Austria: Eurachem/CITAC.

Hovind, H., Magnusson, B., Krysell, M., Lund, U., Mäkinen, I. (2011). Nordtest Technical Report 569: Internal Quality Controll – Handbook for Chemical Laboratories, (4th ed.). Norway: Nordic Innovation Center.

IAEA (International Atomic Energy Agency) (2010). Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 19. Austria: IAEA.

IAEA (International Atomic Energy Agency) (2014). A Procedure for the Rapid Determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra in Drinking Water by Liquid Scintillation Counting. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No. 39. Austria: IAEA.

Isakar, K., Kiisk, M., Suursoo, S. (2014). Tartu Ülikooli Katsekoja sisemetoodika: Metoodika M601:13.10.2014 Raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide määramine vees gammaspektromeetrilisel meetodil. Tartu: Tartu Ülikooli Katsekoda.

Jia, G., Jia, J. (2012). Determination of radium isotopes in environmental samples by gamma spectrometry, liquid scintillation counting and alpha spectrometry: a review of analytical methodology. Journal of Environmental Radioactivity, 106, 98-119.

Keskkonnaministri 29.juuli 2010.a määrus nr 37 „Nõuded puurkaevu ja puuraugu projekti ja konstruktsiooni ning likvideerimise ja rekonstrueerimise projekti kohta, puurkaevu ja

puuraugu projekteerimise, rajamise, kasutusele võtmise, likvideerimise ja konserveerimise kord ning puurkaevu või puuraugu asukoha kooskõlastamise, rajamise ja kasutusele võtmise taotluste, puurimispäeviku, puurkaevu ja puuraugu andmete keskkonnaregistrisse kandmiseks esitamise ning puurkaevu ja puuraugu likvideerimise akti vormid“ . RT I 2010, 54, 352.

Kiirguskeskus (2005). Joogivee radioaktiivsusest põhjustatud terviseriski hinnang. Tallinn: Kiirguskeskus.

Kiisk, M., Suursoo, S., Isakar, K., Koch, R. (2011). Relevant radionuclides in Estonian drinking and ground waters – measurement techniques and activity concentrations. Radioprotection, 46 (6), S107-S112.

Köhler, M., Preuße, W., Gleisberg, B., Schäfer, I., Heinrich, T., Knobus, B. (2002). Comparison of methods for the analysis of ^{226}Ra in water samples. Applied Radiation and Isotopes, 56 (1-2), 387-392.

Magnusson, B., Örnemark, U. (eds.) (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed.). Austria: Eurachem.

Noguchi, M. (2001). Gamma-Ray Spectrometry. Textbook for the Group Training Course in Envrionmental Radioactivity Analysis and Measurement. Japan: Japan Chemical Analysis Centre, Japan International Cooperation Agency.

ORTEC (2010). GammaVision®-32. Gamma-Ray Spectrum Analysis and MCA Emulator for Microsoft® Windows® 2000 Professional, XP® Professional SP2, and Vista® Ultimate. A66-B32 Software User’s Manual. Software Version 6. USA: Advanced Measurement Technology, Inc.

Seely, D. C. Osterheim, J. A. (1998). Radiochemical analyses using EmporeTM Disk Technology. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 236 (1-2), 175-180.

Sotsiaalministri määrus nr 81 16.juunist 2005. Sotsiaalministri 31.juuli 2001. a määruse nr 82 „Joogivee kvaliteedi- ja kontrollnõuded ning analüüsimeetodid“ muutmine.RTL 2005, 69, 971.

Suursoo, S., Kiisk, M., Semakalu, A., Isakar, K. (2014). Radon leakage as a source of additional uncertainty in simultaneous determination of ^{226}Ra and ^{228}Ra by gamma spectrometry – Validation of analysis procedure. Applied Radiation and Isotopes, 87, 447-451.

Thompson, M., Ellison, S., Wood, R. (2002). Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 74 (5), 835-855.

Wisser, S. (2003). Balancing Natural Radionuclides in Drinking Water Supply – an investigation in Germany and Canada with respect to geology, radiometry & legislation. Germany: the Department of Geosciences in Johannes Gutenberg University.

Internetiallikad

EPA (United States Environmental Protection Agency) (2015). Radiation Protection, Radionuclides. Kättesaadav aadressilt: https://www.epa.gov/radiation/radionuclides (15.04.2016)

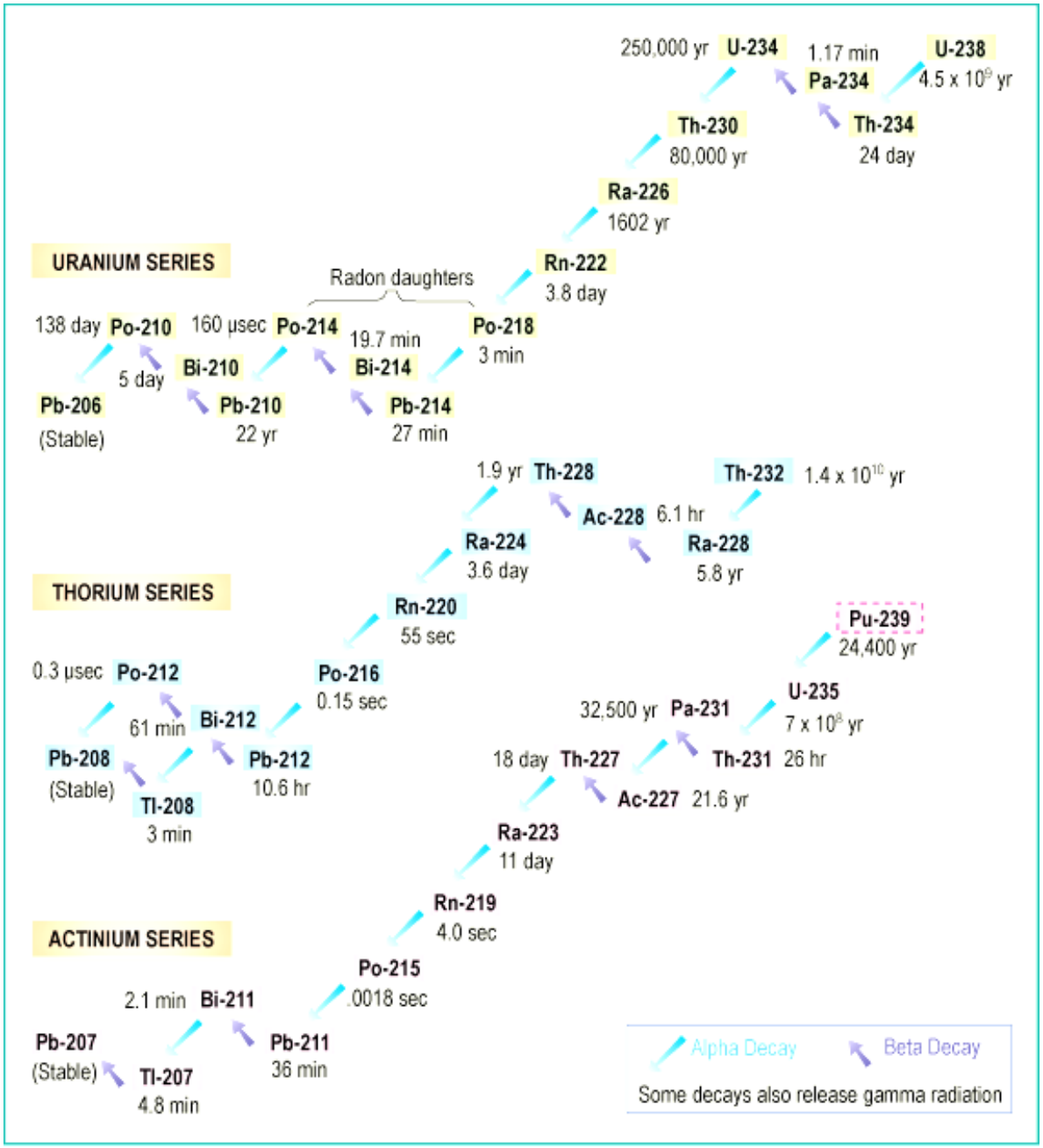
RADEK (2008). Gamma-ray spectrometer based on HPGe detector MKGB-01. Kättesaadav aadressilt: http://www.radek.ru/en/product/Spectrometers-and-radiometers-of-radiation/49/ (10.05.2016)

World Nuclear Association, Nuclear Radiation and Health Effects (2015). Kättesaadav aadressilt: http://www.world-nuclear.org/uploadedImages/org/info/radioactive_decay_series.png (27.04.2016)

9 Lisad

9.1 Lisa 1. Uraani, tooriumi ja aktiiniumi lagunemisread

Joonisel on esitatud antud lagunemisridade nukliidid koos poolestusaegadega. (Allikas: World Nuclear Association, Nuclear Radiation and Health Effects, 2015)



9.2 Lisa 2. Proovi analüüsi tulemusel tekkinud raport

Järgnevatel piltidel on väljavõtted proovi analüüsimisel tekkivast rapordist. On näha, millised energiajooned on aktiivsuse kontsentratsiooni arvutustes arvesse võetud ja samuti on sellel kirjas ka välja arvutatud aktiivsuse kontsentratsioonid.

K-40		0.0000E+00	1460.83	0.000E+00		P	1.555E-01	G
RA-226	N	8.1401E-01	186.21	8.140E-01	(	P	1.320E-01	G
PB-214	N	1.0434E+00	295.22	1.085E+00	(	P	3.115E-02	G K
			242.00	1.191E+00	+	P	9.259E-02	G K
			351.93	1.022E+00	(	P	1.977E-02	G K
			53.20	3.890E+00	+	P	2.196E+00	G
			785.95	5.621E-01	-	P	5.890E-01	G
BI-214	N	1.1257E+00	1764.49	1.116E+00	(	P	6.062E-02	G K
			1120.29	8.250E-01	-	P	8.699E-02	G K
			609.32	9.091E-01	-	P	3.436E-02	G K
			1238.11	1.152E+00	(	P	1.449E-01	G
			2204.12	5.828E-01	-	P	2.145E-01	G
			1377.67	1.439E+00	+		2.414E-01	G
			2204.21	0.000E+00		P	2.578E-01	G
			2447.86	9.532E-01	-	P	4.930E-01	G
Ac-228T	N	1.1320E+00	338.32	1.193E+00	(	P	4.983E-02	G K
			911.20	1.130E+00	(	P	2.998E-02	G K
			968.96	1.092E+00	(	P	4.478E-02	G K
Th-228T	N	1.3660E-01	238.63	1.366E-01	(	P	1.233E-02	G
			583.19	7.146E-02	-	P	2.321E-02	G
			2614.53	4.001E-02	-	P	1.497E-02	G
			727.33	3.865E-01	+	P	1.197E-01	G
			240.98	0.000E+00	%	P	1.675E-01	G
			860.56	0.000E+00	&	P	1.389E-01	G
			300.09	2.372E-01	+	P	1.794E-01	G
			277.37	0.000E+00	?	P	2.354E-01	G
			1620.73	0.000E+00	?	P	4.707E-01	G
			785.37	0.000E+00	%	P	5.438E-01	G

```
   ( - This peak used in the nuclide activity average.

   * - Peak is too wide, but only one peak in library.
   ! - Peak is part of a multiplet and this area went
       negative during deconvolution.
   ? - Peak is too narrow.
   @ - Peak is too wide at FW25M, but ok at FWHM.
   % - Peak fails sensitivity test.
   $ - Peak identified, but first peak of this nuclide
       failed one or more qualification tests.
   + - Peak activity higher than counting uncertainty range.
   - - Peak activity lower than counting uncertainty range.
   = - Peak outside analysis energy range.
```

***** S U M M A R Y O F N U C L I D E S I N S A M P L E *****

Nuclide		Time of Count Activity Bq/kg	Time Corrected Activity Bq/kg	Uncertainty 2 Sigma Counting Bq/kg	Total Bq/kg
Ge-73	<	8.9774E-01	8.9810E-01		
BE-7	<	3.1782E-02	4.9212E-01		
Na-22	#	8.6207E-03	1.0056E-02	9.5398E-03	9.5474E-03
CO-60	<	4.2356E-03	4.5700E-03		
CS-134	<	2.9213E-03	3.5477E-03		
CS-137	<	4.4614E-03	4.5212E-03		
La-138	<	4.5939E-03	4.5939E-03		
K-40	<	8.2549E-02	8.2549E-02		
RA-226		4.3220E-01	4.3231E-01	1.5200E-01	1.5288E-01
PB-214		5.5401E-01	5.5415E-01	2.6457E-02	3.3261E-02
BI-214		5.9769E-01	5.9784E-01	9.6719E-02	9.9299E-02
AC-228T		6.0106E-01	6.4443E-01	3.8777E-02	4.5346E-02
Th-228T		7.2531E-02	8.9426E-02	1.7439E-02	1.7761E-02
TH-234	<	1.5669E-01	1.5669E-01		
Pa-234m	<	4.4587E-01	4.4587E-01		
Th-230	<	1.1191E+00	1.1191E+00		
PB-210	<	6.0106E-01	6.1201E-01		
TH-227	<	2.0887E-02	2.0888E-02		
Bi-211	<	4.9030E-02	4.9030E-02		
Ra-223	<	2.3046E-02	2.3046E-02		
Rn-219	<	4.7533E-02	4.7533E-02		
Am-241	<	1.9131E-02	1.9149E-02		

- All peaks for activity calculation had bad shape.
* - Activity omitted from total
& - Activity omitted from total and all peaks had bad shape.
< - MDA value printed.
A - Activity printed, but activity < MDA.
B - Activity < MDA and failed test.
C - Area < Critical level.
F - Failed fraction or key line test.
H - Halflife limit exceeded

Spectrum name: ma-5800_Ra226.An1

S U M M A R Y

Total Activity (9.3 to 2706.4 keV) 2.266E+00 Bq/kg
Total Decayed Activity (9.3 to 2706.4 keV) 2.3282070E+00 Bq/kg

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kaisa Putk

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose "Veeproovide ettevalmistamismetoodika valideerimine raadiumi isotoopide aktiivsuse kontsentratsioonide gammaspektromeetriliseks määramiseks", mille juhendajateks on Siiri Suursoo ja Madis Kiisk

1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace´i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 18.05.2016