

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Stanovení obtížně měřitelných radionuklidů ve
vzorcích z vyřazování jaderných zařízení z provozu**

Autor: Filip Babčický

Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Konzultant: Ing. Tomáš Prášek

Praha, 2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student:	Filip Babčický
Studijní program:	Aplikace přírodních věd
Obor:	Jaderná chemie
Název práce: (česky)	Stanovení obtížně měřitelných radionuklidů ve vzorcích z vyřazování jaderných zařízení z provozu
Název práce: (anglicky)	Determination of difficult to measure radionuclides in the samples from decommissioning

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování literárního přehledu současného stavu uvedené problematiky, principů vyřazování a zejména nalezení studií o postupech stanovení sledovaných radionuklidů (přednostně izotopy Be, Ni, Se, Zr, Ca, Mn, I).
2. Vypracovaná rešerše bude obsahovat přehled měřicích metod, odběrových a separačních postupů, včetně jejich principů.
3. Experimentální část bude zaměřena na návrh separačního postupu primárně se zaměřením na izotopy Ni nebo Ca a jeho provedení.

Doporučená literatura:

- [1] Hou, X.: Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities, J Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 273, No.1 (2007) 43–48
- [2] Kim, T.-H., et al.: Statistical Methodologies for Scaling Factor Implementation: Part 1. Overview of Current Scaling Factor Method for Radioactive Waste Characterization, JNFCWT Vol.18 No.4 pp.517-536, eISSN 2288-5471 / pISSN 1738-1894
- [3] Leskinen, A., et al.: Intercomparison exercise on difficult to measure radionuclides in activated steel: statistical analysis of radioanalytical results and

activation calculations, J Radioanal. Nucl. Chem., (2020) 324:1303–1316,
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07181-x>

[4] Remenec, B., Dulanska, S., Mátel, L.: Determination of difficult to measure radionuclides in primary circuit facilities of NPP V1 Jaslovske Bohunice, J Radioanal Nucl Chem, DOI 10.1007/s10967-013-2679-4

[5] Andris, B.: Vývoj metód stanovenia limitovaných beta emitujúcich radionuklidov pomocou LSC, disertační práce, ČVUT, 2015

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

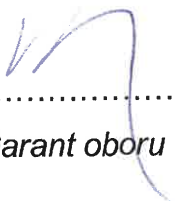
Jméno a pracoviště konzultanta:

Ing. Tomáš Prášek, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

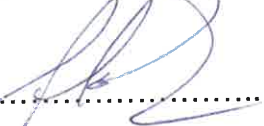
Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

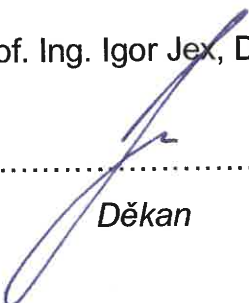

.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne

.....
Podpis

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph.D. (FJFI) a konzultantovi Ing. Tomášovi Práškoví (FJFI) za cenné rady a připomínky poskytnuté během vypracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Barboře Drtinové, Ph.D. (FJFI) a Ústavu jaderné fyziky Akademie věd ČR v Řeži za spolupráci při měření vzorků.

Název práce: Stanovení obtížně měřitelných radionuklidů ve vzorcích z vyřazování jaderných zařízení z provozu

Autor: Filip Babčický

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Konzultant: Ing. Tomáš Prášek

Abstrakt: Teoretická část této bakalářské práce podává základní rešeršní přehled o obtížně měřitelných radionuklidech. Je podán přehled o vybraných zástupcích této skupiny radionuklidů, jejich jaderně-fyzikálních vlastnostech a možnostech jejich stanovení. V experimentální části bakalářské práce je popsán postup přípravy fluoridových sloučenin vápníku (II+) a niklu (II+) pro potenciální stanovení ^{41}Ca a ^{59}Ni pomocí AMS. U těchto sloučenin byla stanovena krystalová struktura a účinnost převedení vápníku a niklu do pevné fáze spolusrážením. Vhodnost připravených fluoridových matric pro produkci negativně nabitých iontů v cesiovém iontovém zdroji byla ve směsi s PbF_2 ověřena pomocí nízkoenergetické části iontové trasy systému Tandetron 4130 MC. Paralelně byly zkoumány rovněž významné izobarické interferenty ^{41}K a ^{59}Co .

Klíčová slova: ^{59}Ni , ^{41}Ca , DTM radionuklidy, vyřazování jaderných zařízení, AMS

Title: Determination of difficult to measure radionuclides in the samples from decommissioning

Author: Filip Babčický

Abstract: Theoretical part of this bachelor thesis provides a basic research overview of difficult-to-measure radionuclides. An overview is given about the selected representatives of this group, their nuclear-physical properties, and the methods of their determination. Experimental part of the thesis describes the preparation procedure of fluoride compounds of calcium(II) and nickel(II) for the potential determination of ^{41}Ca and ^{59}Ni using AMS. For these compounds, the crystal structure and the efficiency of the conversion of calcium and nickel to the solid phase were determined. The suitability of prepared fluoride matrices for the production of negatively charged ions in the caesium ion source was verified in a mixture with PbF_2 using the low-energy part of the Tandetron 4130 MC system beamline. Behaviour of important isobaric interferents ^{41}K and ^{59}Co was also investigated in parallel.

Key words: ^{59}Ni , ^{41}Ca , DTM radionuclides, decommissioning of nuclear facilities, AMS

Obsah

1	ÚVOD	9
TEORETICKÁ ČÁST		10
2	VYŘAZOVÁNÍ JADERNÝCH ZAŘÍZENÍ Z PROVOZU	10
2.1	ZÁSADY A PRINCIP VYŘAZOVÁNÍ.....	10
2.2	ZDROJE A SKUPINY RADIONUKLIDŮ.....	11
3	PŘÍKLADY OBTÍŽNĚ STANOVITELNÝCH IZOTOPŮ VYBRANÝCH PRVKŮ	12
3.1	BERYLLIUM	13
3.2	NIKL.....	14
3.3	SELEN	16
3.4	ZIRKONIUM.....	17
3.5	VÁPNIK	19
3.6	JÓD	21
4	PŘEHLED MĚŘICÍCH METOD POUŽÍVANÝCH PRO STANOVENÍ DTM RADIONUKLIDŮ	22
4.1	KAPALINOVÁ SCINTILAČNÍ SPEKTROMETRIE	22
4.2	SPEKTROMETRIE ZÁŘENÍ GAMA A ZÁŘENÍ X.....	23
4.3	HMOTNOSTNĚ SPEKTROMETRICKÉ METODY	24
4.3.1	<i>Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem</i>	24
4.3.2	<i>Urychlovačová hmotnostní spektrometrie</i>	24
4.3.3	<i>TANDETRON 4130 MC</i>	26
4.3.4	<i>Terčové materiály pro AMS analýzu</i>	27
5	SEPARACE VÝZNAMNÝCH RADIONUKLIDŮ	28
5.1	SEPARACE NIKLU SPOLUSRÁŽENÍM S DIMETHYLGLYOXIMEM.....	28
5.2	SEPARACE NIKLU POMOCÍ NI RESIN	29
5.3	SEPARACE NIKLU ZA ÚČELEM MĚŘENÍ POMOCÍ AMS	29
5.4	SEPARACE VÁPNIKU V BETONOVÝCH VZORCÍCH.....	30
5.5	SEPARACE VÁPNIKU V BETONOVÝCH VZORCÍCH ZA ÚČELEM MĚŘENÍ VÝTĚŽKU POMOCÍ AAS.....	30
PRAKTICKÁ ČÁST		31
6	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	31
7	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	31
8	PŘÍPRAVA FLUORIDOVÝCH SLOUČENIN SRÁŽENÍM	32
8.1	PŘÍPRAVA FLUORIDU VÁPENATÉHO	32
8.2	PŘÍPRAVA FLUORIDU NIKELNATÉHO.....	33
9	ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	34
9.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ A STANDARDŮ.....	34
10	ANALÝZA PROSTŘEDNICTVÍM SYSTÉMU TANDETRON	36
10.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ	38
10.1.1	<i>Příprava vzorků mědi</i>	38
10.1.2	<i>Příprava vzorků kobaltu v měděné katodě</i>	38
10.1.3	<i>Příprava vzorku niklu v měděné a stříbrné katodě</i>	39
10.1.4	<i>Příprava vzorku draslíku v měděné katodě</i>	39
10.1.5	<i>Příprava vzorku vápníku v měděné katodě</i>	39
11	VÝSLEDKY A DISKUSE	40
11.1	PŘÍPRAVA FLUORIDOVÝCH VZORKŮ SRÁŽENÍM	40
11.2	RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE.....	41
11.3	ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	42
11.3.1	<i>Spolusrážení Ni²⁺</i>	42

11.3.2	<i>Spolusrážení Ca²⁺</i>	44
11.4	ANALÝZA PROSTŘEDNICTVÍM SYSTÉMU TANDETRON	46
11.4.1	<i>Hmotnostní kalibrace</i>	46
11.4.2	<i>Hmotnostní spektrum – ⁶³Cu, ⁶⁵Cu</i>	47
11.4.3	<i>Hmotnostní spektrum – ⁵⁹Co</i>	48
11.4.4	<i>Hmotnostní spektrum – ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni (v měděné katodě)</i>	50
11.4.5	<i>Hmotnostní spektrum – ⁵⁸Ni, ⁶⁰Ni, ⁶²Ni (ve stříbrné katodě)</i>	51
11.4.6	<i>Hmotnostní spektrum – ³⁹K</i>	52
11.4.7	<i>Hmotnostní spektrum – ⁴⁰Ca</i>	53
12	ZÁVĚR	54
13	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	56
14	LITERATURA	57

1 Úvod

Při provozu jaderných zařízení, zejména jaderných elektráren, vzniká velké množství radioaktivního odpadu. Tím se rozumí jak vyhořelé jaderné palivo, tak i dílčí konstrukční materiály jaderného zařízení vykazující aktivity převyšující hodnoty uvolňovacích úrovní. Kromě vlastní štěpné reakce, která je důležitým zdrojem velké škály radionuklidů, jsou podstatným zdrojem rovněž jaderně-aktivační interakce ionizujícího záření s konstrukčními materiály jaderného zařízení.

Při samotném procesu vyřazování jaderných zařízení z provozu nastává potřeba měření radionuklidů, jež se vlivem interakcí v materiálech nacházejí. Vedle běžně stanovovaných radionuklidů je vyžadováno i stanovení radionuklidů, jejichž koncentrace, či fyzikálně-jaderné vlastnosti znemožňují snadné měření pomocí běžně užívaných radiometrických metod. Radionuklidy mající takové vlastnosti jsou označovány jako obtížně měřitelné radionuklidy (DTM – z angl. difficult to measure) – do této skupiny radionuklidů se mimo jiné řadí $^{59,63}\text{Ni}$ a ^{41}Ca – a pro jejíž stanovení jsou vhodné či jediné možné citlivé hmotnostně-spektrometrické metody. Příprava vzorků pro analýzu na těchto přístrojích je zpravidla podmíněna předchozí separací stanovovaných radionuklidů z matrice vzorku a v případě použití urychlovačové hmotnostní spektrometrie jejich převedením do formy pevného vzorku, jehož chemická forma je důležitým aspektem ovlivňujícím možnosti měření.

Teoretická část

2 Vyřazování jaderných zařízení z provozu

2.1 Zásady a princip vyřazování

Vyřazování jaderných zařízení z provozu z důvodu ukončení životnosti či nehody je komplexním procesem, jež vyžaduje úzkou součinnost různých odvětví. Samotná práce, popřípadě plánování, musí probíhat v režimu zajištění radiační ochrany pro pracovníky a obyvatelstvo. Dalším důležitým aspektem je důraz na co nejvýše dosažitelnou ekonomickou efektivitu, minimalizaci odpadů a celkové zátěže celého procesu včetně vlivu na životní prostředí a obyvatelstvo. Z pohledu radionuklidového inventáře, jeho dopadu na množství radioaktivních odpadů, jejich produkci a zpracování, celkové finanční náročnosti a vývoje těchto parametrů v čase, lze při vyřazování postupovat dvěma krajními způsoby – okamžitým a odloženým. První způsob je založen na ukončování a plánování likvidace současně s provozem jaderného zařízení. Další variantou je proces postupný, ve kterém jsou kroky rozděleny do konkrétních etap, mezi kterými se vyskytují časové prodlevy [1].

Mezi tyto kroky v případě vyřazování jaderných elektráren lze zařadit samotné odstavení jaderného reaktoru a dílčích částí elektrárny, likvidaci radioaktivních odpadů a dekontaminaci konstrukčních částí s jejich následnou demontáží. Radioaktivní odpady jsou poté na základě naměřené aktivity v prvním přiblížení rozděleny do tří úrovní – nízko, středně a vysoko aktivní. První dvojice odpadů, tj. nízko aktivní a středně aktivní, jsou v ČR ukládány do jednoho ze čtyř uložišť – uložistiště Richard, Bratrství, Dukovany a Hostim. Vysokoaktivní odpad je prozatím skladován v samotných jaderných zařízeních, neboť k dnešnímu datu (2022) v ČR neexistuje uložistiště pro tento typ odpadu [2].

S otázkou vyřazování je úzce spjata i otázka finančních nákladů, které jsou pro samotné vyřazení zapotřebí. Kvůli malému množství dosud provedených vyřazení není přesná částka zcela známá. Kvůli délce samotného vyřazování, jež může trvat až desítky let, panuje obava z toho, že odhadované náklady budou nakonec značně převyšeny. Z tohoto důvodu firmy, jež spravují jaderná zařízení, musí pravidelně aktualizovat odhady financí, které budou na tento úkon zapotřebí. Standardním finančním odhadem vyřazení jedné reaktorové jednotky, který zanedbává velké množství dílčích faktorů, je částka 0,5-1 miliardy eur. Odhady provedené v rámci Evropské unie tuto částku zvyšují na 0,5-1,6 miliardy eur [3].

2.2 Zdroje a skupiny radionuklidů

Během provozu jaderných zařízení vzniká široká škála radionuklidů s rozličnými chemickými a jadernými vlastnostmi. Část těchto radionuklidů – zejména produkty štěpných reakcí – zůstává v palivu, i když při porušení palivových bariér může dojít k jejich uvolnění. Další část vzniká v chladivu a okolních konstrukčních materiálech aktivačními jadernými reakcemi (aktivační produkty). Stanovení těchto radionuklidů v pevných, kapalných i plynných vzorcích je dáno jejich speciací a jadernými charakteristikami, zde zejména druhem a energií emitovaného záření, množstvím samotného radionuklidu a poločasem přeměny.

V jaderném zařízení vznikají radionuklidy různými procesy. Nejvýznamnější z těchto procesů jsou neutronová aktivace a štěpná reakce. V případě neutronové aktivace dochází k aktivaci konstrukčních materiálů, zejména ocelí, betonu a spojovacích materiálů a také aktivaci kapalných médií a jejich složek. Radionuklidy takto vzniklé se dále mohou šířit různými procesy – mohou unikat výpustěmi nebo jsou koncentrovány do radioaktivních odpadů v rámci odpadového hospodářství. Druhým způsobem je proces štěpení v jaderném palivu. Většina takto vzniklých radionuklidů zůstává uzavřena materiálem a obalem paliva. Významnými představiteli štěpných nuklidů jsou například, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{129}I . V případě porušení obalů radionuklidy vzniklé jedním z těchto procesů pronikají do primárního okruhu, který kontaminují. V závislosti na svém chemickém chování se deponují do korozních vrstev, mohou být zachyceny na měničích iontů nebo mohou opouštět prostor primárního okruhu v plynném stavu [4]. Na základě uvedených charakteristik lze radionuklidy podle běžných detekčních možností rozdělit do dvou skupin – jednoduše měřitelné radionuklidy (ETM – z angl. easy to measure), obtížně měřitelné radionuklidy (DTM) [5]. První zmíněnou skupinu radionuklidů, ETM, lze měřit a stanovit přímo i ve směsi s ostatními radionuklidy, například použitím spektrometrie záření gama v případě, kdy při jejich přeměně, popřípadě přeměně dceřiných nuklidů, dochází k emisi fotonů gama o charakteristické a dobře měřitelné energii. Do této skupiny se řadí většina v jaderné elektrárně obvyklých radionuklidů, například ^{60}Co , ^{133}Ba a ^{137}Cs . Komplikace nastává v případě, kdy je třeba stanovit aktivitu radionuklidu, který záření gama neemituje a současně jej nelze stanovit přímo ve směsi s ostatními buď díky interferencím, nebo díky malé energii emitovaného záření. Tyto radionuklidy jsou poté obecně nazývané jako obtížně měřitelné (někdy stanovitelné) a jejich měření je zatíženo nutností jejich předchozí chemické separace, nebo i užití citlivějších metod detekce, např. hmotnostní spektrometrie. Do této skupiny lze zařadit mimo jiné radionuklidy ^{41}Ca , ^{59}Ni , ^{63}Ni a ^{55}Fe [6].

3 Příklady obtížně stanovitelných izotopů vybraných prvků

V následující dvojici tabulek jsou rozepsány zájmové radionuklidy s jejich jaderně-fyzikálními charakteristikami (poločas přeměny, způsob přeměny a střední energie emitovaných částic) a způsobem, jakým v jaderných elektrárnách vznikají a rovněž možnostmi jejich detekce. Způsob přeměny je buďto elektronový záchyt (EZ), či beta minus přeměna (β^-). Samotná detekce těchto radionuklidů je umožněna pomocí kapalinové scintilační spektrometrie (LSC – z angl. liquid scintillation counting), atomové hmotnostní spektrometrie (AMS), gama spektrometrie (GS), či nízkoenergetické gama spektrometrie (LEGS – z angl. low energy gamma spectrometry). Zdrojem těchto radionuklidů je v jaderných elektrárnách neutronová aktivace (NA) a štěpná reakce (ŠR).

Tabulka 1 – Tabulka (část A) zájmových radionuklidů s jejich jaderně-fyzikálními parametry, typem přeměny a způsobem vzniku v jaderných elektrárnách [7]. U nuklidů ^{10}Be , ^{41}Ca , ^{59}Ni , ^{129}I použití uvedených metod přímo souvisí s aktivitou radionuklidu ve vzorku.

Název radionuklidu	Poločas přeměny	Způsob přeměny	Střední energie emit. částic [keV] (výtěžek)	Způsob detekce	Zdroj v jaderných elektrárnách
Be-7	53,22 dní	EZ	β^- : 861,815 (100 %) X: 477,60 (10,44 %)	LSC GS	NA
Be-10	$1,51 \cdot 10^6$ let	β^-	β^- : 556,0 (100 %)	LSC AMS	NA
Ni-59	$7,6 \cdot 10^4$ let	EZ	X ($K_{\alpha 1}$): 6,93 (19,6%) e^- (L): 0,75 (134,4 %)	LEGS AMS	NA
Ni-63	100,2 let	β^-	β^- : 17,43 (100 %)	LSC	NA
Se-79	$3 \cdot 10^6$ let	β^-	β^- : 52,8 (100 %)	LSC	NA ŠR

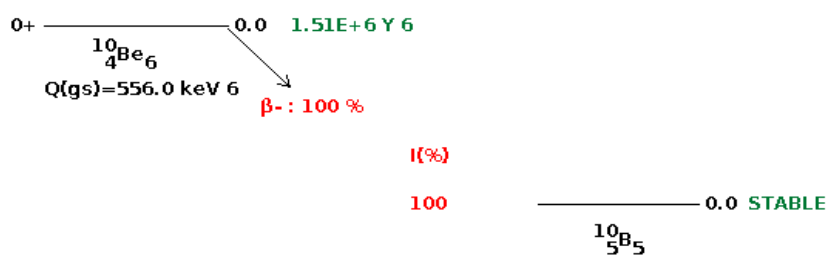
Tabulka 2 - Tabulka (část B) zájmových radionuklidů s jejich jaderně-fyzikálními parametry, typem přeměny a způsobem vzniku v jaderných elektrárnách [7]. U nuklidů ^{10}Be , ^{41}Ca , ^{59}Ni , ^{129}I použití uvedených metod přímo souvisí s aktivitou radionuklidu ve vzorku.

Název radionuklidu	Poločas přeměny	Způsob přeměny	Střední energie emit. částic keV (výtěžek)	Způsob detekce	Zdroj v jaderných elektrárnách
Zr-93	$1,61 \cdot 10^6$ let	β^-	β^- : 18,9 (73 %) β^- : 23,8 (23 %)	LSC	NA ŠR
Zr-95	64 dní	β^-	β^- : 109,4 (54,5 %) β^- : 120,61 (44,4 %)	LSC	ŠR
Ca-41	$1,03 \cdot 10^5$ let	EZ	X : 3 (12 %) e⁻ (K) : 2,97 (76 %)	AMS ICP-MS	NA
I-129	$1,57 \cdot 10^7$ let	β^-	β^- : 40,03 (100 %)	GS AMS	ŠR

3.1 Beryllium

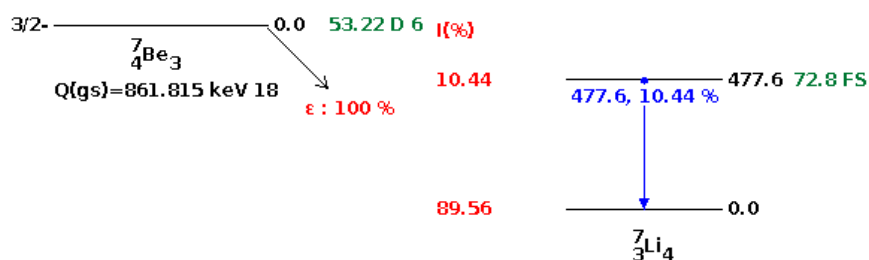
Beryllium je prvek patřící do skupiny alkalických zemin. Díky jeho nízké hustotě a fyzikálně chemickým charakteristikám je využíván jako přísada ve speciálních konstrukčních materiálech, u kterých se vyžaduje tuhost, odolnost, otěruvzdornost apod. Na druhou stranu se mezi jeho značné nevýhody řadí vysoká křehkost v elementárním stavu, cena a poměrně velká toxicita. Též je pro člověka prokázaným karcinogenem [8]. Analyticky významné izotopy beryllia vznikají v přírodě reakcí kosmického záření s kyslíkem, či dusíkem. V jaderných elektrárnách je beryllium využíváno díky jeho jaderně-fyzikálním vlastnostem jakožto reflektoru neutronů [9]. Beryllium má 10 známých izotopů (2022) [10], z nichž pouze jeden je stabilní – ^9Be (100 %). Mezi jeho významné izotopy se řadí dvojice ^7Be (53,22 dne, EZ 100 %), ^{10}Be ($1,51 \cdot 10^6$ let, β^- 100 %). Tyto izotopy vznikají v jaderných

elektrárnách, přednostně v primárním okruhu, neutronovými aktivacemi. Izotop ^{10}Be se pomocí β^- přeměňuje na izotop ^{10}B s energií částic 202,56 keV ($E_{\beta\text{-MAX}} = 556\text{keV}$).



Obrázek 1 - Přeměnové schéma berrylia-10, kde $Q(\text{qs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

V případě krátkodobého radionuklidu ^7Be , dochází k přeměně elektronovým záchytem na ^7Li [11].



Obrázek 2 - Přeměnové schéma berrylia-7, kde $Q(\text{qs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

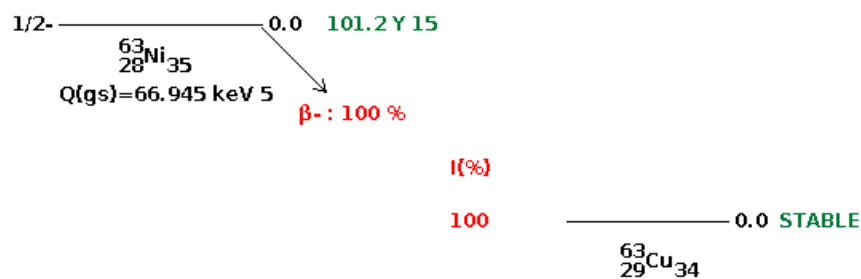
Pro změření ^7Be , jež se přeměňuje pomocí elektronového záchytu o maximální energii částic 861,815 keV, lze k detekci využít metodu LSC, či gama spektrometrii díky emisi fotonů o energii 477,6 keV. Na druhou stranu, radionuklid ^{10}Be již díky velice nízké koncentraci nelze jednoduše měřit a je zapotřebí využít urychlovačovou hmotnostní spektrometrii AMS (z angl. Atomic Mass Spectrometry) [12]. Vysoké koncentrace lze díky emisi beta záření, kdy střední energie těchto částic je rovna 202,56 keV, měřit radiometricky přímo, například pomocí LSC.

3.2 Nikl

Nikl je prvek řadící se mezi přechodné kovy mající výborné vlastnosti pro využití v metalurgii. Ve sloučeninách se vyskytuje nejčastěji s oxidačním číslem +II. Po chemické stránce je za standardních podmínek analogem železa, a proto přednostně tvoří částečně rozpustné uhličitany a hydroxidy [11]. V jaderných zařízeních se slitiny niklu využívají díky své odolnosti vůči poškození. Využívány jsou například v obalových materiálech reaktorové nádoby [13]. V těchto slitinách lze typicky rovněž nalézt vysoká procentuální zastoupení železa a legovacích prvků chromu a molybdenu [14].

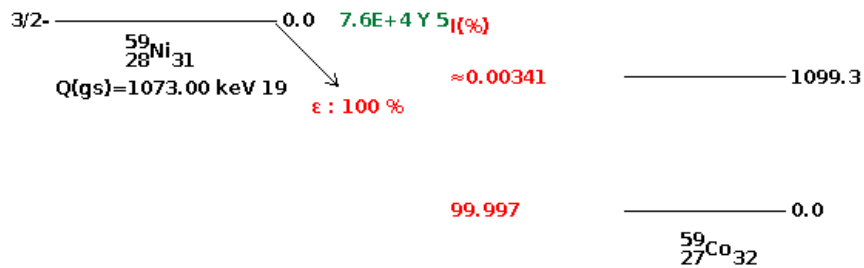
Ve skupině DTM radionuklidů má nikl důležité postavení, neboť se jeho izotopy hojně vyskytují v radioaktivních odpadech s korozními produkty. Z celkového počtu 29 izotopů (2022) [10] se stanovují přednostně ^{59}Ni ($7,6 \cdot 10^4$ let, EZ 100 %) a ^{63}Ni (100,2 let, β^- 100 %), které zároveň patří mezi z hlediska analýzy významné radionuklidy [15]. Tyto izotopy niklu jsou v jaderných elektrárnách aktivačními produkty stabilních izotopů ^{58}Ni , ^{62}Ni . Příslušné aktivační reakce probíhají přímo v nerezových ocelích, především v tlakových nádobách jaderného reaktoru a v parogenerátoru. Vzniklé radioizotopy niklu se dostávají do vody primárního okruhu.

Izotop ^{63}Ni se přeměňuje beta přeměnou na stabilní izotop ^{63}Cu s energií β^- částic 17,425 keV ($E_{\beta\text{-MAX}} = 66,945$ keV).



Obrázek 3 - Přeměnové schéma niklu-63, kde $Q(\text{gs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

Izotop ^{59}Ni se přeměňuje elektronovým záchytem na izotop ^{59}Co za emise nízkoenergetického charakteristického záření X, které lze změřit pomocí nízkoenergetického gama spektrometru, a Augerových elektronů [16]. V případech, kdy množství radionuklidu je natolik nízké, že nelze tuto metodu využít, je možné využití AMS s vysokým terminálovým napětím. V tomto případě je ale nutné provést separaci ^{59}Ni od ^{59}Co , který by při měření izobaricky interferoval. Izotop ^{63}Ni , jakožto čistý β^- zářič, je možné měřit pomocí kapalinové scintilační spektrometrie (LSC). Ve výsledných spektrech se jako jeden z interferujících izotopů vyskytuje právě ^{59}Ni , jehož příspěvek je ale díky často vysokému poměru izotopů $^{63}\text{Ni}/^{59}\text{Ni}$ většinou zanedbatelný [11].



Obrázek 4 - Přeměnové schéma niklu-59, kde $Q(\text{gs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

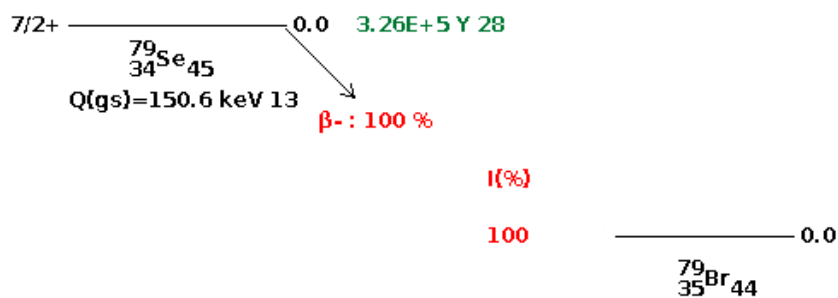
Pro stanovení izotopu niklu ^{59}Ni je v posledních letech využíváno propojení AMS s gama spektrometrií. Při zpomalování urychlených ionizovaných atomů a s tím následné deexcitaci niklu dochází k emisi charakteristického Rentgenova záření, které je pro každý prvek odlišné – tím lze minimalizovat vliv výskytu interferujících nuklidů. Pro zvýšení citlivosti analýzy je nicméně zapotřebí co největší potlačení vlivu majoritního interferujícího ^{59}Co . Zvýšení citlivosti měření umožňuje analýzu vzorků materiálu z jaderných elektráren, jež se vyskytují dále od jádra reaktoru [17].

3.3 Selen

Selen je prvkem řadícím se do skupiny chalcogenů. Po chemické stránce je podobný síře, a proto ji v přírodních rudách často nahrazuje. Na základě analogie se sírou s oblibou tvoří anionty SeO_3^- , SeO_4^{2-} , díky nimž má selen značnou mobilitu v životním prostředí. Selen se dále vyskytuje ve více alotropických modifikacích [18].

Z hlediska jaderných vlastností má selen 33 izotopů (2022) [10], z nichž nejvýznamnější z hlediska radioaktivních odpadů je ^{79}Se ($3,7 \cdot 10^5$ let, β^- 100%). Tento radionuklid se díky svému dlouhému poločasu přeměny řadí mezi nejdéle žijící radionuklidy, jež vznikají přednostně pomocí štěpné reakce. Štěpná interakce probíhá na jádře ^{235}U s kumulativním štěpným výtěžkem ($0,05 \pm 0,01$) % [19]. Dalším možným vznikem tohoto radionuklidu je vznik neutronovou aktivací stabilního izotopu ^{78}Se . Vzniklý izotop lze nalézt jak v jaderném palivu, tak v konstrukčních materiálech jaderných elektráren [20].

Z hlediska jaderných vlastností se jedná o β^- zářič, který se přeměňuje na stabilní ^{79}Br se střední energií emitovaných částic 52,8 keV ($E_{\beta\text{-MAX}} = 150,6 \text{ keV}$).



Obrázek 5 - Přeměnové schéma selenu-79, kde $Q(\text{gs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

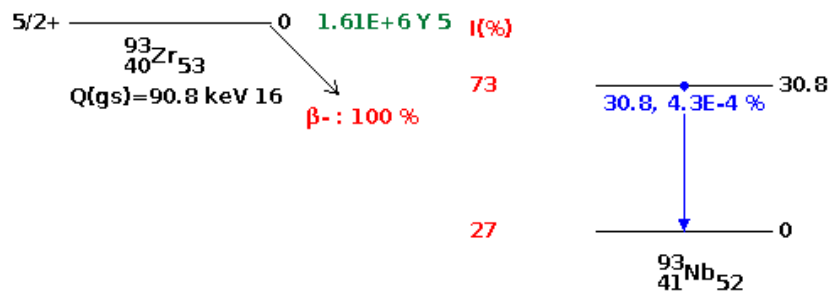
Měřením beta částic pomocí LSC lze stanovit přibližnou aktivitu ^{79}Se , který musí být ze směsi štěpných produktů nejprve odseparován. Měření je zpravidla zatíženo nepřesností způsobenou nízkou koncentrací radionuklidu a malou energií emitovaných částic. Další možností je využití AMS, kde dochází k rušivé interferenci izobarickými radionuklidy, především stabilním ^{79}Br , který nelze díky genetické provázanosti nikdy zcela oddělit. Měření je tedy nutné provádět přímo po separaci. Jedna z možných technik je kapalinová extrakce, např. nitrobenzenem [21].

3.4 Zirkonium

Zirkonium je chemický prvek řadící se mezi přechodné kovy. Využití zirkonia, respektive jeho slitin, v jaderném zařízení souvisí s jeho vlastnostmi, mezi něž patří tvrdost, vysoký bod tání a menší účinný průřez aktivační reakce s tepelnými neutrony – účinné průřezy těchto reakcí se pohybují v řádech desetin až jednotek barnů [19]. Z těchto důvodů slitiny zirkonia, které vedle samotného zirkonia obsahují též cín a niob, jsou využívány k uskladňování jaderného paliva, či materiálu moderátorových trubic. Využívá se rovněž v konstrukcích povlaků a obalových materiálů pro jaderná paliva, typicky ve slitinách typu Zircalloy [22]. Určitou nevýhodou užití zirkoniových slitin je existence chemického analogu – hafnia. Hlavním negativem hafnia je vysoký účinný průřez pro interakce s neutrony a relativně vysoké procentuální zastoupení v přírodních zirkoniových rudách (2-3 %) – v jaderných zařízeních je proto nezbytné užití ultra čistých zirkoniových slitin. Jako vhodná separační technika se nabízí například iontově-výměnná chromatografie [23].

Zirkonium má 32 izotopů (2022) [10], z nichž nejvýznamnější z hlediska DTM radionuklidů je dvojice ^{93}Zr (1,61.10⁶ let, β^- 100 %), ^{95}Zr (64 dní, β^- 100 %). Emise izotopu ^{95}Zr s krátkým poločasem přeměny často doprovází jaderné havárie, jelikož ^{95}Zr má vysoký kumulativní štěpný výtěžek štěpení ^{235}U [19]. Dále zmíněným radionuklidem je ^{93}Zr , který je z této dvojice z pohledu analytického využití důležitější, neboť jeho poločas přeměny je nesrovnatelně delší. Radionuklid ^{93}Zr vzniká dvěma různými procesy. Prvým, častějším

procesem, je štěpná reakce ^{235}U termálními neutrony za vzniku izotopu ^{93}Zr s vysokým kumulativním štěpným výtěžkem $(6,43 \pm 0,09) \%$ [19]. Druhým možným procesem je neutronová aktivace ^{94}Zr ve slitinách v kontaktu s jaderným palivem [11]. Vzniklý izotop je čistým β^- zářičem bez emise gama záření, který se přeměňuje na metastabilní izotop $^{93\text{m}}\text{Nb}$ s energií částic 18,9 keV ($I = 73 \%$), či rovnou na stabilní izotop ^{93}Nb s energií částic 23,8 keV ($I = 27 \%$). Metastabilní izotop se poté samovolně přeměňuje na ^{93}Nb za emise gama záření o energii 30,8 keV o velmi nízkém výtěžku ($I = 4,3 \cdot 10^{-4} \%$).



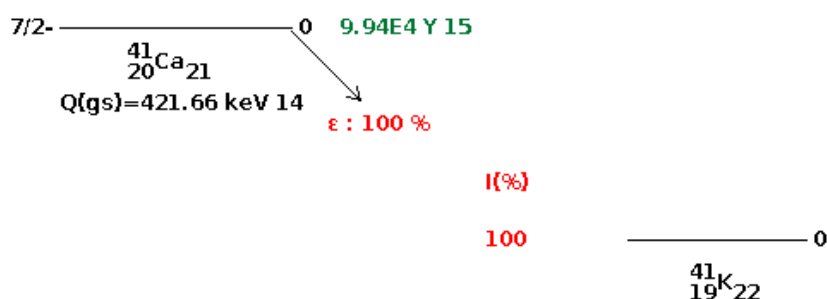
Obrázek 6 - Přeměnové schéma zirkonia-93, kde $Q(\beta)$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

Stanovení izotopu ^{93}Zr se realizuje pomocí LSC. Měření touto metodou je podmíněno předchozí separací interferujících radionuklidů, jimiž jsou především ^{55}Fe , ^{63}Ni . Jednou z mnoha možných separačních technik je využití kapalinové extrakce s využitím thenoyltrifluoracetonu (TTA). V této metodě je zirkonium rozpuštěno v $\text{HF} \cdot \text{HClO}_4$ a pomocí TTA-xylenu extrahováno do organické fáze ve formě ZrCl_4 . Zpětnou extrakcí zirkonia do vodné fáze dojde k zachycení železa v organické fázi, a tím i k jeho separaci. Aktivita zirkonia ve vodné fázi je poté změřena pomocí LSC [11].

3.5 Vápník

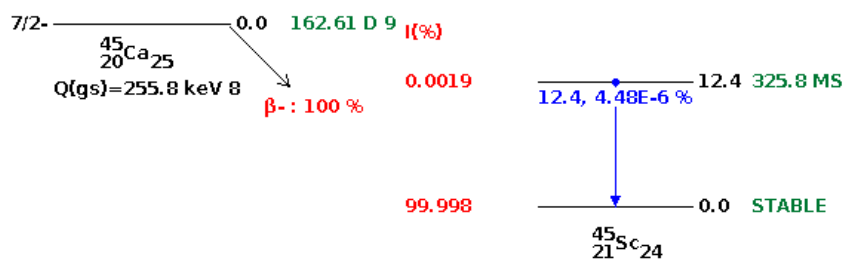
Vápník je prvkem řadícím se do skupiny kovů alkalických zemin. Součástí konstrukčních materiálů jaderných elektráren jsou takzvané baryty, jež se skládají zejména z BaSO₄, silikátů a vápníku. Z důvodu nízkého účinného průřezu reakce s termálními neutrony je baryt využíván jako stínící materiál. Důležitost stanovení radioizotopů vápníku je dána vysokou mobilitou tohoto prvku v životním prostředí [24].

Vápník má celkově 24 izotopů (2022) [10], z nichž se nejhojněji vyskytuje izotop ⁴⁰Ca (96,94 %). Nejvýznamnějším DTM izotopy vápníku jsou poté ⁴¹Ca (9,94 · 10⁴ let, EZ 100 %) a ⁴⁵Ca (162,6 dní, β⁻ 100 %). Izotop ⁴¹Ca vzniká neutronovou aktivací stabilního izotopu vápníku ⁴⁰Ca [25]. Vzniklý izotop má nízkou specifickou aktivitu, z čehož plyne problematika jeho stanovení. Z hlediska jaderných vlastností se jedná radionuklid, který transmutuje elektronovým záchytem na izotop draslíku ⁴¹K dle následujícího schématu.



Obrázek 7 - Přeměnové schéma vápníku-41, kde $Q(\text{gs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

Při této reakci dochází k emisi Augerových elektronů (z vrstvy K) o energii 2,97 keV ($I = 76,6 \%$) a Rentgenova záření o energii přibližně 3,3 keV. Tyto hodnoty jsou tedy natolik nízké, že ve většině případů nelze využít LSC, neboť dochází k vlastní absorpci záření a je nutné použít citlivější metodu AMS [11]. V případě měření na LSC je nutno separovat ostatní radionuklidy, které emitují beta, či gama částice – především se jedná o nuklid ¹³³Ba, který doprovází vápník v konstrukčním materiálu. Další komplikací, která je spjata s analýzou ⁴¹Ca je koexistence izotopu ⁴⁵Ca. Tento radionuklid vzniká též neutronovou aktivací, v tomto případě ale stabilního izotopu vápníku ⁴⁴Ca. Tento produkt poté transmutuje beta přeměnou na izotop skandia ⁴⁵Sc za emise málo intenzivního gama záření.



Obrázek 8 - Přeměnové schéma vápníku-45, kde $Q(\text{gs})$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

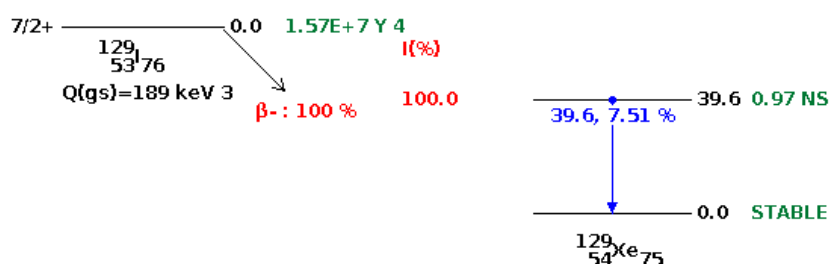
Měření ^{41}Ca pomocí AMS je podmíněno jeho převedením do vhodné matrice. Hlavní obtíž při samotném měření ^{41}Ca pomocí AMS je izobarická interference přirozeného ^{41}K . Z tohoto důvodu je zapotřebí ^{41}Ca chemicky odseparovat. Nicméně i s dalšími úpravami je na AMS s nízkým terminálovým napětím obtížné stanovit nízké izotopické poměry ^{41}Ca .

Jakožto vhodné matrice se díky ionizaci s relativně vysokými výtěžky volí CaF_2 , popřípadě CaH_2 . Další výhodou těchto matric je tvorba iontů, které draslík v téže matici netvoří. V případě CaH_2 dochází ke tvorbě iontu $[\text{}^{41}\text{CaH}_3]^-$, který je řádově intenzivnější než nestabilní ion $[\text{}^{41}\text{KH}_3]^-$. Z hlediska přípravy, skladování a manipulace je nicméně výhodnější užití fluoridové matrice. Nejprve musí analogicky k hydridům být produkovány záporné ionty, typicky $[\text{}^{41}\text{CaF}_3]^-$. Faradayovy detektory slouží k detekci dominantních izotopů v režimu měření proudu, stopové izotopy jsou měřeny na konci trasy v režimu počítání jednotlivých atomů – např. plynovými ionizačními detektory. Touto metodou je možné stanovit izotopový poměr $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ $(2-5) \cdot 10^{-15}$ [26].

3.6 Jód

Jod je prvek řadící se do skupiny halogenů. Majoritně se tento prvek vyskytuje v oceánech, kde nabývá koncentrací až 60 ng/ml [27]. Jediným stabilním izotopem jodu je ^{127}I . Z 62 známých izotopů (2022) [10] je uvažován z hlediska DTM pouze izotop ^{129}I ($1,6 \cdot 10^7$ let, β^- 100 %). Ten může vzniknout dvěma procesy – umělým a přírodním. První proces, který poskytuje ^{129}I ve velmi nízkých koncentracích, je reakce kosmického záření s xenonem. Druhým, majoritním, procesem je poté štěpná reakce ^{235}U , kde se takto vzniklý ^{129}I nejvíce koncentruje v jaderném palivu. Kumulativní štěpný výtěžek této reakce činí $(0,71 \pm 0,3)$ % [19]. Izotop ^{129}I se vyznačuje dlouhým poločasem přeměny a též značnou mobilitou v přírodním prostředí [11]. Kontinuální únik tohoto izotopu z jaderných zařízení, závodů na přepracování jaderného paliva, testů jaderných zbraní, či jaderných havárií mají za následek jeho koncentrační nárůst v mořích a zemské půdě [28].

Z hlediska jaderných reakcí se tento radionuklid přeměňuje na metastabilní $^{129\text{m}}\text{Xe}$ s energií částic 40,03 keV ($E_{\beta\text{-MAX}} = 189$ keV). Vzniklý metastabilní nuklid se ze svého excitovaného stavu přemění pomocí vnitřní konverze na ^{129}Xe o energii částic gama 39,6 keV ($I = 7,51$ %).



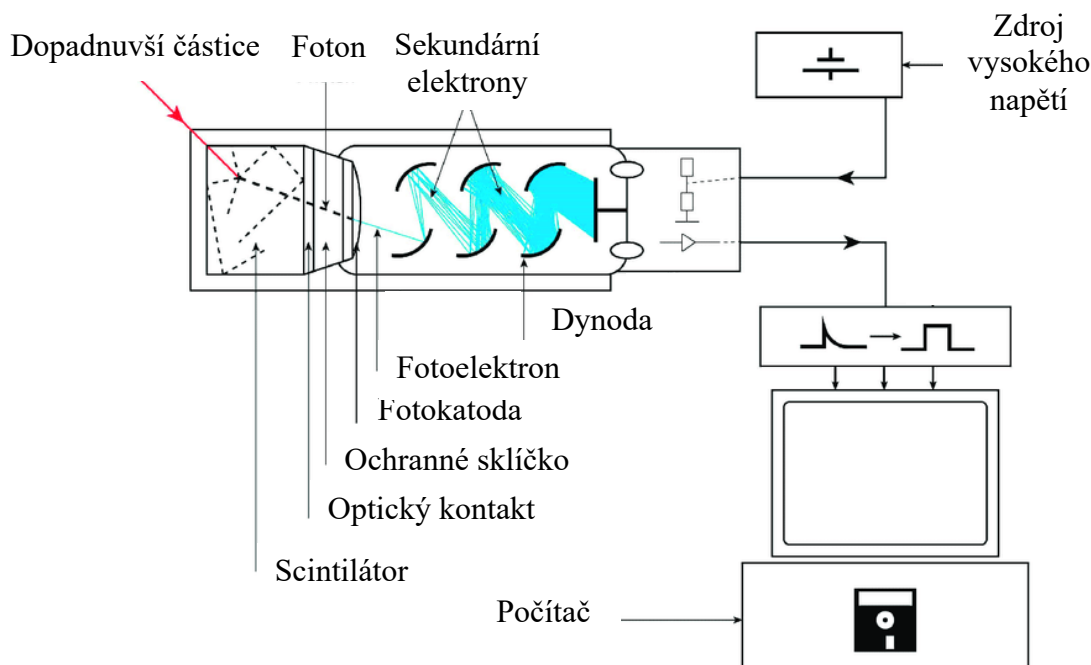
Obrázek 9 - Přeměnové schéma jódu-129, kde $Q(qs)$ popisuje maximální energii částic, $I(\%)$ intenzitu dané přeměny. Převzato a upraveno [7].

Samotná detekce izotopu ^{129}I je značně zkomplikována, neboť většina vzorků obsahuje nízké koncentrace tohoto radionuklidu. V případě, kdy je měřena aktivita ^{129}I z jaderného paliva, lze využít díky vyšším koncentracím aktivity širší spektrum metod detekce. Dalším analyticky významným údajem je znalost poměru $^{129}\text{I}/^{130}\text{I}$, který je možno využít pro hydrologicko-geologické zkoumání [29]. Metodami využívanými pro měření větších koncentrací ^{129}I , tedy poměru $^{129}\text{I}/^{130}\text{I}$ rovnému 10^{-6} – 10^{-4} , je rentgenová spektrometrie a LSC. Z této dvojice metod je využitelnější LSC, neboť vedle již zmíněné β^- přeměny dochází též k elektronovému záchytu a následné emisi Augerových elektronů o energii až 24 keV (v případě slupky K). Metodou pro měření poměrů $^{129}\text{I}/^{130}\text{I}$ rovných 10^{-10} – 10^{-5} je využití hmotnostních spektrometrů. Ty mohou být různého typu, například ICP-MS, či AMS [11].

4 Přehled měřicích metod používaných pro stanovení DTM radionuklidů

4.1 Kapalinná scintilační spektrometrie

Kapalinná scintilační spektrometrie je metoda, která se využívá přednostně pro zářiče α , β . Vhodnou instrumentací lze využít i pro měření gama záření. Princip této metody je založen na konverzi emitovaného ionizujícího záření na fotony prostřednictvím scintilačního koktejlu. Scintilační koktejl sestává z aktivátoru, rozpouštědla a je citlivým objemem samotného detektoru. V některých případech je možné přidat posunovač spektra, u kterého je zapotřebí nižší excitační energie a díky tomu emituje fotony ve viditelné oblasti, jež jsou vhodné pro fotonásobič. Fotony o určité kinetické energii vzniklé relaxací excitované molekuly následně interagují s fotokatodou fotonásobiče za emise fotoelektronů, které putují k sérii dynod, na kterých dochází k zesílení odezvy z násobením počtu elektronů, k němuž dochází díky nízké ionizační energii materiálu, z něhož jsou dynody vyráběny. Výstupem této metody je elektrický signál, který je softwarově zpracován do podoby spektra. Na základě délky pulzu je možné rozlišení α a β částic [30].



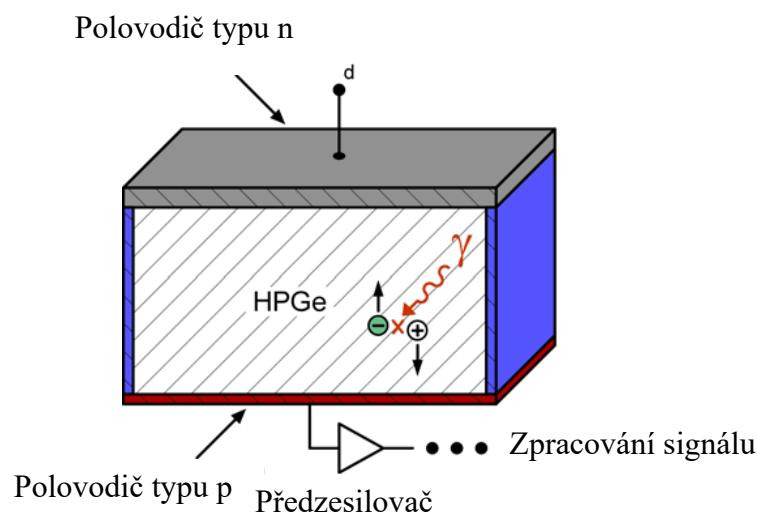
Obrázek 10 - Schéma zapojení scintilačního detektoru s vyobrazením fotoelektronového zesílení pomocí série dynod. Převzato a upraveno [31].

Kapalinná scintilační spektrometrie je vhodnou metodou pro stanovení DTM radionuklidů, neboť má vysokou účinnost pro detekci α a β zářičů. Značnými výhodami je též relativně krátká mrtvá doba detektoru, detekční geometrie 4π a lineární závislost mezi energií

dopadnuvší částice a výšky amplitudy impulsu, což umožňuje přímé měření energie [32]. Na druhou stranu je účinnost této metody snižována neradiační deexcitací, jež negativně ovlivňuje výtěžek samotné luminiscence [32]. Významným faktorem ovlivňujícím měření je i způsob přípravy samotného vzorku - např. vlivem zakalení může docházet ke zhášení, a tím ke snížení intenzity generovaných scintilačních pulsů. Zakalení může být způsobeno mimo jiné koncentrovanými kyselinami, zásaditými látkami či těžkými kovy nebo jinými barevnými centry. Z tohoto důvodu musí být účinnost měření popsána pro každý vzorek zvlášť. Toho lze docílit využitím vnitřního standardu, kdy vzorek je měřen dvakrát – prvně samotný a po druhé s přidavkem stejného nuklidu o známé aktivitě [11].

4.2 Spektrometrie záření gama a záření X

Detekce záření gama a záření X je nejčastěji založena na polovodičových detektorech. Ty sestávají z dvojice polovodičů typů N a P, jež jsou zapojeny v závěrném směru – analogie diody. To má za následek, že volné nosiče náboje, elektrony a díry, jsou od sebe odtahovány za vzniku přechodové vrstvy, jež slouží jako citlivý objem polovodičových detektorů. Díky nízké energii, jež je zapotřebí pro vznik iontového páru elektron-díra, mají polovodičové detektory výborné rozlišovací schopnosti. Jednoduchost tvorby iontů nicméně zapříčiňuje vysoké šумы, které je nutné eliminovat – například chlazením pomocí kapalného dusíku. Další nevýhodou je poměrně nízká detekční účinnost právě záření gama, což je zapříčiněno malým citlivým objemem detektoru, jež je z materiálu o nízkém protonovém čísle. V současné době jsou proto využívány detektory, jež jsou vyráběny z tzv. HPGe (z angl. high purity germanium), které jsou konstruovány v koaxiálních nádobách s větším citlivým objemem [32].



Obrázek 11 - Schéma zapojení HPGe gama spektrometru. Převzato a upraveno [33].

Principem spektroskopie záření gama a X je interakce emitovaných fotonů s polovodičem v oblasti citlivého objemu, což má za následek emisi elektronů (párů elektron-díra) o dané kinetické energii. Generovaný elektrický signál je následně zpracován do podoby spektra, z něhož lze na základě energetické a účinnostní kalibrace určit konkrétní radionuklidy v detekovaném vzorku. Pomocí známého standardu měřeného radionuklidu o definované aktivitě je následně možné stanovení aktivity vzorku [32]. V praxi jsou rutinně měřeny částice o energiích v rozmezí 59,5 keV až 1836,1 keV [34].

4.3 Hmotnostně spektrometrické metody

Díky své všestrannosti a nízkému detekčnímu limitu se hmotnostně spektrometrické metody řadí do skupiny často užívaných analytických metod v mnoha oblastech výzkumu. Princip této metody tkví v rozdělení iontů v plynné ionizované formě na základě jejich poměru hmotnosti a náboje. Ionty mohou být vedeny buďto různými drahami a detekovány jedno- nebo mnohakanálovými detektory. V detektoru vzniká elektrický puls, jenž udává kvantitativní a kvalitativní údaj o analyzovaných iontech. V praxi je využíváno širokého spektra hmotnostních spektrometrů, jež se liší selektivitou, či způsobem ionizace [35].

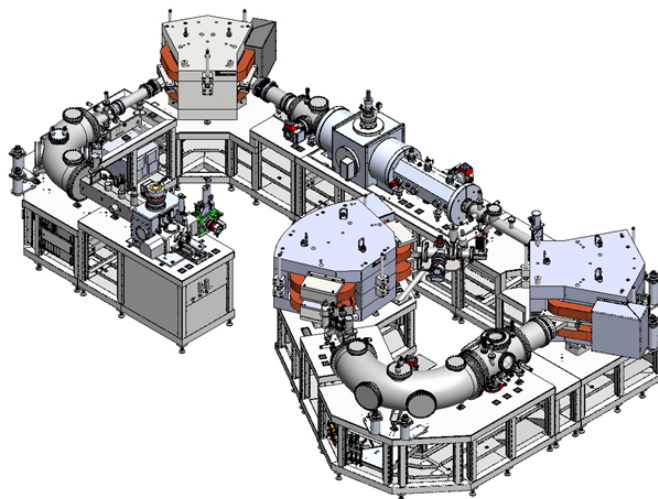
4.3.1 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem je typ hmotnostního spektrometru, ve kterém dochází k ionizaci pomocí plazmatu o teplotě až 8000 K. Kapalné vzorky jsou v takzvaném zmlžovači převedeny na aerosol a pomocí argonového plazmatu převedeny na ionty. Samotné ICP (indukčně vázané plazma – z angl. Inductively Coupled Plasma) zde má roli jak zdroje iontů, tak dávkovacího systému. Vzniklé ionty putují do hmotnostního analyzátoru, kterým může být například kvadrupól. Z praktického hlediska jsou touto metodou přednostně stanovovány kapalné vzorky, nicméně je možné stanovit i plynné a pevné [35]. Výhodou této metody je efektivní stanovení jak kvalitativní složky, tak kvantitativní. Značnou výhodou této metody oproti ostatním je získání jednoduššího hmotnostního spektra [35].

4.3.2 Urychlovačová hmotnostní spektrometrie

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, kterou lze měřit radionuklidy, které svými vlastnostmi a zastoupením ve vzorku nevyhovují požadavkům standardně užívaných analytických metod. Jedná se především o měření radionuklidů o značně velkém poločasu přeměny, nízkých energiích a stopových koncentracích. Pro detekci DTM radionuklidů se jedná o důležitou metodu, kterou se již standardně stanovují mimo ^{14}C radionuklidy ^{10}Be , ^{41}Ca či ^{236}U ad. Izotopický poměr, který lze takto stanovit, se podle nuklidu pohybuje až v rozmezí 10^{-16} – 10^{-12} . Výhodou oproti ostatním MS metodám je

odstranění molekulových izobarických interferencí a lepší rozlišení vlivem vyšších energií iontů. Komplikaci však stále představují atomární isobary, které však lze v některých případech rozlišit [36].



Obrázek 12 - Schéma urychlovačové hmotnostní spektrometrie, model MILEA, IonPlus. Převzato [37].

Přístroj lze rozdělit na tři části – nízkoenergetickou, urychlovací a vysokoenergetickou část. Účelem nízkoenergetické části je selekce vhodného svazku záporně nabitých iontů k analýze. Tento svazek doputuje k tzv. injektoru, kde je část svazku použita na měření transmise urychlovačem tím, že je zaslaná do Faradayova detektoru. Zbylá část svazku putuje do druhého úseku. Tímto úsekem je urychlovací část, do níž vstupují záporně nabití ionty nejčastěji s nábojem $-I$. V tandemovém urychlovači dochází k urychlení iontů směrem k vysokonapětovému terminálu, kde průchodem skrz komůrku se zředěným plynem nebo degradační fólií dochází ke ztrátě elektronů a současnému rozrušení molekulárních iontů. Tyto kladné ionty jsou poté vedeny k výstupu z tandemového urychlovače. Kvůli rozdílnosti nábojů iontů, které ztratily jeden nebo několik elektronů úměrně k ionizačním energiím odpovídajících hladin elektronového obalu nuklidu a kinetické energii původních negativně nabitých iontů, a dalším podmínkám měření, jsou tyto kladně nabití ionty rozděleny do více nábojových stavů. Z celé škály těchto stavů je nutno vzít ten, který bude nejvíce vyhovovat požadavkům měření. Samotné rozdělení je prováděno v poslední části, tj. ve vysokoenergetické části, kde svazek kladných nábojů doputuje k analyzátoru. V tomto místě dochází k selekci vhodné části svazku pomocí magnetu a následně dalších selekčních prvků v závislosti na konstrukci konkrétního systému. Takto upravený svazek je veden do elektrostatického analyzátoru a následně do detektoru, který je většinou plynový [38]. Výsledkem analýzy je standardně izotopový poměr vůči majoritnímu izotopu, k jehož měření se používají FC (Faraday cup) ve vysokoenergetické části trasy.

4.3.3 TANDETRON 4130 MC

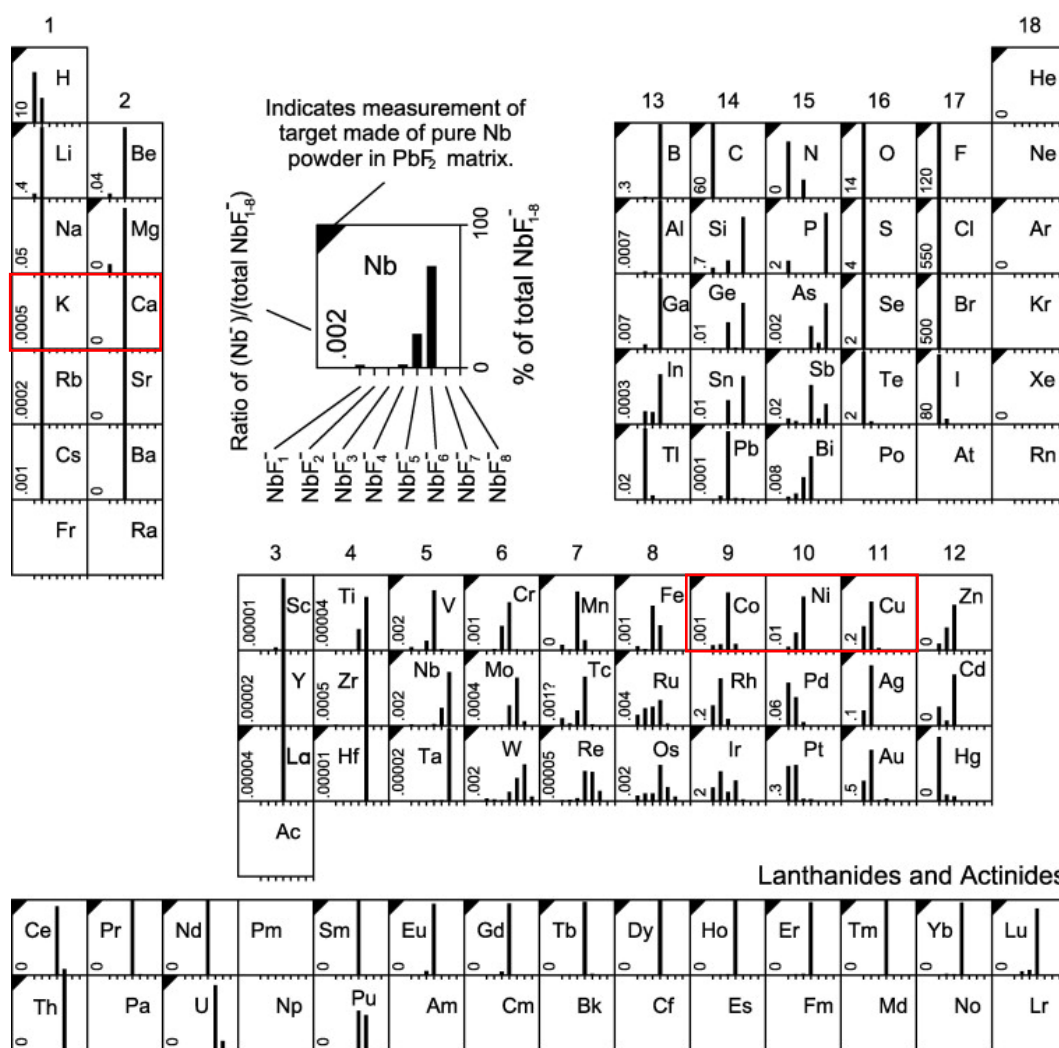
Vzhledem k analogickému principu ionizace lze k analýze materiálu určených pro AMS využít i další systémy využívající tandemové urychlovače. Mezi tandemové urychlovače se řadí i kompaktní víceúčelový lineární elektrostatický tandemový urychlovač TANDETRON 4130 MC, jehož trasy jsou využívány pro analýzy a modifikace látek iontovými svazky. Tento systém používá stejně jako AMS k produkci negativních iontů také cesiový iontový zdroj, ionty jsou však prostředek k výše uvedeným použitím. Obdobně jako u AMS jsou záporné ionty z iontového zdroje extrahovány pomocí extrakčního napětí a separovány v nízkoenergetické části pomocí magnetu, čehož lze využít ke kvalitativní analýze svazku. Na základě dopadu těchto iontů do Faradayových detektorů je obdržen proudový signál pro ionty s korespondující hmotností [39]. Detailní analýzu získaného spektra je dále možné provést po průchodu urychlovačem na druhém, dělicím magnetu za urychlovačem.



Obrázek 13 – TANDETRON 4130 MC, jež se nachází na Akademii věd ČR v Řeži.

4.3.4 Terčové materiály pro AMS analýzu

Významný vliv na možnosti analýzy má výběr vhodné matrice. Výběr matrice je dán především účinností převedení prvku, jehož izotopy jsou analyzovány, do formy vhodné k ionizaci a jeho efektivitou ionizace. Běžně se používají oxidy a ionty XO^- . V některých případech, kde to podmínky vlivem interference neumožňují, jsou používány rovněž další typy iontů, např. Al^- , jelikož pro AlO^- existuje izobarický MgO^- . Výhodou fluoridových matic, na něž je blíže zaměřena tato práce, je monoizotopičnost fluoru, a jejich vysoké iontové výtěžky. V následující tabulce lze nahlédnout relativní intenzity čar iontů $[MF_x]^-$, jež vznikly hmotnostním měřením čistých, ve většině případů kovových prvků, ve směsi s PbF_2 [40]. Většina kovových prvků v materiálech s dostatečným množstvím halogenidů tvoří při odprašování halogenidové a superhalogenidové negativně nabitě ionty zpravidla se značnými výtěžky (Obrázek 14).

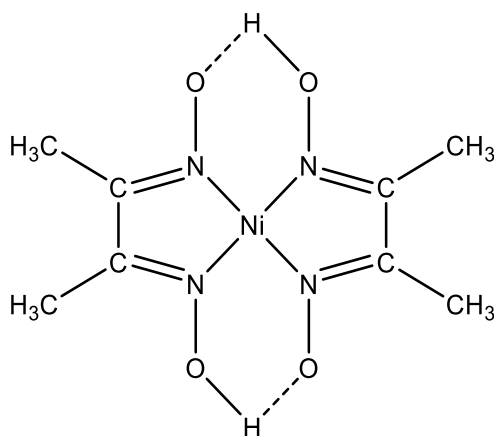


Obrázek 14 - Relativní intenzity fluoridových iontů vznikající při hmotnostní analýze prvků, M , v prostředí fluoridu vápenatého pomocí 3MV AMS s cesiovým iontovým zdrojem. Červeně jsou značeny prvky, kterými se zabýval tento výzkum. Převzato a upraveno [40].

5 Separace významných radionuklidů

5.1 Separace niklu spolusrážením s dimethylglyoximem

Pro separaci niklu lze využít srážení s dimethylglyoximem (DMG) za pomoci iontově-výměnné chromatografie. Prvním krokem je přidání nosičů do vzorku (Ni, Cr, Co a Mn). Roztok je zahuštěn a následně rozpuštěn v kyselině dusičné (4 M). Tato směs je poté srážena přidávkem hydroxidu sodného, čímž je pH upraveno na hodnotu 8-9. Tím dojde k tomu, že alkalické kovy a kovy alkalických zemin ($^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr) jsou ze vzorku odseparovány a interferující radionuklidy se sráží ve formě hydroxidů. Vzniklé hydroxidy jsou poté rozpuštěny v silné kyselině chlorovodíkové a roztok je opět zahuštěn. Zahuštěný roztok je rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové (8 M) a dále veden na silně bazickou anexovou iontově-výměnnou chromatografii, kde je od niklu sorpcí oddělená část kovů (Fe, Co). Do eluátu je přidán citrát amonný, který tvoří se zbylými interferenty (Mn, Eu) rozpustný komplex. Následuje úprava pH roztoku na 8-9 pomocí hydroxidu amonného. Interferenty v amonném komplexu nejsou schopny tvořit hydroxidy. Konečně je k roztoku přidán samotný DMG, čímž dojde k finální separaci všech zbývajících interferentů. Ni-DMG je následně z důvodu eliminace organických látek rozpuštěn v silné kyselině dusičné za zvýšené teploty. Výtěžek separace je následně analyzován pomocí AAS a aktivita ^{63}Ni změřena pomocí LSC. Tato metoda není nicméně natolik účinná, aby ji bylo možné použít pro přípravu vzorků k analýze AMS [11].



Obrázek 15 – Komplex niklu s dimethylglyoximem.

5.2 Separace niklu pomocí Ni resin

Další metoda pro separaci niklu je aplikace selektivního sorbentu *Ni resin*, v němž je DMG vázán na povrchu polymethakrylátů. V případě stanovení ^{59}Ni je prvním krokem přidání izotopického nosiče do vodného roztoku měřeného vzorku. Přidávaný nikl zde funguje jako nosič a též umožňuje samotné srážení niklu. Dalším krokem je přidání 1M kyseliny chlorovodíkové, která je následně vypařena a produkt je opětovně rozpuštěn v kyselině. K roztoku je následně přidán citrát amonný. Před nanesením vzorku do *Ni resin* je pH roztoku pomocí hydroxidu amonného upraveno na hodnotu 8-9. Vzniklý roztok je převeden na kolonu. Nejprve dochází k promytí kolony pomocí citrátu amonného za účelem separace interferujících radionuklidů. Samotný nikl je následně eluován přidavkem malého množství kyseliny dusičné (3 M). Množství stabilního niklu v eluátu je poté analyzováno pomocí AAS či ICP-MS. Aktivita izotopu ^{63}Ni je měřena pomocí LSC a aktivita izotopu ^{59}Ni pomocí polovodičových detektorů [11].

5.3 Separace niklu za účelem měření pomocí AMS

Předchozí dvojice metod není vhodná k přípravě vzorků pro AMS, neboť vyžadují přídavek izotopického nosiče, což vede ke změně izotopových poměrů ve vzorku. Pro měření niklu pomocí AMS je nutné eliminovat izobarické radionuklidy jako ^{59}Co a ^{63}Cu . Prvním krokem je rozpuštění vzorku niklu v kyselině. Pomocí hydroxidu amonného je následně pH upraveno na hodnotu 10-11. Tím dojde ke vzniku komplexu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, který brání tomu, že se nikl bude srážet ve formě hydroxidů. K této směsi je přidán NaBH_4 a směs je probublávána s He a CO. Tímto postupem je získán nestabilní $\text{Ni}(\text{CO})_4$, jež je vháněn do nízkoteplotních pastí chlazených kapalným dusíkem (z angl. Nitrogen-Cooled Trap). Nestabilní $\text{Ni}(\text{CO})_4$ je následně pomocí He vháněn do AMS, kde z důvodu zvýšení teploty dojde k rozpadu této sloučeniny na čistý nikl, který je předmětem stanovení [11].

5.4 Separace vápníku v betonových vzorcích

Pro radiometrickou detekci izotopu ^{41}Ca je zapotřebí tento nuklid nejprve rovněž separovat od ostatních interferujících nuklidů. Toho lze dosáhnout dvěma cestami. Prvá je vysrážení přechodných kovů jako hydroxidů pomocí hydroxidu sodného při pH 9. Následně je nutno separovat kovy alkalických zemin od alkalických kovů vysrážením pomocí uhličitanů. Tento krok je zopakován třikrát. Vzniklé uhličitaný jsou poté rozpuštěny přidáním zředěné kyseliny. Následným srážením z roztoku pomocí hydroxidu sodného (0,5 M) dochází k izolaci vápníku ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tato sloučenina je poté rozpuštěna v kyselině chlorovodíkové, a pH roztoku upraví na 6-8. Následně je změřena aktivita pomocí LSC. Přibližný výtěžek separace vápníku pomocí této metody je 85 %. Nevýhodou této metody je, že nelze od sebe odseparovat dvojici izotopů vápníku ^{41}Ca a ^{45}Ca , jenž emituje záření beta interferující v rámci měření Augerových elektronů ^{41}Ca [11].

5.5 Separace vápníku v betonových vzorcích za účelem měření výtěžku pomocí AAS

Vhodným způsobem stanovení izotopu ^{45}Ca v betonu je rozpuštění vzorku betonu v kyselině chlorovodíkové (8 M), čímž dojde k tomu, že vápník je z části rozpuštěn. Koncentrace vápníku, která se dostala do roztoku je poté změřena pomocí AAS, či ICP-MS. Vápník, který se nerozpustil, je stanovován ve vzorku betonu pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie. Dále je přidán $\text{Fe}(\text{OH})_3$, který eliminuje hydrolyzovatelné prvky vyskytující se ve vzorku betonu. K odstranění alkalických kovů, jako izotopů cesia, je užito vysrážení vápníku uhličitanem. Tento precipitát je poté rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové (8 M) a roztok je nanesen na aniontově-výměnnou chromatografii. Vápník jako jediný prvek není adsorbován ve sloupci a je jímán. Následně je roztok vysušen a odparek rozpuštěn v kyselině dusičné (8 M) a za pomoci měniče aniontu jsou odstraněny lanthanoidy. Zbývající interferenty jsou odstraněny přidáním $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, úpravou pH na hodnotu 8-9 a oddělením vzniklé sraženiny $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Vápník je vysrážen pomocí uhličitanů, které jsou následně rozpuštěny ve slabé kyselině, díky které je poté možné měřit aktivitu ^{45}Ca pomocí LSC a výtěžek stabilního vápníku pomocí AAS. Nevýhodou této metody je, že v konečném vzorku zůstanou radionuklidy ^{85}Sr , ^{133}Ba , ^{226}Ra . [11].

Praktická část

6 Použité chemikálie

CaCl₂	(p.a. > 90 %, PENTA, bezvodý)
HF	(38% p.a., PENTA)
NiCl₂	(p.a., LACHEMA, hexahydrát)
Metanol	(p.a. > 99,8 %, PENTA)
Etanol	(p.a. > 96,8 %, PENTA)
NH₄F·HF	(p.a. > 99,999 % Sigma-Aldrich)
Ni(NO₃)₂	(p.a. CHEMAPOL, hexahydrát)
NH₄F	(p.a. > 98 %, PENTA)
H₂O	(demineralizovaná)

7 Použité přístroje

Centrifuga MPW-352	Separace pevné fáze od kapalné fáze, firma <i>MED.instruments</i>
Rigaku MiniFlex 600	Rentgenová prášková difrakce, firma <i>RIGAKU</i>
Tandetron 4130 MC	Víceúčelový systém tandemového urychlovače, firma <i>High Voltage Engineering Europe</i> , Nizozemí.
Varian AA240FS	Atomová absorpční spektrometrie, firma <i>Agilent</i> (dříve <i>Varian</i>)

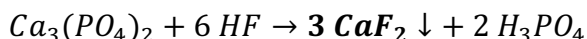
8 Příprava fluoridových sloučenin srážením

8.1 Příprava fluoridu vápenatého

Příprava fluoridu vápenatého byla podmíněna výběrem vhodné výchozí sloučeniny a prostředím, ve kterém byla reakce prováděna. V obou případech se jednalo o vysrážení fluoridů z vodného prostředí za pomoci vhodného srážecího činidla.

Metoda (A)

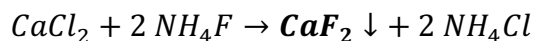
Předpokládané reakční schéma



Do plastové 50ml ampule bylo převedeno přibližně 0,1 g fosforečnanu vápenatého, který byl následně rozpuštěn ve 20 ml deionizované vody. Následně bylo přidáno 5 ml kyseliny fluorovodíkové. Po usazení bílé sraženiny byla sraženina centrifugována (4000 rpm, 5 minut) a následně dekantována. Vzniklá sraženina byla následně promyta přibližně 10 ml metanolu a opět dekantována. Sraženina byla poté vložena do vakuové sušárny, ve které byla sušena po dobu 24 hodin. Výsledek strukturální analýzy je uveden ve výsledcích v kapitole 11.1.

Metoda (B)

Předpokládané reakční schéma



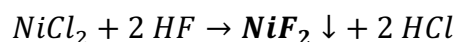
Do 250ml skleněné kádinky bylo převedeno 1,14 g chloridu vápenatého, který byl následně rozpuštěn ve 100 ml demineralizované vody. Roztok byl následně míchán na magnetickém míchadle do úplného rozpuštění. Po rychlém rozpuštění bylo do roztoku převedeno 0,78 g fluoridu amonného a reakce byla míchána na magnetickém míchadle po dobu 3 dnů (sraženina začala vznikat již v řádech minut). V průběhu míchání došlo ke vzniku bílé sraženiny. Tato sraženina byla následně centrifugována (4000 rpm, 3 minuty) a posléze dekantována. Vzniklá sraženina byla následně promyta ethanolem a proces promytí a dekantace byl třikrát opakován. Sraženina byla vložena do vakuové sušárny na 24 hodin. Struktura vzniklé sraženiny byla určena pomocí rentgenové práškové difrakce.

8.2 Příprava fluoridu nikelnatého

Příprava fluoridu nikelnatého byla podobně jako v případě Ca podmíněna výběrem vhodné výchozí sloučeniny a prostředím, ve kterém byla reakce prováděna. V prvním případě bylo užito vodného prostředí pro vysrážení fluoridů a v druhém bylo využito 75% roztoku ethanolu.

Metoda (A)

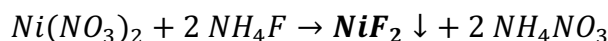
Předpokládané reakční schéma



Ke srážení dvojmocných nikelnatých kationtů bylo jakožto výchozí sloučeniny užito hexahydrátu chloridu nikelnatého. Množství 0,1 g této sloučeniny bylo rozpuštěno v 10 ml demineralizované vody. K roztoku bylo přidáno 2 ml kyseliny fluorovodíkové. Smíšením došlo ke vzniku světle zelené sraženiny, která byla následně centrifugována (4000 rpm, 5 minut) a dekantována. Vzniklá sraženina byla třikrát promyta pomocí methanolu a následně vložena do vakuové sušárny na 24 hodin. Struktura sraženiny byla analyzována pomocí rentgenové práškové difrakce. Výsledek strukturální analýzy je uveden ve výsledcích.

Metoda (B)

Předpokládané reakční schéma



Do kádinky bylo převedeno 0,5983 g dusičnanu nikelnatého, jenž byl následně rozpuštěn v přibližně 5 ml demineralizované vody. Do druhé kádinky bylo naváženo 0,1917 g rozdrceného fluoridu amonného, jenž byl též rozpuštěn v přibližně 5 ml demineralizované vody. Oba roztoky byly společně s 30 ml ethanolu převedeny do kádinky s magnetickým míchadlem. Takto připravený roztok byl míchán po dobu 3 dnů. V průběhu míchání došlo ke vzniku světle zelené sraženiny, jejíž roztok byl po konci míchání převeden do 50ml plastové ampule, ve které byl centrifugován (4000 rpm, 3 minuty). Následně byla provedena dekantace a sraženina byla vložena přes noc do vakuové sušárny. Sraženina byla měřena pomocí rentgenové difrakční analýzy.

9 Atomová absorpční spektrometrie

Pro stanovení koncentrace vápníku a niklu ve vzorcích byla použita plamenová atomová absorpční spektrometrie (Atomic absorption spectrometry, AAS). Měření probíhalo na přístroji AA240FS (Varian) a vyhodnocení v programu SpectraAA. V této metodě je na základě absorpce záření vzorkem, jež je pomocí plamene převeden do ionizovaného stavu, určena koncentrace zájmového prvku. Pro analýzu vápníku byla vybrána vlnová délka 422,7 nm, která je vhodná pro hmotnostní koncentraci 0,1 – 3 mg/l. V případě niklu byla využita vlnová délka 232,0 nm, která se používá pro rozmezí hmotnostních koncentrací 0,1 – 20 mg/l. V obou případech byl použit acetylenový plamen s oxidem dusným.

9.1 Příprava vzorků a standardů

Vzorek nikelnatých kationtů o hmotnostní koncentraci 3,03 g/l byl připraven rozpuštěním 0,6 g hexahydrátu dusičnanu nikelnatého v 10 ml demineralizované vody a 30 ml etanolu. Vzorek vápenatých kationtů o hmotnostní koncentraci rovné 1 g/l byl připraven rozpuštěním 0,277 g bezvodého chloridu vápenatého v 100 ml demineralizované vody. Před přidáním srážedla bylo z dvojice roztoků odebráno definované objemové množství, které bylo následně využito ke stanovení hmotnostní koncentrace stanovovaných kationtů před srážením – 20,7 μ l roztoku niklu pro vytvoření roztoku o hmotnostní koncentraci 6,27 mg/l a 20 μ l roztoku vápníku pro vytvoření roztoku o hmotnostní koncentraci 2 mg/l. Do roztoků bylo následně přidáno stechiometrické množství fluoridu amonného. Oba roztoky byly ponechány na magnetickém míchadle po dobu 3 dnů. Po ukončení reakce byla odebrána kapalná fáze nad vytvořenou sraženinou. Z gravimetrického stanovení bylo zjištěno, že výtěžek srážení činí přibližně 90 % pro obě reakce. Z tohoto důvodu byl odebrán desetinásobek objemu frakce po srážení v porovnání s frakcí před srážením – 207 μ l roztoku niklu a 200 μ l vápníku.

Odebrané objemy byly zředěny destilovanou vodou do 10ml odměrných baněk. Takto byla připravena šestice vzorků každého kationtu o hmotnostních koncentracích odpovídajících mezím koncentrace dané manuálem absorpčního spektrometru (Tabulka 3) a rozsahem kalibrační křivky. Do každé odměrné baňky bylo taktéž přidáno 100 μ l kyseliny dusičné (14,5 M). Ke vzorkům vápenatých kationtů bylo navíc přidáno 150 μ l 1% vodného roztoku chloridu cesného jakožto deionizátoru.

Tabulka 3 - Tabulka hmotnostních koncentrací kalibračních roztoků měřených kationtů.

Hmotnostní koncentrace				
[mg/l]				
Roztok	Blank	1.	2.	3.
Ca²⁺	0	0,5	1	2
Ni²⁺	0	5	10	20

Kalibrační roztoky byly připraveny zředěním standardního roztoku o definované hmotnostní koncentraci 1 g/l. Smíšením 1 ml kyseliny dusičné (14,5 M) se 100 ml destilované vody byl připraven blank roztok. Kalibrační křivky vizte na Obrázek 18 a Obrázek 19.

10 Analýza prostřednictvím systému Tandetron

Experiment byl prováděn pomocí kompaktního víceúčelového lineárního elektrostatického tandemového urychlovače TANDETRON 4130 MC, který se nachází v Ústavu jaderné fyziky Akademie věd České republiky.

Samotné měření cílí na ověření aplikovatelnosti fluoridové matrice a stanovení vlivu izobarických interferentů na potenciální budoucí stanovení zájmových DTM radionuklidů ^{41}Ca a ^{59}Ni prostřednictvím AMS, což zahrnuje charakterizaci iontů, jež při odprašování fluoridové matrice v iontovém zdroji majoritně vznikají. Nejedná se tedy přímo o detekci zájmových DTM radionuklidů, nýbrž o zjištění chování daných prvků v iontovém zdroji a zjištění problematiky izobarických interferencí a intenzity jednotlivých iontových struktur. V následující tabulce jsou uvedeny hlavní analyzované prvky vzorků a konstrukčních materiálů a jejich přírodní izotopické zastoupení, jež se v hmotnostním spektru projeví vznikem odpovídajícího množství multipletů.

Tabulka 4 - Tabulka procentuálního zastoupení stanovovaných izotopů [7].

Prvek	Izotop	Izotopové zastoupení
Ni	^{58}Ni	0,68
	^{60}Ni	0,26
	^{61}Ni	0,01
	^{62}Ni	0,03
Co	^{59}Co	1,00
Ca	^{40}Ca	0,97
	^{44}Ca	0,02
K	^{39}K	0,93
	^{41}K	0,06
Cu	^{63}Cu	0,69
	^{65}Cu	0,30
Pb	^{204}Pb	0,01
	^{206}Pb	0,24
	^{207}Pb	0,18
	^{208}Pb	0,51
F	^{19}F	1,00
I	^{127}I	1,00

Připravené vzorky fluoridových matric byly smíseny s fluoridem olovnatým, lisovány do katod (převážně měděných, v jednom případě stříbrné) a pro každý zájmový prvek byla následně naměřena sada hmotnostních spekter v definovaném hmotnostním rozmezí. V naměřených spektrech byly sledovány závislosti proudu iontů měřeného Faradayovým detektorem (FC) nízkenergetické části systému na hodnotě proudu procházejícího magnetem, od něhož se přímo odvíjí hmotnost injektovaných iontů v atomových hmotnostních jednotkách (AMU). Z výsledného hmotnostního spektra byla při užitých podmínkách měření získána kvalitativní charakteristika měřeného vzorku.

Před samotným měřením bylo zapotřebí nastavit a optimalizovat systém Tandetron pro každé měření. Sledovanými parametry bylo extrakční napětí, terčové napětí, terčový proud, svodový proud a konečně teplota cesia iontového zdroje. Hodnota svodového proudu nesměla přesáhnout hodnotu 2,5 mA, což bylo mimo jiné podmíněno udržováním nízké teploty cesia (30 °C) a terčového napětí (typicky 2,5 nebo 3 kV). Pro vzorky, které se ve zdroji chovaly reaktivněji bylo toto napětí sníženo až na hodnotu 1,9 kV.

Pro každé dílčí terčové napětí bylo zapotřebí provést kalibraci proudu magnetu na hmotnost iontů. Rovnice závislosti hmotnosti M [AMU] na proudu I [MPI] v nízkenergetické části systému Tandetron nabývá tvaru:

$$M = \exp \left[\frac{-0,4762 + \sqrt{0,4762^2 - \left(4 \cdot 0,0037 \cdot \left(1,7587 - \ln \frac{I}{0,98} \right) \right)}}{2 \cdot 0,0037} \right]$$

Ta je použita pro přepočítání proudové osy spekter na hmotnost iontu v AMU. Výpočet je součástí kontrolního softwaru systému Tandetron. Automaticky jsou nahrávány aktuální parametry a přepočtem pomocí již zmíněné rovnice jsou získávány pro dané podmínky série bodů, na jejichž základě je provedena kalibrace. Získané kalibrační křivky (Obrázek 20; Obrázek 21) byly proloženy polynomem druhého stupně, neboť bylo v tomto případě dosaženo vhodné míry kvality regresního modelu, R^2 .

10.1 Příprava vzorků

K hmotnostní analýze byla připravena sada vzorků vápníku a niklu, společně s prvky, jejichž izobary by mohly ovlivňovat analýzu příslušných DTM izotopů, tj. Co pro Ni a K pro Ca. Jakožto donoru fluoridových iontů pro všechny měřené vzorky bylo použito fluoridu olovnatého v hmotnostním poměru 1:1.

Tabulka 5 - Tabulka směsných vzorků pro tandetronové měření s příslušnou katodou.

Měření	Vzorek	Katoda
1.	PbF ₂	Cu
2.	Co + PbF ₂	Cu
3.	Ni (99,99 %) + PbF ₂	Ag
4.	NiF ₂ + PbF ₂	Cu
5.	KI + PbF ₂	Cu
6.	CaF ₂ + PbF ₂	Cu

10.1.1 Příprava vzorků mědi

Měření vzorků bylo převážně prováděno v měděných katodách. Z tohoto důvodu bylo zapotřebí zjistit chování mědi v přítomnosti fluoridových iontů, s kterými při samotném měření tvoří velké množství iontů, které mohou potenciálně interferovat se zájmovými izotopy niklu a vápníku. Do měděné katody bylo převedeno přibližně 200 mg fluoridu olovnatého jakožto pozadí. Terčové extrakční napětí bylo nastaveno na hodnotu 2,5 kV.

10.1.2 Příprava vzorků kobaltu v měděné katodě

Důvodem měření kobaltu je podmíněno jeho podobnou hmotností vůči stanovovaným izotopům niklu. Přírodní kobalt se vyskytuje pouze v monoizotopické formě ⁵⁹Co, která by při měření interferovala s izotopem ⁵⁹Ni. K analýze bylo vzato přibližně 200 mg směsi kovového kobaltu s fluoridem olovnatým v hmotnostním poměru 1:1. Terčové napětí bylo nastaveno na hodnotu 3 kV. Z důvodu absence iontu [⁵⁹CoF₅]⁻ v prvním skenu, jehož nepřítomnost by mohla být analyticky zajímavá, bylo provedeno další hmotnostní měření, jež se zaměřovalo přímo na okolí hmotností, kterému by tento ion odpovídal. Terčové napětí bylo v tomto případě upraveno na hodnotu 2,5 kV

10.1.3 Příprava vzorku niklu v měděné a stříbrné katodě

Dalším měřeným vzorkem byl fluorid nikelnatý s fluoridem olovnatým. Nejprve byl aplikován syntetizovaný fluorid nikelnatý ve formě tetrahydrátu, který nicméně prudce reagoval ve zdroji. Z tohoto důvodu byl k měření použit tentýž fluorid nikelnatý ve vyžíhané formě. K analýze bylo vzato přibližně 50 mg směsi vyžíhaného fluoridu nikelnatého s fluoridem olovnatým v hmotnostním poměru 1:1. Terčové napětí bylo nastaveno na hodnotu 3 kV. Z důvodu výsledku, ve kterém bylo mnoho interferencí, byl proveden další hmotnostní sken. V tomto případě byl použit práškový nikl ve stříbrné katodě. K analýze bylo vzato přibližně 200 mg směsi práškového niklu (> 99,9 %) s fluoridem olovnatým v hmotnostním poměru 1:1. Terčové napětí bylo nastaveno na hodnotu 3 kV.

10.1.4 Příprava vzorku draslíku v měděné katodě

Při měření izotopů vápníku dochází k interferenci s izotopy draslíku – konkrétně ^{39}K a ^{41}K . K analýze bylo vzato přibližně 200 mg směsi jodidu draselného s fluoridem olovnatým v hmotnostním poměru 1:1. Terčové napětí bylo nastaveno na hodnotu 1,9 kV.

10.1.5 Příprava vzorku vápníku v měděné katodě

Pro měření izotopů vápníku byla opět použita měděná katoda. K analýze bylo vzato přibližně 200 mg směsi fluoridu vápenatého a fluoridu olovnatého v hmotnostním poměru 1:1. Terčové napětí bylo nastaveno na hodnotu 2,5 kV.

11 Výsledky a diskuse

11.1 Příprava fluoridových vzorků srážením

V případě reakce vycházející s fosforečnanu vápenatého byla dle XRPD (z angl. X-ray Powder Diffraction Analysis) získána amorfní sloučenina. Z tohoto důvodu byly vyzkoušeny jiné výchozí sloučeniny. Vhodnou alternativou se ukázalo využití bezvodého chloridu vápenatého s fluoridem amonným, který poskytoval na základě databáze difrakčních spekter strukturu kýženého fluoridu vápenatého. Hmotnost sraženiny po vysušení činila 0,7483 g – výtěžek reakce byl stanoven gravimetricky na 95,94 %. Výtěžek stanovený vážením byl z důvodu neznámé čistoty vzorku brán pouze jako orientační, jako směrodatná hodnota výtěžku je dále uvažována hodnota AAS. (Tabulka 6)

V případě nikelnatých kationtů byla nejprve vyzkoušena reakce založena na srážení fluoridu nikelnatého z výchozího vodného roztoku chloridu nikelnatého. Tato reakce poskytla amorfní sloučeninu. Pro tuto reakci je důležité pro získání vyššího výtěžku využití alkoholového prostředí, ve kterém je fluorid nikelnatý nerozpustný. V druhé reakci bylo jakožto výchozí látky využito dusičnanu nikelnatého v metanolovém prostředí. Získaným produktem byl v této reakci na základě databáze difrakčních spekter tetrahydrát fluoridu nikelnatého o sytě zelené barvě. Hmotnost sraženiny po vysušení činila 0,2952 g, což odpovídá gravimetrickému výtěžku 83,2 %. Výtěžek stanovený vážením byl stejně jako v případě vápenatých iontů z důvodu neznámé čistoty vzorku brán pouze jako orientační, a jakožto směrodatné hodnoty výtěžku je uvažována hodnota AAS. (Tabulka 6)

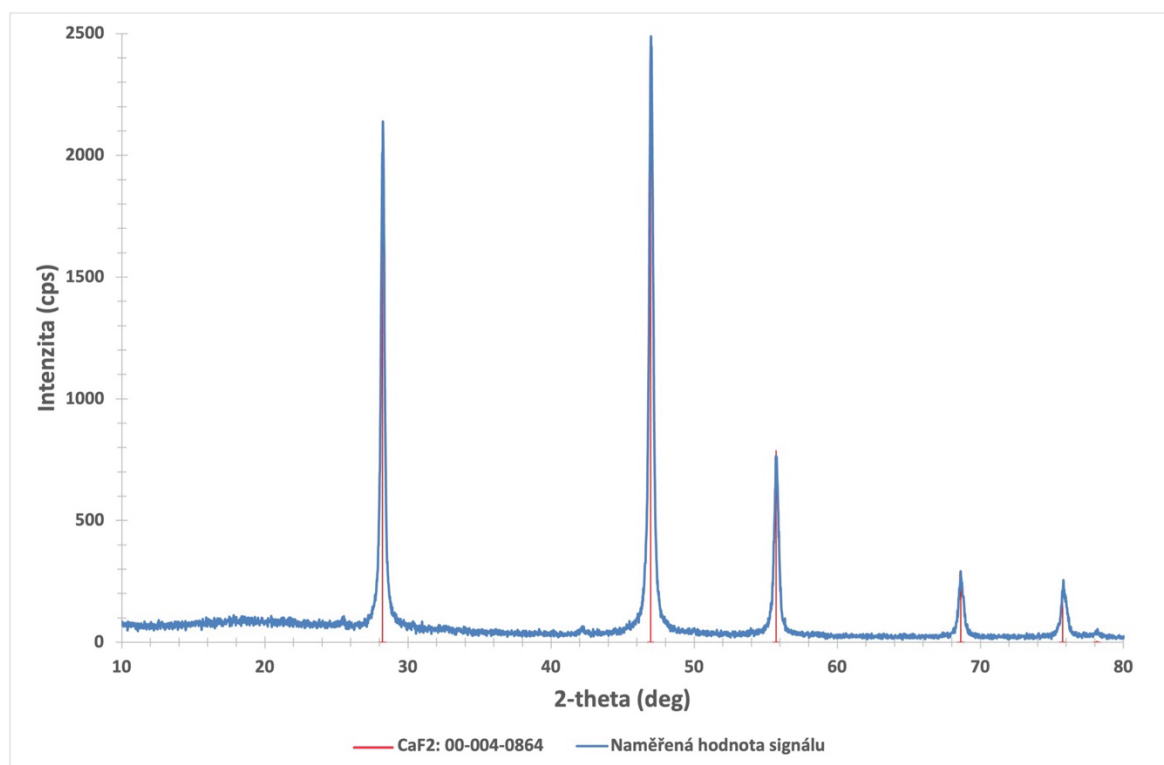
Žiháním tetrahydrátu fluoridu nikelnatého (teplotní program s maximální teplotou 180 °C, 1h, redukční atmosféra 5% H₂-Ar) pomocí termického analyzátoru bylo obdrženo malé množství žluto-fialové sraženiny, která dle XRPD příslušela monohydrátu fluoridu nikelnatého.

*Tabulka 6 - Tabulka výsledků reakcí pro přípravu fluoridu vápenatého a fluoridu nikelnatého. U sloučenin značených * nebyla dokázána struktura z důvodu její amorfности.*

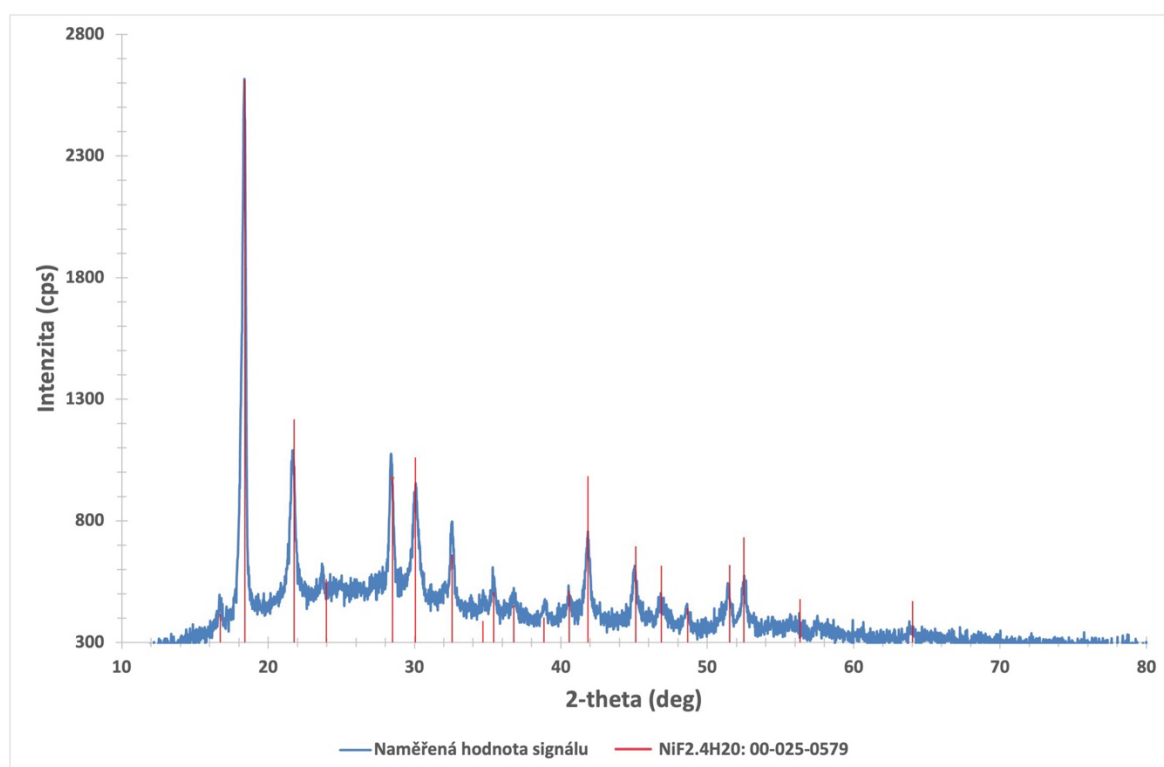
Reakce	Reaktant		Produkt	Struktura	Výtěžek (vážení)	Výtěžek (AAS)
A	Ca ₃ (PO ₄) ₂	HF	CaF ₂ (*)	amorfní	x	x
B	CaCl ₂	NH ₄ F	CaF ₂	krystalická	95,94 %	61,7 %
A	NiCl ₂	HF	NiF ₂ (*)	Amorfní	x	x
B	Ni(NO ₃) ₂	NH ₄ F	NiF ₂	krystalická	83,2 %	86,2 %

11.2 Rentgenová prášková difrakce

Z naměřených difraktogramů je zřejmé, že reakce (B) pro nikelnaté a vápenaté kationty poskytuje dle porovnání s knihovnou difraktogramů ICDD-PDF2 kýžené fluoridy zájmových prvků. V případě nikelnatých kationtů byl obdržen fluorid ve formě tetrahydrátu.



Obrázek 16 – Naměřené a teoretické rentgenové spektrum fluoridu vápenatého.



Obrázek 17 - Naměřené a teoretické rentgenové spektrum fluoridu nikelnatého.

11.3 Atomová absorpční spektrometrie

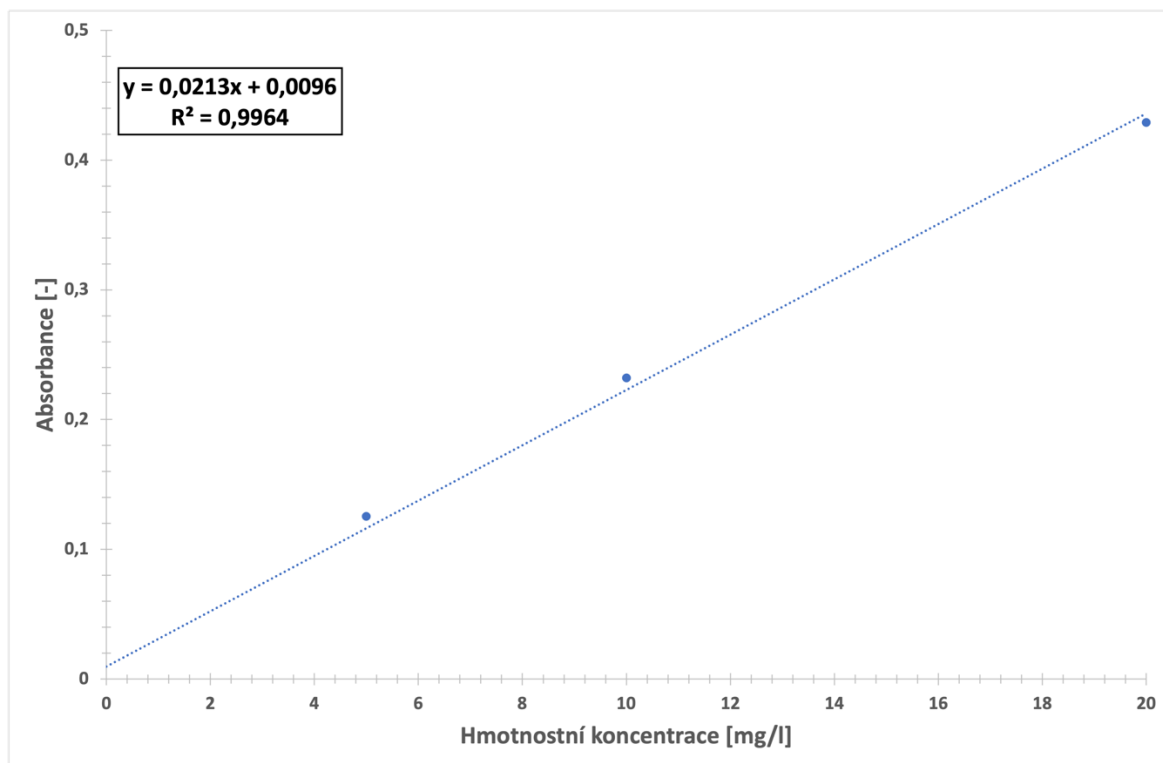
11.3.1 Spolusrážení Ni²⁺

Pro vytvoření kalibrační křivky byly využity roztoky nikelnatých kationtů o definovaných hmotnostních koncentracích 5, 10 a 20 mg/l.

Tabulka 7 – Naměřené hodnoty absorbancí pro roztoky nikelnatých kationtů o definovaných hmotnostních koncentracích.

Kalibrační křivka Ni ²⁺	Hmotnostní koncentrace (mg/l)	Absorbance (-)
Blank	0	-0,0016
1.	5	0,1254
2.	10	0,2322
3.	20	0,4290

Z hodnot naměřených absorbancí kalibračních roztoků byla sestrojena kalibrační křivka, ze které byla posléze vypočtena hodnota hmotnostní koncentrace neznámého vzorku.



Obrázek 18 - Kalibrační křivka pomocí standardů o definované hmotnostní koncentraci nikelnatých kationtů pro stanovení pomocí AAS.

Pomocí vyhodnocovacího programu byly obdrženy hodnoty hmotnostní koncentrace pro dílčí neznámé vzorky před a po srážení. Ke každé výsledné hmotnostní koncentraci bylo provedeno též statistické vyhodnocení.

Tabulka 8 - Naměřené hodnoty absorbancí a z nich určené hodnoty hmotnostních koncentrací nikelnatých kationtů ve vzorku před srážením vypočtené pomocí softwaru.

Naměřené hodnoty Ni ²⁺	Hmotnostní koncentrace [změřená] (mg/l)	Hmotnostní koncentrace [výchozí] (mg/l)	Absorbance (-)
1.	6,394	3195	0,1458
	6,601	3298	0,1502
2.	6,075	3036	0,1390
	5,780	2891	0,1328
3.	6,309	3153	0,1440
	6,225	3111	0,1422
Průměr	6,231 ± 0,3	3114 ± 128	0,1423 ± 0,01

Tabulka 9 - Naměřené hodnoty absorbancí a z nich určené hodnoty hmotnostních koncentrací nikelnatých kationtů ve vzorku po srážení.

Naměřené hodnoty Ni ²⁺	Hmotnostní koncentrace [změřená] (mg/l)	Hmotnostní koncentrace [výchozí] (mg/l)	Absorbance (-)
1.	8,617	430,8	0,1934
	8,729	436,4	0,1958
2.	8,518	425,9	0,1913
	8,649	432,5	0,1941
3.	8,692	434,6	0,1950
	8,654	432,7	0,1942
Průměr	8,643 ± 0,1	432,2 ± 3	0,1939 ± 0,001

Hmotnostní koncentrace v roztoku před srážením dle naměřených hodnot činila 3,11 g/l (teoreticky k navážce 3,03 g/l) a po vysrážení 0,432 g/l. Závěrem lze tedy říci, že přibližně 86,2 % nikelnatých kationtů se srazí za vzniku fluoridu nikelnatého.

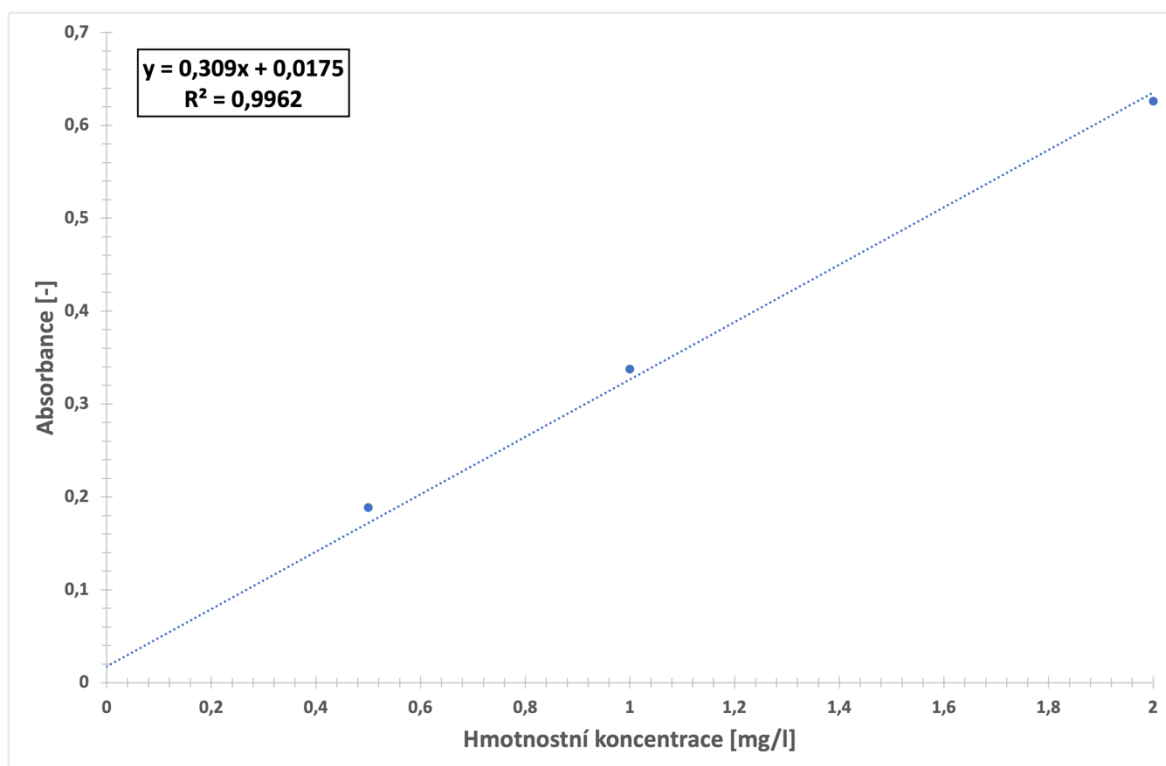
11.3.2 Spolusrážení Ca^{2+}

Pro vytvoření kalibrační křivky byly využity roztoky vápenatých kationtů o konkrétních hmotnostních koncentracích 0,5, 1 a 2 mg/l.

Tabulka 10 - Hodnoty ke tvorbě kalibrační křivky pro vápenaté kationty.

Kalibrační křivka Ca^{2+}	Hmotnostní koncentrace (mg/l)	Absorbance (-)
Blank	0	-0,0003
1.	0,5	0,1885
2.	1	0,3374
3.	2	0,6259

Z hodnot naměřených absorbancí kalibračních roztoků byla sestrojena kalibrační křivka, ze které byla posléze vypočtena hodnota hmotnostní koncentrace neznámého vzorku.



Obrázek 19 - kalibrační křivka standardů o definované hmotnostní koncentraci vápenatých kationtů pro stanovení pomocí AAS.

Pomocí vyhodnocovacího programu byly obdrženy hodnoty hmotnostní koncentrace pro dílčí neznámé vzorky před a po srážení. Ke každé výsledné hmotnostní koncentraci bylo provedeno též statistické vyhodnocení. V případě vzorku vápenatých kationtů po srážení byl proveden Dean-Dixonovův test pro vyloučení dvojice hodnot.

Tabulka 11 - Naměřené hodnoty absorbancí a z nich určené hodnoty hmotnostních koncentrací vápenatých kationtů ve vzorku před srážením.

Naměřené hodnoty Ca^{2+}	Hmotnostní koncentrace [změřená] (mg/l)	Hmotnostní koncentrace [výchozí] (mg/l)	Absorbance (-)
1.	1,702	850,9	0,5443
	1,720	859,8	0,5498
2.	1,712	856,2	0,5476
	1,742	871,0	0,5568
3.	1,727	863,5	0,5521
	1,700	849,9	0,5437
Průměr	1,717 ± 0,02	858,5 ± 7	0,5491 ± 0,004

Tabulka 12 - Naměřené hodnoty absorbancí a z nich určené hodnoty hmotnostních koncentrací vápenatých kationtů ve vzorku po srážení.

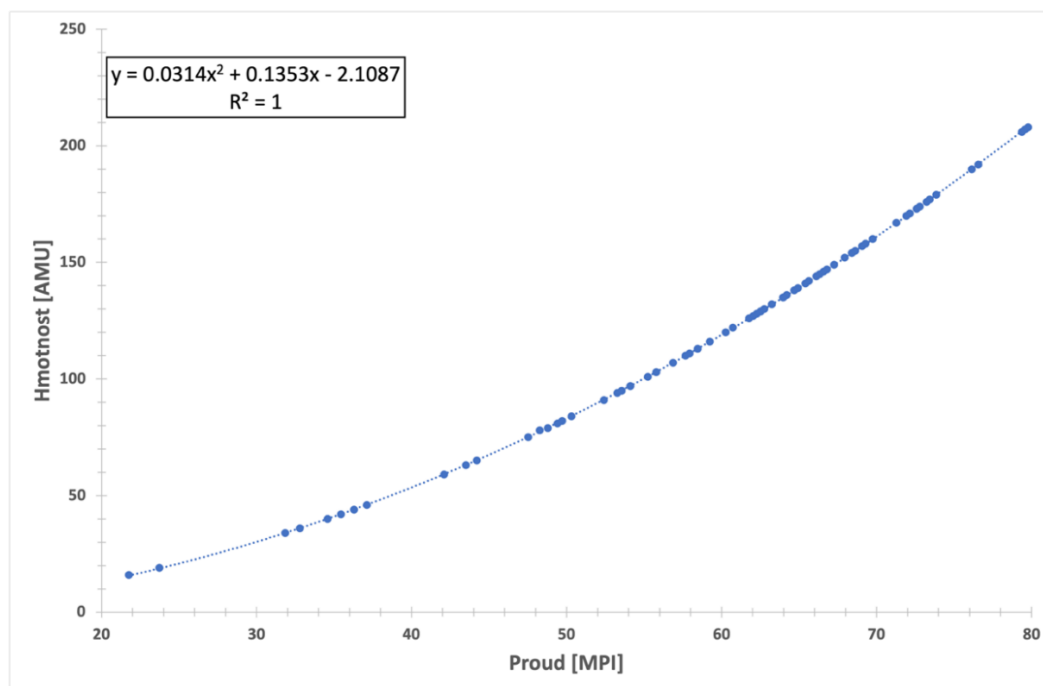
Naměřené hodnoty Ca^{2+}	Hmotnostní koncentrace [změřená] (mg/l)	Hmotnostní koncentrace [výchozí] (mg/l)	Absorbance (-)
1.	1,270	332,1	0,4285
	1,245	326,2	0,4212
2.	1,244	326,0	0,4209
	1,263	330,4	0,4264
3.	1,387	359,1	0,4620
	1,398	361,6	0,4651
Průměr	1,256 ± 0,01	328,7 ± 3	0,4240 ± 0,02

Hmotnostní koncentrace v roztoku před srážením činila 0,859 g/l (teoreticky 1,0 g/l) a po vysrážení 0,329 g/l. Závěrem lze tedy říci, že přibližně 61,7 % vápenatých kationtů se srazí za vzniku fluoridu vápenatého.

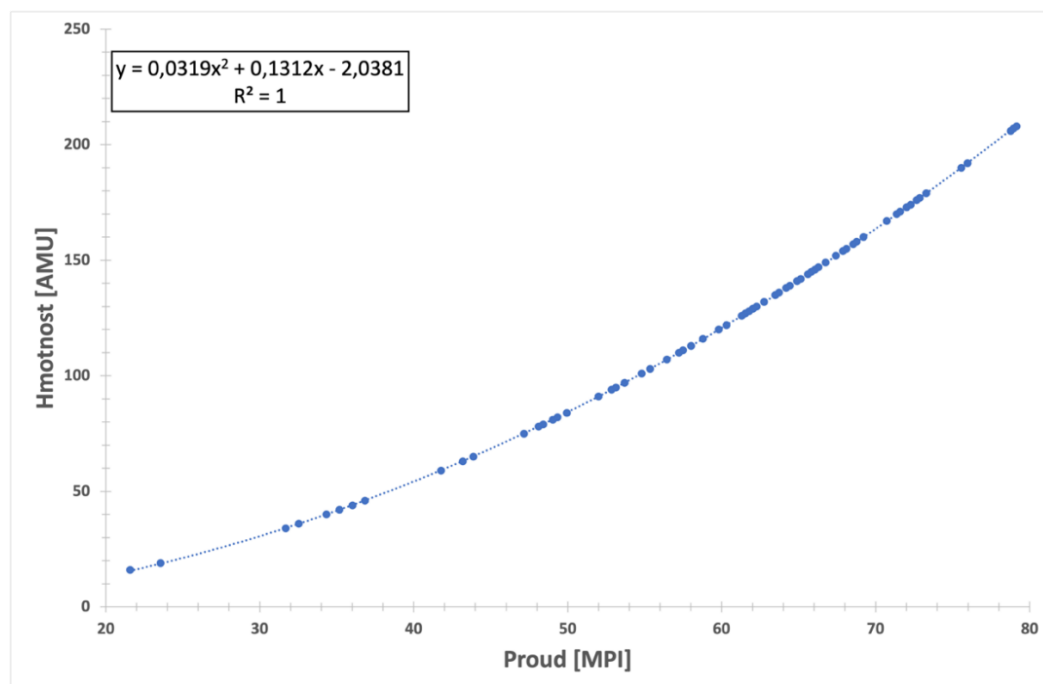
11.4 Analýza prostřednictvím systému Tandetron

11.4.1 Hmotnostní kalibrace

Níže jsou uvedeny kalibrační závislosti získané na základě výpočtu vzájemně si odpovídajících hodnot hmotnosti měřených iontů a intenzity působícího magnetického pole, respektive proudu procházejícího magnetem nízkoenergetické trasy. Kalibrační závislosti byly použity pro přepočítání osy x v rámci naměřených spekter z proudu na odpovídající hmotnost iontů injektovaných do Faradayova detektoru.



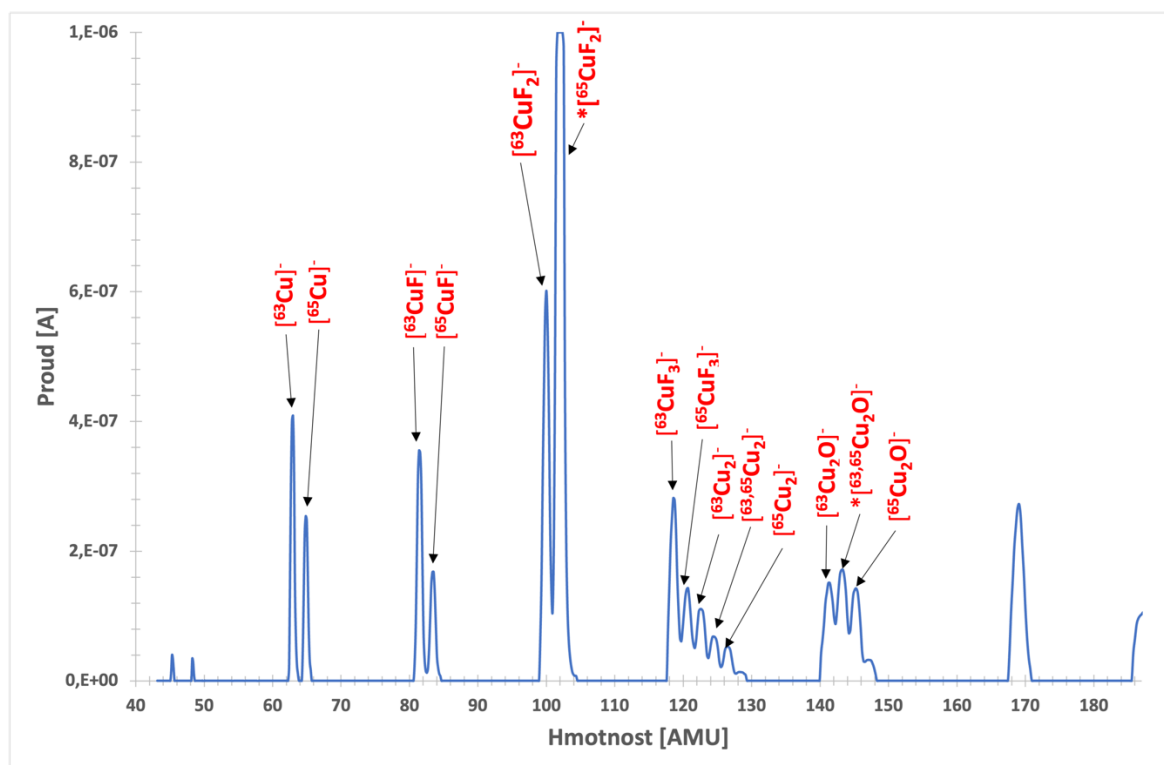
Obrázek 20 - Kalibrační závislost naměřeného proudu na magnetu na hmotnosti při targetovém napětí 3,0 kV.



Obrázek 21 - Kalibrační závislost naměřeného proudu na magnetu na hmotnosti při targetovém napětí 2,5 kV.

11.4.2 Hmotnostní spektrum – ^{63}Cu , ^{65}Cu

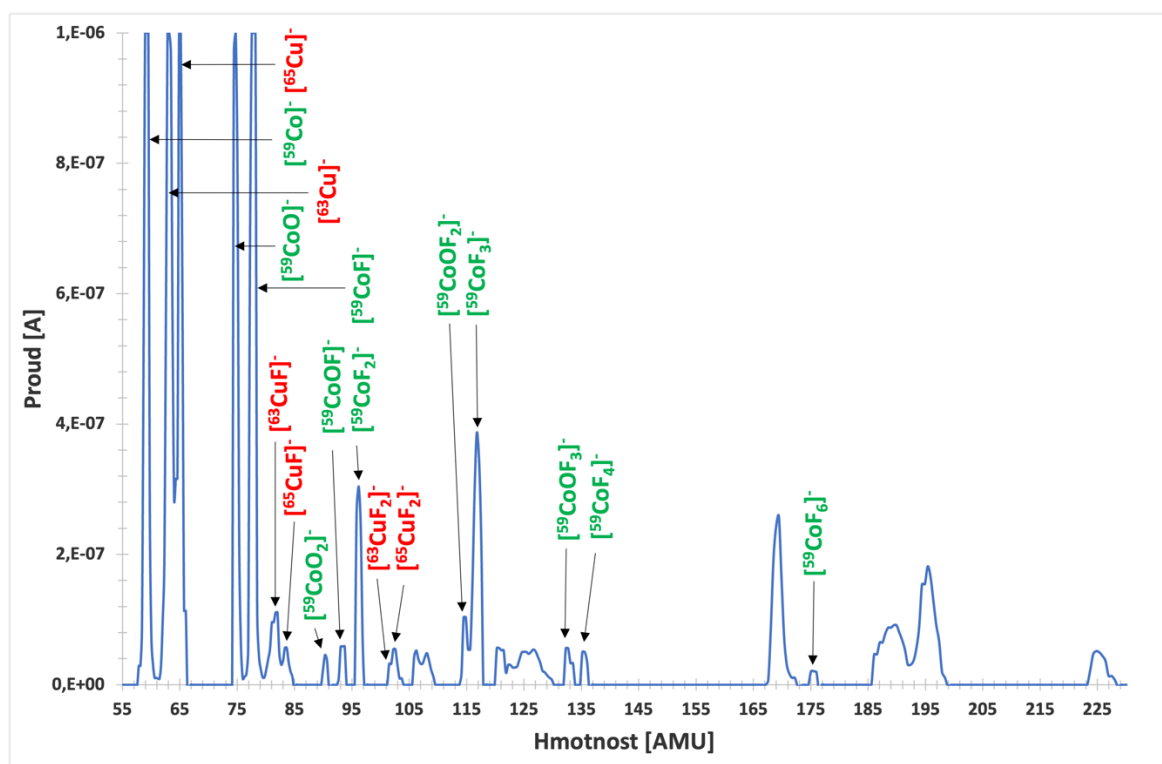
Z následujícího spektra fluoridu olovnatého v měděné katodě je zřejmé, že měděná katoda společně s fluoridem olovnatým tvoří převážně fluoridové molekulární ionty s velice intenzivními píky. Na základě izotopového poměru přírodní mědi lze vidět velké množství dubletů, kde více intenzivní pochází od ^{63}Cu a méně od ^{65}Cu (Přibližně v poměru 2:1). Ze spektra je zřejmé, že vznikají čisté fluoridy $[\text{}^{63,65}\text{CuF}_x]^-$, kde x nabývá hodnot od jedné do tří. V případě iontů $[\text{}^{63,65}\text{CuF}_2]^-$ (101 a 103 AMU) je intenzita píku odlišná od daného izotopového poměru – z toho lze usuzovat další iontovou strukturu o identické hmotnosti. Kolem hmotnosti 120 AMU lze vidět hexaplet, který náleží sloučeninám $[\text{}^{63,65}\text{CuF}_3]^-$ a $[\text{}^{63,65}\text{Cu}_2]^-$. Kolem hmotnosti 145 AMU lze spatřit triplet, jenž sestává převážně z oxidů mědi – iont $[\text{}^{63,65}\text{Cu}_2\text{O}]^-$ (145 AMU) je pravděpodobně doprovázen iontem o stejné hmotnosti. Při hodnotě 170 AMU lze vidět intenzivní pík, který je s největší pravděpodobností generován konstrukčním materiálem urychlovače, neboť mu nenáleží žádná vhodná sloučenina a nachází se ve všech měřených spektrech. Porovnáním s předpokládaným zastoupením fluoridových iontů (Obrázek 14) lze vidět stejný trend v intenzitě iontů $[\text{}^{63,65}\text{CuF}]^-$ (82 a 85 AMU) a $[\text{}^{63,65}\text{CuF}_2]^-$ (101 a 103 AMU).



Obrázek 22 - Závislost proudu na hmotnosti stanovených iontů pro vzorek PbF_2 v měděné katodě. Ionty s indexem * nelze přesně určit.

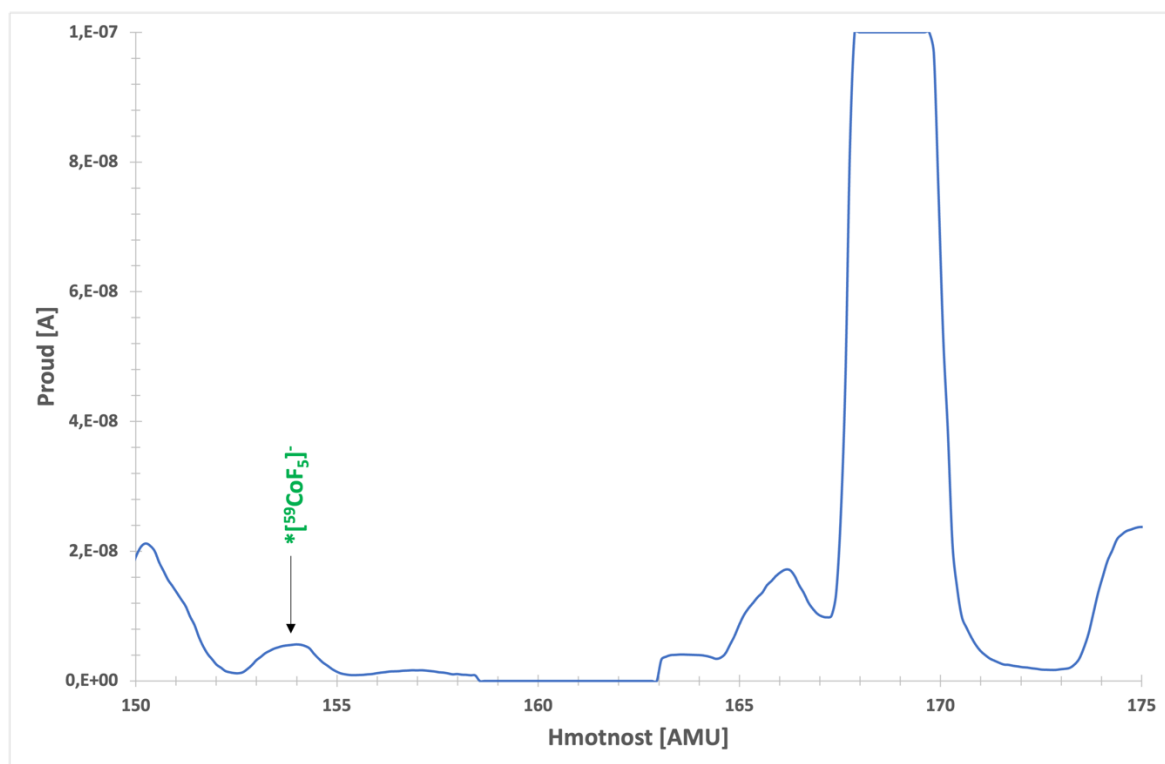
11.4.3 Hmotnostní spektrum – ^{59}Co

Z naměřeného hmotnostního spektra kobaltu ^{59}Co je zřejmé, že kobalt tvoří fluoridové sloučeniny s velice intenzivními píky a je tedy významným interferentem pro hmotnostní analýzu ^{59}Ni . Ve spektru lze spatřit intenzivní píky generované převážně $^{59}\text{Co}^-$ (59 AMU), $^{63,65}\text{CuF}^-$ (82 a 85 AMU). Dále lze ve spektru spatřit intenzivní píky generované $^{59}\text{CoF}_x^-$. Tyto fluoridové píky jsou doprovázeny píky, jež náleží sloučeninám kobaltu s fluorem a kyslíkem. V tomto spektru se nicméně nenachází ion $^{59}\text{CoF}_5^-$ (rozmezí 154 AMU). Absence tohoto iontu by mohla vést k možné identifikaci niklu pomocí iontu $^{59}\text{NiF}_5^-$. Další možná identifikace nikelnatých iontů by mohla být umožněna v případě dostatečného potlačení interference vzhledem k niklu v případě iontů $^{59}\text{CoF}_4^-$ (135 AMU) a $^{59}\text{CoF}_6^-$ (173 AMU). Porovnáním s dostupnými daty (Obrázek 14) je zřejmé, že intenzity naměřených iontů $^{59}\text{CoF}^-$ (78 AMU), $^{59}\text{CoF}_2^-$ (97 AMU) jsou daleko vyšší, což ilustruje významný vliv matrice vzorku, použitého zařízení a parametrů odprašování, jako je např. teplota Cs ve zdroji, na výtěžek a poměrné zastoupení produkovaných iontů.



Obrázek 23 - Závislost proudu na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek Co s PbF_2 v měděné katodě.

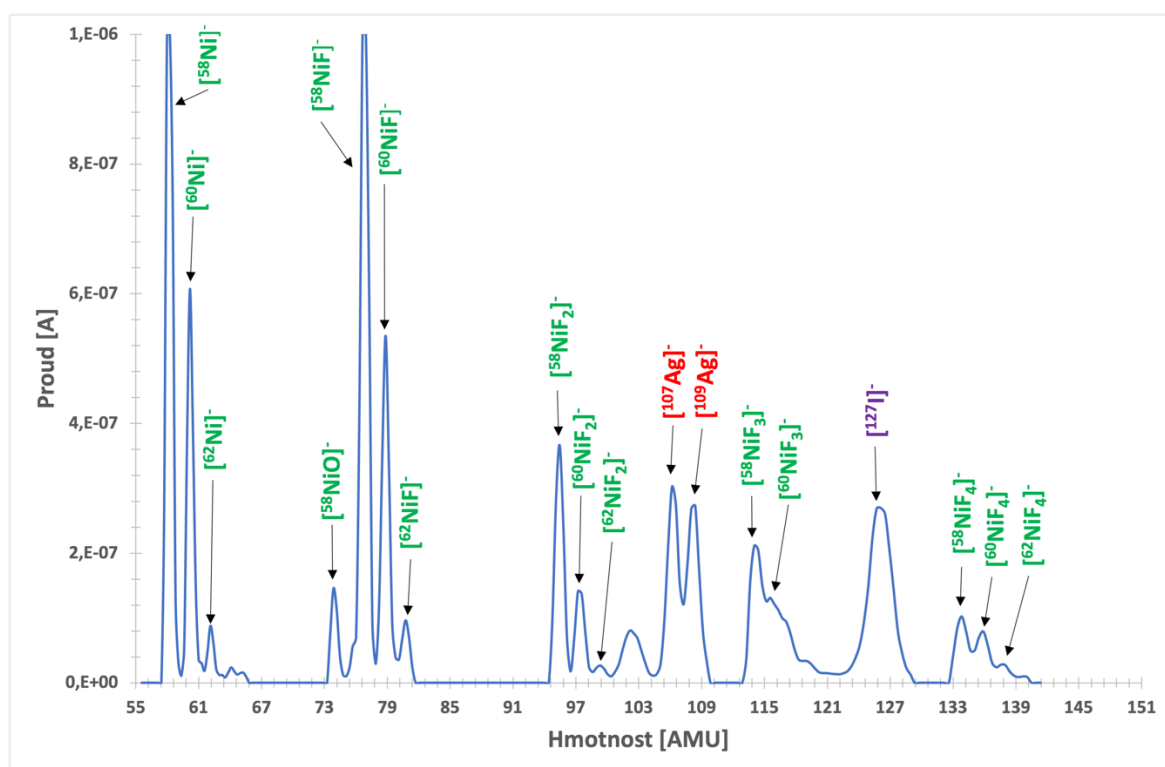
Z důvodu důležitosti absence tohoto iontu $[^{59}\text{CoF}_5]^-$ byl proveden další hmotnostní sken, jehož hmotnostní rozmezí bylo upraveno tak, aby vystihovalo rozmezí, které by dle výpočtu náleželo chybějícímu iontu $[^{59}\text{CoF}_5]^-$. Na pozici, které odpovídá tomuto iontu se nachází málo intenzivní pík, který nicméně nelze hledanému iontu s určitostí přiřadit. Vzhledem k tomu by bylo vhodné provést rovněž analýzu s využitím urychlovače a vysokoenergetické části trasy, jež by umožnila stanovení přítomnosti kobaltu v tomto iontu.



Obrázek 24 - Závislost proudu na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek Co s PbF_2 v měděné katodě. Ionty s indexem * nelze přesně určit.

11.4.5 Hmotnostní spektrum – ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{62}Ni (ve stříbrné katodě)

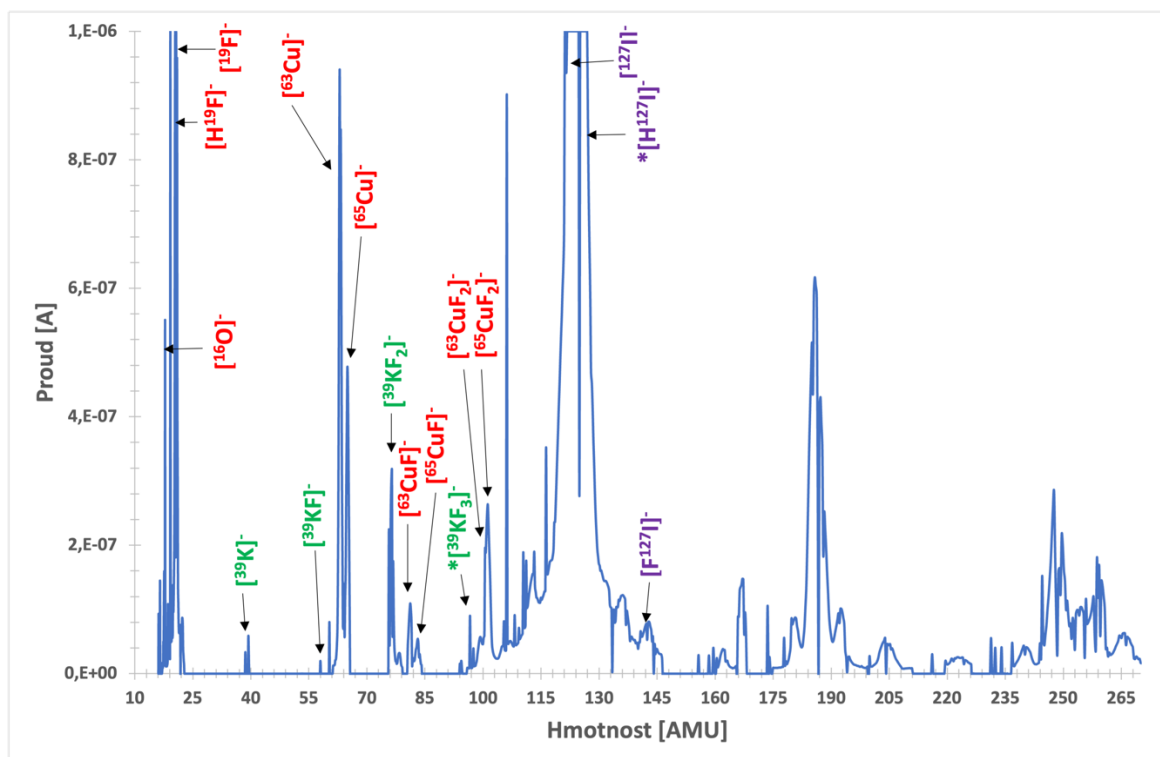
Z naměřeného spektra je zřejmé, že použití stříbrné katody je vhodnější oproti použití katody měděné. Z naměřeného spektra lze detailně vidět izotopový triplet niklu $^{58,60,62}\text{Ni}$ s příslušným počtem fluoridů. Na rozdíl od měření fluoridu nikelnatého v měděné katodě zde nikl tvoří fluoridy $^{58,60}\text{NiF}^-$ (77 a 79 AMU) až $^{58,60}\text{NiF}_4^-$ (134 a 136 AMU). V porovnání s měděnou katodou lze vidět, že proudy generované fluoridy niklu jsou vyšší a lze rozeznat větší množství iontů – to může být způsobeno mimo jiné tím, že zde není měď, která by reagovala s částí fluoridů. Ze všech iontů $[\text{NiF}_x]^-$ by potenciálně vhodným ke stanovení niklu ve vzorku s ohledem na interferenci kobaltu mohl být pravděpodobně pouze iont $^{59}\text{NiF}_5^-$, který však nebyl v tomto spektru naměřen z důvodu omezení měřicího rozsahu v daném měření. Interference od kobaltu u ostatních fluoridových iontů jsou nicméně natolik značné, že bude zapotřebí potlačit tuto interferenci předchozí chemickou separací. Naměřené spektrum a intenzity jednotlivých píků $[\text{NiF}_x]^-$ jsou v rozporu s výzkumem [CIT] uvedeným na Obrázku 14, podle kterého by měl být nejintenzivnějším píkem $[\text{NiF}_3]^-$. Důvod tohoto rozdílu bude podroben dalšímu zkoumání stejně jako detailní analýza oblasti možného výskytu $[\text{NiF}_5]^-$.



Obrázek 26 - Závislost proudu na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek NiF_2 s PbF_2 ve stříbrné katodě.

11.4.6 Hmotnostní spektrum – ^{39}K

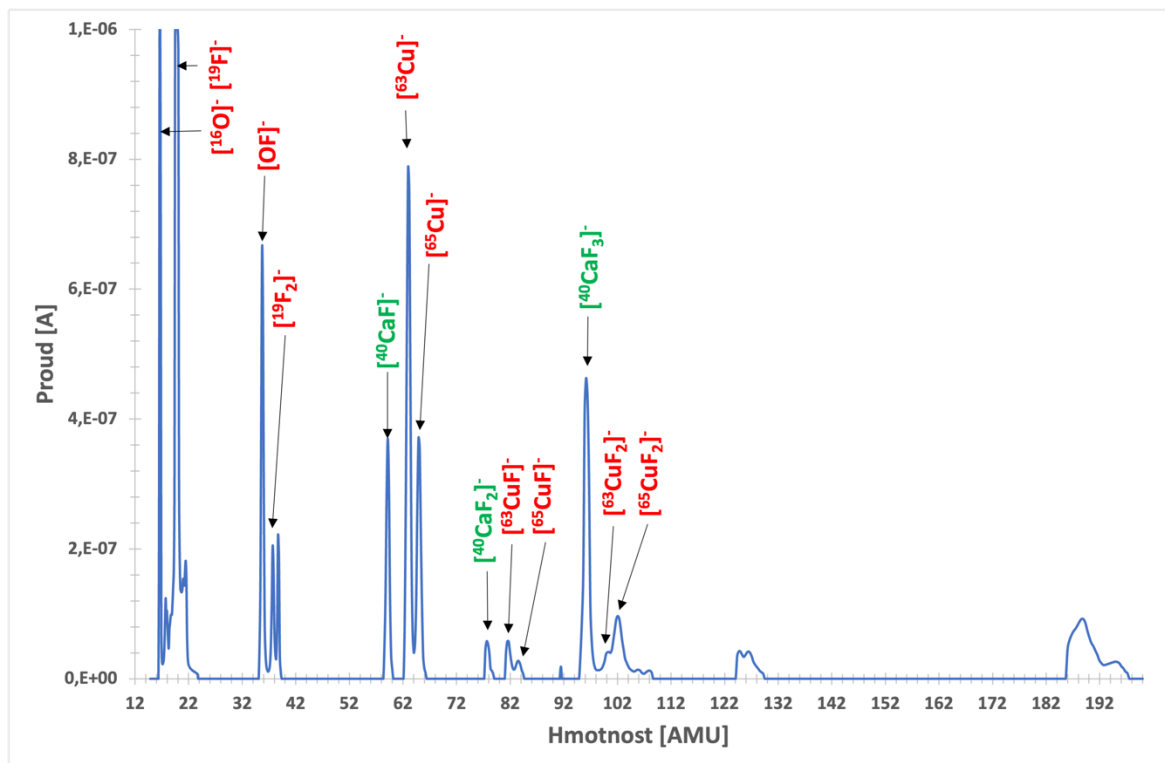
Z naměřeného spektra je zřejmé, že při měření vzorku s jodem dochází ke vzniku členitých spekter – v budoucích experimentech bude zapotřebí provést analýzu draselných iontů ve vhodnější sloučenině. Ve spektru lze nahlédnout, že draslík tvoří fluoridové ionty typu $[\text{}^{39}\text{KF}_x]^-$. Na základě výskytu zejména $[\text{}^{39}\text{KF}]^-$, $[\text{}^{39}\text{KF}_3]^-$, i když o nízkých intenzitách, lze předpokládat výskyt interference pro vápenaté izotopy v téže matici. Poměry intenzit těchto iontů odpovídají tabulkovým hodnotám (Obrázek 14).



Obrázek 27 - Závislost proudu na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek KI s PbF_2 v měděné katodě. Ionty s indexem * nelze přesně určit.

11.4.7 Hmotnostní spektrum – ^{40}Ca

Z naměřeného spektra lze vidět intenzivní píky pocházející od $^{40}\text{CaF}^-$ (59 AMU) a $^{40}\text{CaF}_3^-$ (97 AMU) (souhlasí s daty na Obrázek 14), které jsou daleko intenzivnější než ionty $^{39}\text{KF}^-$, $^{39}\text{KF}_3^-$. K detekci prostřednictvím urychlovačové hmotnostní spektrometrie by tedy bylo možné využít ionty $^{40}\text{CaF}_3^-$. V dalších měřeních bude vhodné užití jiné katody, která nebude interferovat s vápenatými ionty. Vhodnou variantou by mohlo být užití stříbrné, či zlaté katody.



Obrázek 28 - Závislost proudu na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek CaF_2 s PbF_2 v měděné katodě.

12 Závěr

V této bakalářské práci byl podán základní rešeršní přehled o obtížně měřitelných radionuklidech, jejich jaderně-fyzikálních vlastnostech, způsobu jejich separace a následné detekce radioanalytickými a hmotnostně-spektrometrickými metodami. Dále byla popsána základní metodika přípravy fluoridových sloučenin niklu a vápníku z vodných roztoků. Za účelem přípravy sloučenin potenciálně vhodných k analýze metodou AMS byla syntetizována dvojice fluoridových sloučenin. Následně byla provedena jejich strukturní analýza a stanoveny hodnoty výtěžku spolusrážení.

Na základě rentgenové práškové difrakce byla identifikována jejich struktura, která dle knihovny difraktogramů ICDD-PDF2 odpovídala kýženému fluoridu vápenatému a tetrahydrátu fluoridu nikelnatého. Jakožto nejlepší varianta výchozích sloučenin pro přípravu fluoridu nikelnatého se osvědčila kombinace reaktantu hexahdrátu dusičnanu nikelnatého s fluoridem amonným v 75% roztoku ethanolu. Vhodnou výchozí sloučeninou pro přípravu fluoridu vápenatého byl zvolen bezvodý chlorid vápenatý s fluoridem amonným ve vodném prostředí. Pomocí atomové absorpční spektrometrie byly zjištěny hmotnostní výtěžky těchto syntéz, které se zdají být vhodné pro jejich potenciální využití jakožto modelových materiálů v budoucí práci. Pro přípravu vzorků obsahující mikroskopická množství niklu a vápníku však bude zapotřebí uvedený postup přípravy těchto sloučenin modifikovat.

Pomocí nízkoenergetické části trasy systému Tandetron byla naměřena hmotnostní spektra syntetizovaných sloučenin. Z naměřených spekter je zřejmé, že jistou komplikací z hlediska popisu spekter je užití měděných katod, které společně s fluorem tvoří velké množství molekulárních iontů, které v případě tohoto typu měření hmotnostně interferují jak s fluoridy niklu, tak s fluoridy vápníku. Vhodnou alternativou i vzhledem k dosaženým proudům se jeví užití stříbrných, popřípadě zlatých katod.

V tandetronovém měření izotopů vápníku bylo zjištěno, že vápník tvoří s fluoridy ionty $[^{40}\text{CaF}]^-$ a $[^{40}\text{CaF}_3]^-$ s velice intenzivními píky. Tyto píky jsou podstatně intenzivnější než píky generované draselnými analogy $[^{39}\text{KF}]^-$ a $[^{39}\text{KF}_3]^-$. Toto zjištění bude v budoucnu aplikováno pro optimalizaci stanovení pomocí AMS. Podstatnou komplikací při možném stanovení ^{59}Ni je existence izobarického interferentu ^{59}Co , který s fluoridy tvoří intenzivní píky, jež se překrývají s píky fluoridů niklu. Z naměřených hmotnostních spekter kobaltu je nicméně zřejmé, že absence iontu $[^{59}\text{CoF}_5]^-$ by mohla v budoucích analýzách napomoci při detekci $[^{59}\text{NiF}_5]^-$ v případě, že pro Ni k tvorbě naopak dochází, byť s nižším výtěžkem.

Závěrem lze říci, že pro potenciální hmotnostní stanovení ^{41}Ca a ^{59}Ni bude vhodné užití katod ze stříbra či zlata, a v případě stanovení niklu bude navíc nezbytné provést detailní hmotnostní spektrum v rozmezí iontu $^{59}\text{NiF}_5^-$. Měření by bylo vhodné pro vybrané vzorky provést na AMS, což by zahrnovalo rovněž optimalizaci nastavení a podmínek měření. V případě pozitivních výsledků v rámci AMS analýzy bude třeba optimalizovat postup přípravy vzorků pro oba prvky tak, aby byl vhodný pro separaci mikromnožství analytu.

13 Seznam použitých zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AMS	Urychlovačová hmotnostní spektrometrie
DTM	Obtížně měřitelné radionuklidy
ETM	Jednoduše měřitelné radionuklidy
EZ	Elektronový záchyt
GS	Gama spektrometrie
HPGe	Vysoce čisté germanium
ICP	Indukčně vázané plazma
LEGS	Nízkoenergetická gama spektrometrie
LSC	Kapalinová scintilační spektrometrie
NA	Neutronová aktivace
ŠR	Štěpná reakce
TTA	Thenoyltrifluoraceton
XRPD	Rentgenová prášková difrakce

14 Literatura

- [1] E. Strub a T. Stahl, *Decommissioning of Nuclear Facilities*, 1. vyd. Hürth: Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 2012.
- [2] M. Hejl, „Analýza vytváření rezerv na budoucí vyřazování jaderných elektráren z provozu“, Diplomová práce, ČVUT, Praha, 2014.
- [3] NEA, *Financing the Decommissioning of Nuclear Facilities*. Paříž: OECD/NEA Publishing, 2016. Viděno: 13. listopad 2021. [Online]. Dostupné z: https://www.oecd-neo.org/jcms/pl_15024/financing-the-decommissioning-of-nuclear-facilities?details=true
- [4] IAEA, *Radiological characterization of shut down nuclear reactors for decommissioning purposes*, 2. vyd. Vídeň: International Atomic Energy Agency, 1998.
- [5] T.-H. Kim, J. Park, J. Lee, J. Kim, J.-Y. Kim, a S. H. Lim, „Statistical Methodologies for Scaling Factor Implementation: Part 1. Overview of Current Scaling Factor Method for Radioactive Waste Characterization“, *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol.*, roč. 18, č. 4, s. 517–536, pro. 2020, doi: 10.7733/jnfcwt.2020.18.4.517.
- [6] X. Hou, „Radiochemical analysis of radionuclides difficult to measure for waste characterization in decommissioning of nuclear facilities“, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 273, č. 1, s. 43–48, čvc. 2007, doi: 10.1007/s10967-007-0708-x.
- [7] National Nuclear Data Center (NNDC), *NuDat 3.0 [online]*. <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/> (viděno 10. únor 2022).
- [8] O. Raymond, L. C. Perera, P. J. Brothers, W. Henderson, a P. G. Plieger, „The chemistry and metallurgy of beryllium“, *Chem. New Zeland*, roč. 79, č. 3, s. 137–143, čvc. 2015.
- [9] G. R. Longhurst *et al.*, „Managing Beryllium in Nuclear Facility Applications“, *Nucl. Technol.*, roč. 176, č. 3, s. 430–441, pro. 2011, doi: 10.13182/NT11-A13318.
- [10] S. Y. F. Chu, R.B. Firestone, a L.P. Ekström, „The Lund/LBNL Nuclear Data Search“, *Decay Data Search [online]*. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/index.asp> (viděno 6. únor 2022).
- [11] J. Lehto a X. Hou, *Chemistry and analysis of radionuclides: laboratory techniques and methodology*, 1. vyd. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- [12] S. A. Binnie, T. J. Dunai, E. Voronina, T. Goral, S. Heinze, a A. Dewald, „Separation of Be and Al for AMS using single-step column chromatography“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 361, s. 397–401, říj. 2015, doi: 10.1016/j.nimb.2015.03.069.
- [13] M. Griffiths a R. Boothby, „3.09 - Radiation Effects in Nickel-Based Alloys“, in *Comprehensive Nuclear Materials*, 2. vyd., R. J. M. Konings a R. E. Stoller, Ed. Oxford: Elsevier, 2020, s. 334–371. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11705-9.
- [14] D. Féron, „Overview of nuclear materials and nuclear corrosion science and engineering“, in *Nuclear Corrosion Science and Engineering*, 1. vyd., Francie: Elsevier, 2012, s. 31–56. doi: 10.1533/9780857095343.1.31.
- [15] H.U. Fusban, H. Rühle, a I. Gans, „Procedure for determining nickel-63 in wastewater“, *Fed. Coord. Off. Drink. Water Groundw. Wastewater Sludge Waste Wastewater Nucl. Power Plants*, s. 9, 1992.
- [16] M. H. T. Taddei, J. F. Macacini, R. Vicente, J. T. Marumo, S. K. Sakata, a L. a. A. Terremoto, „Determination of ⁶³Ni and ⁵⁹Ni in spent ion-exchange resin and activated charcoal from the IEA-R1 nuclear research reactor“, *Appl. Radiat. Isot. Data Instrum. Methods Use Agric. Ind. Med.*, roč. 77, s. 50–55, čvc. 2013, doi: 10.1016/j.apradiso.2013.02.014.

- [17] P. Persson *et al.*, „Detection of ^{59}Ni at the Lund AMS facility", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 172, č. 1, s. 188–192, říj. 2000, doi: 10.1016/S0168-583X(00)00356-6.
- [18] D. Perrone, M. Monteiro, a J. Nunes, „The Chemistry of Selenium", in *Selenium: Chemistry, Analysis, Function and Effects*, 1. vyd., The Royal Society of Chemistry, 2015.
- [19] IAEA, *Official Web Site of the IAEA [online]*, 2022. <https://www.iaea.org> (viděno 9. únor 2022).
- [20] A. Leskinen *et al.*, „Intercomparison exercise on difficult to measure radionuclides in activated steel: statistical analysis of radioanalytical results and activation calculations", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 324, č. 3, s. 1303–1316, čer. 2020, doi: 10.1007/s10967-020-07181-x.
- [21] L. Chunsheng, G. Jingru, a L. Daming, „A procedure for the separation of ^{79}Se from fission products and application to the determination of the ^{79}Se half-life", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 220, č. 1, s. 69–71, čer. 1997, doi: 10.1007/BF02035350.
- [22] C. Lemaignan a A. T. Motta, „Zirconium Alloys in Nuclear Applications", in *Materials Science and Technology*, R. W. Cahn, P. Haasen, a E. J. Kramer, Ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006. doi: 10.1002/9783527603978.mst0111.
- [23] E. C. B. Felipe a A. C. Q. Ladeira, „Separation of zirconium from hafnium by ion exchange", *Sep. Sci. Technol.*, roč. 53, č. 2, s. 330–336, led. 2018, doi: 10.1080/01496395.2017.1385624.
- [24] X. Hou, „Radiochemical determination of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete", *Radiochim. Acta*, roč. 93, č. 9–10, s. 611–617, zář. 2005, doi: 10.1524/ract.2005.93.9-10.611.
- [25] Y.-J. Lee, J.-M. Lim, J.-H. Lee, S.-B. Hong, a H. Kim, „Analytical method for determination of ^{41}Ca in radioactive concrete", *Nucl. Eng. Technol.*, roč. 53, č. 4, s. 1210–1217, dub. 2021, doi: 10.1016/j.net.2020.09.020.
- [26] B. Dittrich-Hannen *et al.*, „ ^{41}Ca measurements at the Zurich AMS facility", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 113, č. 1, s. 453–456, čer. 1996, doi: 10.1016/0168-583X(95)01302-4.
- [27] T. Suzuki, S. Ootaka, J. Kuwabara, H. Kawamura, a T. Kobayashi, „Iodine-129 concentration in seawater near Fukushima before and after the accident at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant", *Biogeosciences*, roč. 10, č. 6, s. 3839–3847, čer. 2013, doi: 10.5194/bg-10-3839-2013.
- [28] R. Michel *et al.*, „Iodine-129 in soils from Northern Ukraine and the retrospective dosimetry of the iodine-131 exposure after the Chernobyl accident", *Sci. Total Environ.*, roč. 340, č. 1–3, s. 35–55, bř. 2005, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.08.006.
- [29] J. Fabryka-Martin, H. Bentley, D. Elmore, a P. L. Airey, „Natural iodine-129 as an environmental tracer", *Geochim. Cosmochim. Acta*, roč. 49, č. 2, s. 337–347, úno. 1985, doi: 10.1016/0016-7037(85)90027-4.
- [30] S. Carlsson, „Liquid Scintillation Counting", *Linköping Linköping Univ. Electron. Press*, s. 22, 1993.
- [31] A. Sandupatla, S. Arulkumaran, N. Ing, S. Nitta, J. Kennedy, a H. Amano, „Vertical GaN-on-GaN Schottky Diodes as α -Particle Radiation Sensors", *Micromachines*, roč. 11, s. 519, kvě. 2020, doi: 10.3390/mi11050519.
- [32] M. Němec, K. Čubová, M. Semelová, a P. Bártil, *Praktikum z jaderne chemie a radiochemie I*, 1. vyd. Praha: ČVUT, FJFI, 2020.
- [33] M. Amman, „Optimization of Amorphous Germanium Electrical Contacts and Surface Coatings on High Purity Germanium Radiation Detectors", *ArXiv*, s. 49, zář.

- 2018, doi: 10.13140/RG.2.2.34748.08327/1.
- [34] J. Griggs a NAREL, „High Resolution Gamma-Ray Spectrometry Analyses For Normal Operations and Radiological Incident Response“, *ORIA US EPA*, s. 131, říj. 2019.
- [35] D. A. Skoog *et al.*, *Analytická chemie*, 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2019.
- [36] W. Kutschera, „Accelerator mass spectrometry: state of the art and perspectives“, *Adv. Phys. X*, roč. 1, č. 4, s. 570–595, čvc. 2016, doi: 10.1080/23746149.2016.1224603.
- [37] „Uživatelský manuál systému MILEA“. IonPlus Engineering.
- [38] I. M. Němec, „Stanovení vybraných radionuklidů metodou urychlovačové hmotnostní analýzy“, ČVUT, FJFI, Praha, 2015.
- [39] A. Macková, „Co všechno umí urychlovač TANDETRON a jak vlastně funguje?“, s. 9, lis. 2006.
- [40] X.-L. Zhao, A. E. Litherland, J. Eliades, W. E. Kieser, a Q. Liu, „Studies of anions from sputtering I: Survey of MF_n-“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 268, č. 7, s. 807–811, dub. 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2009.10.036.