

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



## DIPLOMOVÁ PRÁCE

### **Stanovení vybraných obtížně měřitelných radionuklidů**

Autor: Bc. Filip Babčický

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

Konzultant: Ing. Tomáš Prášek

Praha, 2024

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Babčický** Jméno: **Filip** Osobní číslo: **494722**  
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**  
Zadávací katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**  
Studijní program: **Jaderná chemie**

## II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

**Stanovení vybraných obtížně měřitelných radionuklidů**

Název diplomové práce anglicky:

**Determination of selected difficult to measure radionuclides**

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování rešerše ke stanovení DTM radionuklidů, zejména Ca-41, Ni-59+63, Se-79, se zaměřením na principy používaných radiometrických a hmotnostně spektrometrických měřicích metod a jejich specifika (výhody, nevýhody, komplikace).
2. Příprava modelových vzorků k měření vybranými separačními postupy a jejich charakterizace. Stanovení vlivu složení a formy vzorku na výsledek měření.
3. Shrnutí dosažených výsledků a zhodnocení jejich dopadu na stanovení studovaných radionuklidů.

Seznam doporučené literatury:

1. J. Lehto a X. Hou, Chemistry and analysis of radionuclides: laboratory techniques and methodology, 1. vyd. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
2. X.-L. Zhao, A. E. Litherland, J. Eliades, W. E. Kieser, a Q. Liu, „Studies of anions from sputtering I: Survey of MFn-“, 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.
3. R. Middleton, A Negative Ion Cookbook, University of Pennsylvania, USA (1989), Available (2022) at [www.pelletron.com/cookbook.pdf](http://www.pelletron.com/cookbook.pdf)

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

**doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI**


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

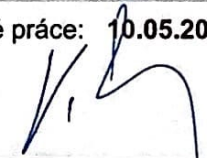
Datum zadání diplomové práce: **20.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **10.05.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **20.10.2025**

  
doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.  
podpis vedoucí(ho) práce

  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

  
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

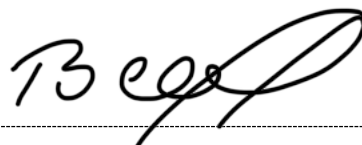
**31. 10. 2023**  
Datum převzetí zadání

  
Podpis studenta

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod odborným vedením doc. Ing. Mojmíra Němce, Ph.D. a použil jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 9.5.2024

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'B. Čep', written over a horizontal dotted line.

Podpis

## **Poděkování**

Rád bych tímto poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph.D. (FJFI, KJCH) a konzultantovi Ing. Tomáši Práškoví (FJFI, KJCH) za poskytnuté rady a cenné připomínky během vypracovávání této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Janu Bártovi, Ph.D. (FJFI, KJCH), Ing. Miriam Mindové (FJFI, KJCH), RNDr. Martinu Daňovi, Ph.D. (FJFI, KJCH) a Mgr. Kateřině Fenclové (FJFI, KJCH) za spolupráci při přípravě a měření vzorků a v neposlední řadě i Ústavu jaderné fyziky Akademie věd ČR za zprostředkování měřících kampaní a za spolupráci při měření vzorků.

*Název práce:* Stanovení vybraných obtížně měřitelných radionuklidů

*Autor:* Bc. Filip Babčický

*Obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Diplomová práce

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

*Konzultant:* Ing. Tomáš Prášek

*Abstrakt:* Tato diplomová práce je zaměřena na separační techniky vybraných obtížně měřitelných radionuklidů, jenž vznikají při provozu jaderných zařízení a jsou významné zejména z hlediska dopadu na životní prostředí, zdraví a hygienu obyvatelstva. Pro tyto izotopy jsou shrnuty jejich chemické a jaderné vlastnosti, možnosti jejich separace a pro vybrané radionuklidy i konkrétní příklady stanovení pomocí hmotnostně-spektrometrických nebo radioanalytických metod. V experimentální části diplomové práce je provedena řada chemických separačních procesů, které vedou k optimalizaci a možnému vylepšení dosavadních separačních systémů. Experimenty jsou zaměřeny na separaci niklu pomocí elektrolytického a bezproudového vylučování na katodě s následnou radioanalytickou detekcí, hmotnostní spektrometrii pomocí multifunkčního zařízení Tandetron 4130 MC cílenou na hledání možností stanovení radionuklidů  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{79}\text{Se}$  a  $^{107}\text{Pd}$  ve fluoridických nebo oxidických maticích pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie AMS.

*Klíčová slova:* DTM radionuklidy, urychlovačová hmotnostní spektrometrie, radioanalytické stanovení, separace

*Title:* Determination of selected difficult to measure radionuclides

*Author:* Bc. Filip Babčický

*Abstract:* This master degree thesis is focussed on the separation techniques of selected difficult-to-measure radionuclides that are generated during the operation of nuclear facilities and are of particular significance in terms of their impact on the environment, health, and hygiene of the population. For these isotopes, their chemical and nuclear properties, the possibilities of their separation and, for selected radionuclides, specific examples of determination by mass spectrometric or radioanalytical methods are summarised. In the experimental part of the thesis, several chemical separation processes are carried out, leading to the optimization and possible improvement of existing separation systems. The experiments are focused on nickel separation using electrolytic and currentless deposition at the cathode followed by radioanalytical detection, mass spectrometry using a Tandemron 4130 MC multifunctional device targeted to search for the determination of radionuclides  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{79}\text{Se}$ , and  $^{107}\text{Pd}$  in fluoride or oxide matrices using accelerator mass spectrometry AMS.

*Key words:* DTM radionuclides, accelerator mass spectrometry, radioanalytical determination, separation

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b>	<b>9</b>
	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b>	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>ROZDĚLENÍ RADIONUKLIDŮ Z HLEDISKA MÍRY STANOVITELNOSTI</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>VLASTNOSTI A ZPŮSOBY STANOVENÍ VYBRANÝCH OBTÍŽNĚ MĚŘITELNÝCH RADIONUKLIDŮ</b>	<b>13</b>
3.1	NIKL	13
3.1.1	Chemické vlastnosti	13
3.1.2	Jaderně-fyzikální vlastnosti	14
3.1.3	Způsoby stanovení $^{59}\text{Ni}$ a $^{63}\text{Ni}$	15
3.1.4	Elektrodepozice niklu	17
3.1.5	Bezproudivé vylučování niklu	19
3.2	VÁPŇÍK	20
3.2.1	Chemické vlastnosti	21
3.2.2	Jaderně-fyzikální vlastnosti	21
3.2.3	Způsoby stanovení izotopu $^{41}\text{Ca}$	22
3.3	SELEN	23
3.3.1	Chemické vlastnosti	24
3.3.2	Jaderně-fyzikální vlastnosti	24
3.3.3	Způsoby stanovení $^{79}\text{Se}$	25
3.4	PALLADIUM	26
3.4.1	Chemické vlastnosti	26
3.4.2	Jaderně-fyzikální vlastnosti	26
3.4.3	Způsoby stanovení $^{107}\text{Pd}$	27
<b>4</b>	<b>INSTRUMENTÁLNÍ METODY</b>	<b>28</b>
4.1	HMOTNOSTNĚ-SPEKTROMETRICKÉ METODY	29
4.1.1	Urychlovačová hmotnostní spektrometrie	30
4.2	RADIOMETRICKÉ METODY	31
4.2.1	Spektrometrie záření gama	31
4.2.2	Kapalinová scintilační spektrometrie	32
<b>5</b>	<b>TERČOVÁ MATRICE PRO AMS</b>	<b>33</b>
	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b>	<b>34</b>
<b>6</b>	<b>POUŽITÉ PŘÍSTROJE</b>	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>POUŽITÉ CHEMIKÁLIE</b>	<b>36</b>
<b>8</b>	<b>HMOTNOSTNÍ ANALÝZA – TANDETRON 4310 MC</b>	<b>37</b>
8.1	MOTIVACE	37
8.2	SPECIFIKACE A PŘÍPRAVA VZORKŮ	37
8.2.1	Příprava pozadových vzorků	39
8.2.2	Příprava vzorků Ca a K	39
8.2.3	Příprava vzorků Ni a Co	39
8.2.4	Příprava vzorků Se a Br	39
8.2.5	Příprava vzorků Pd a Ag	40
8.3	OPTIMALIZACE NASTAVENÝCH PARAMETRŮ SYSTÉMU TANDETRON 4130 MC	40
<b>9</b>	<b>HMOTNOSTNÍ ANALÝZA – AMS MILEA</b>	<b>42</b>
9.1	MOTIVACE	42
9.2	SPECIFIKA A PŘÍPRAVA VZORKŮ	42
9.3	OPTIMALIZACE MĚŘÍCÍCH PARAMETRŮ	43
<b>10</b>	<b>ELEKTRODEPOZICE NIKLU</b>	<b>45</b>
10.1	MOTIVACE	45
10.2	VOLBA A CHARAKTERIZACE ROZTOKU	46
10.2.1	Speciační diagram	46
10.3	OPTIMALIZACE DEPOZIČNÍHO PROCESU PŘI VYBRANÝCH PODMÍNKÁCH	47

10.3.1	Postup přípravy .....	48
10.3.2	Koncentrace nikelnatých kationtů .....	49
10.4	ELEKTRODEPOZICE AKTIVNÍHO VODNÉHO ROZTOKU <sup>63</sup> Ni .....	49
10.4.1	Stanovení účinnosti detekce měření planžety .....	49
<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>		<b>51</b>
<b>11</b>	<b>HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE – TANDETRON 4310 MC .....</b>	<b>52</b>
11.1	KALIBRACE HMOTNOST/PROUD .....	52
11.2	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM POZAŘOVÝCH VZORKŮ .....	52
11.3	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - CAF <sub>2</sub> + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	55
11.4	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM – K <sub>3</sub> ALF <sub>6</sub> + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	56
11.5	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - Ni + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	57
11.6	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - CO + PBF <sub>2</sub> (CU) .....	59
11.7	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - NA <sub>2</sub> SE <sub>3</sub> + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	60
11.8	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM – SE + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	62
11.9	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM – NA <sub>2</sub> SE <sub>3</sub> + EU <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AG) .....	63
11.10	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM NABRO <sub>3</sub> + PBF <sub>2</sub> (AG) .....	65
11.11	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM – NABRO <sub>3</sub> + EU <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AG) .....	66
11.12	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM – AG + CU (CU) .....	68
11.13	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - PD + CU (CU) .....	70
11.14	HMOTNOSTNÍ SPEKTRUM - PD + PBF <sub>2</sub> (CU) .....	72
<b>12</b>	<b>HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE – MILEA .....</b>	<b>74</b>
<b>13</b>	<b>ELEKTRODEPOZICE NIKLU .....</b>	<b>75</b>
13.1	EXTRAKCE A SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ NIKLU .....	75
13.2	NEAKTIVNÍ ELEKTRODEPOZICE .....	76
13.2.1	Závislost výtěžku na množství NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> .....	76
13.2.2	Závislost výtěžku na množství Ni .....	77
13.2.3	Ověření reprodukovatelnosti experimentu .....	78
13.3	AKTIVNÍ ELEKTRODEPOZICE .....	79
13.3.1	Stanovení relativního poklesu <sup>63</sup> Ni v roztoku během elektrodepozice .....	79
13.3.2	Stanovení účinnosti detekce a samoabsorpce .....	80
<b>14</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>81</b>
14.1	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE – TANDETRON 4130 MC .....	81
14.2	HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE – MILEA .....	82
14.3	ELEKTRODEPOZICE .....	82
<b>15</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK .....</b>	<b>84</b>
<b>16</b>	<b>LITERATURA .....</b>	<b>86</b>
<b>PŘÍLOHY .....</b>		<b>91</b>



# 1 Úvod

Jaderná energetika je již dlouho dobu nedílnou a neodmyslitelnou součástí našich všedních životů. K roku 2023 přispívá přibližně 10 % k celosvětové produkci energie. Vedle pozitivního přínosu s sebou současně nese i řadu negativ, majoritně ve formě produkce radioaktivního odpadu (dále RAO), do kterého se v případě otevřeného palivového cyklu běžně zahrnuje i jaderný odpad ve formě vyhořelého jaderného paliva, dále provozní RAO z jaderných zařízení a jejich aktivované a kontaminované konstrukční části v případě jejich vyřazování nebo také institucionální RAO. Mezi průvodce radioaktivního odpadu se tak řadí nemocnice, výzkumné ústavy, a hlavně jaderné elektrárny.

Konstrukční a provozní životnost jaderných elektráren je projektována obvykle na 50-60 let a podle situace a opotřebení kritických částí může být významně prodloužena. Po ukončení provozu dochází k jejímu postupnému vyřazování, přičemž se jedná o komplexní proces, který sestává z celé řady dílčích a technologicky různorodých kroků. Jedním z kroků je i charakterizace odpadů z hlediska inventáře přítomných radionuklidů, neboť odpad je zapotřebí před uložením zpracovat a charakterizovat z hlediska jeho jaderných a chemicko-fyzikálních vlastností. Inventář radionuklidů přítomných v tomto odpadu je rozsáhlý, přičemž složení je závislé mimo jiné na koncepci průvodní jaderné elektrárny, její provozní historii, doby provozu ad.

# TEORETICKÁ ČÁST

## 2 Rozdělení radionuklidů z hlediska míry stanovitelnosti

Během provozu jaderných zařízení vzniká velké množství různých druhů RAO, jehož charakterizace je nezbytným krokem v procesu jeho dalšího zpracování a také při hodnocení možností jeho uvolnění do životního prostředí či dopadů v radiační ochraně obyvatelstva. Odpady z jaderných zařízení jsou charakterizovány na základě jejich aktivity a množství přítomných radionuklidů. Mezinárodní agentura pro atomovou energii (IAEA, z angl. *International Atomic Energy Agency*) je na základě těchto parametrů rozlišuje do následujících skupin [1].

- 1) Neaktivní odpad (EW, z angl. *exempt waste*),
- 2) Krátce žijící odpad (VSLW, z angl. *very short lived waste*),
- 3) Velmi nízko aktivní odpad (VLLW, z angl. *very low level waste*),
- 4) Nízko aktivní odpad (LLW, z angl. *low level waste*),
- 5) Středně aktivní odpad (ILW, z angl. *intermediate level waste*),
- 6) Vysoko aktivní odpad (HLW, z angl. *high level waste*).

Ke vzniku těchto odpadů dochází skrze rozličné jaderné procesy, mezi něž se mimo jiné řadí neutronová aktivace a štěpná reakce. Každý vzniklý radionuklid je unikátní svými jaderně-fyzikálními vlastnostmi, zejména poločasem přeměny, energií a typem emitovaných částic. V závislosti na těchto vlastnostech lze radionuklidy obecně rozlišit do tří skupin z hlediska míry problematiky jejich stanovitelnosti [2]:

- 1) Jednoduše měřitelné radionuklidy (ETM, z angl. *easy to measure radionuclides*),
- 2) Obtížně měřitelné radionuklidy (DTM, z angl. *difficult to measure radionuclides*),
- 3) Nestanovitelné radionuklidy (ITM, z angl. *impossible to measure radionuclides*).

Prvou skupinou jsou jednoduše měřitelné radionuklidy. Stanovení a identifikace těchto radionuklidů je možná pomocí nedestruktivních radiometrických metod bez předchozí nutnosti chemicko-fyzikální separace. Do této skupiny lze zařadit například  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . Druhou skupinou radionuklidů jsou radionuklidy obtížně měřitelné. Ve většině případů se jedná o čisté a slabé  $\alpha$  či  $\beta$  emitory s dlouhým poločasem přeměny, jejichž přeměna není doprovázena žádnou či dostatečně intenzivní emisí fotonu s dobře měřitelnou energií. Ze zástupců této skupiny lze zmínit například  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{107}\text{Pd}$  a  $^{240}\text{Pu}$ . U těchto radionuklidů je ve většině případů zapotřebí provést destruktivní chemickou či fyzikální separaci od ostatních, např. ETM radionuklidů, které by při měření interferovaly a

znemožnily samotné kvalitativní a kvantitativní stanovení z důvodu vysokých energií emitovaných částic či identických hmotností. Z tohoto důvodu je pro jejich stanovení vyžadováno využití pokročilejších radioanalytických anebo hmotnostně-spektrometrických metod o nichž bude pojednáno v **kapitole 4**. Poslední skupinou radionuklidů jsou radionuklidy nestanovitelné, které lze z části sloučit se skupinou obtížně měřitelných radionuklidů. Rozlišení těchto skupin je zejména v závislosti na technologických a finančních aspektech stanovení. Možnou alternativou pro jejich kvantifikaci je možné využít řady simulačních a výpočetně-numerických metod. [2]

Pro kvantifikaci DTM radionuklidů je možné například využití dvojice přístupů. Prvním je samotná radiometrická nebo hmotnostně-spektrometrická detekce předcházená chemickou separací daného radionuklidu od matrice a interferujících radionuklidů. Druhým možným přístupem je užití tzv. škálovacího faktoru (SF, z angl. *scaling factor*, česky také korelační faktor), kde je množství zájmových DTM radionuklidů odhadováno na základě množství klíčových radionuklidů (KR, z angl. *key radionuclides*), jejichž množství je známo např. stanovením spektrometrií záření gama. [3]

## 3 Vlastnosti a způsoby stanovení vybraných obtížně měřitelných radionuklidů

### 3.1 Nikl

Nikl je chemickým prvkem s protonovým číslem 28, který se řadí do skupiny přechodných kovů. Na Zemi je 22. nejrozšířenějším prvkem a je distribuován nejhojněji v rámci zemského jádra a kůry. V zemské kůře se nachází nejčastěji ve formě oxidů (laterit), sulfidů (pentlandit, millerit), arsenidů (nikolit, maucherit) a různých dalších minerálů a solí. Ve významném množství se nachází v hornině pentlandit  $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ , v níž je jeho zastoupení přibližně 34 hm. %. [4] Nikl se v menších množstvích vyskytuje rovněž v meteoritech a oceánech. Z užitkového hlediska je nikl průmyslově důležitým kovem, který slouží jako legovací přísada do ocelových slitin, je součástí nikelnato-kademnatých baterií, či je využíván pro jeho katalytické účinky. Do slitin je přidáván zejména z důvodu zvýšení odolnosti vůči korozi, křehnutí a vysoké teplotě. Na druhou stranu, negativním aspektem je jeho toxicita pro lidský organismus, konkrétně vliv na dýchací soustavu a pokožku, kdy v krajních případech může působit až rakovinotvorně. Míra toxicity je mimo jiné závislá na dané speciaci a míře rozpustnosti dané sloučeniny. Příkladem jedné z nejvíce toxické, avšak komerčně užívané sloučeniny, je tetrakarbonyl niklu. Z toho důvodu jeho nadměrné využívání vede ke kontaminaci životního prostředí, neboť v závislosti na jeho chemických vlastnostech se jednoduše distribuuje v rámci biosféry. [5]

Jak již bylo nastíněno, nikl je součástí široké skupiny korozivzdorných slitin a ocelí. Tyto materiály jsou díky svým vlastnostem hojně využívány, a to i v konstrukcích jaderných elektráren, v nichž je této oceli využíváno zejména v konstrukcích parogenerátorů a kontejnmentu obklopující jaderný reaktor. V průběhu provozu dochází k řadě jaderných procesů, z nichž je z hlediska niklu nejvýznamnějším aktivační proces skrze neutronovou aktivaci stabilních izotopů. Tímto reakčním kanálem dochází ke vzniku řady radioizotopů, které jsou z hlediska budoucího vyřazování jaderných zařízení z provozu a dopadu tohoto procesu na životní prostředí a zdraví obyvatelstva nežádoucí. [6]

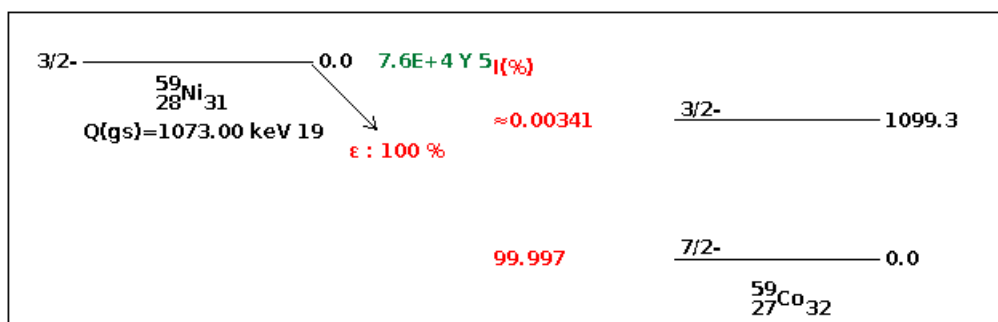
#### 3.1.1 Chemické vlastnosti

Z chemického hlediska nikl nabývá oxidačních čísel v rozmezí +I až +IV, přičemž nejčastěji se vyskytuje v oxidačním stavu +II. V elementární formě se jedná o leskle stříbrný kov s teplotou tání 1455 °C, jenž spadá do skupiny feromagnetik. Nikl tvoří velké množství chemických sloučenin, a to zejména oxidy, hydroxidy, halogenidy, sulfidy a soli. Ze

zmíněných typů sloučenin je významným zástupcem sloučenin NiO, jenž je využíván jako prekurzor pro přípravu niklových katalyzátorů. Mezi neméně důležité sloučeniny niklu lze zařadit  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , které jsou běžně využívány jakožto výchozí sloučeniny pro získání čistého niklu pomocí elektrolytického rozkladu (čistota až 99,9 %). [7] Nikl v elementárním kovovém stavu je značně odolný proti korozi, vodě, a v některých případech i korozi v prostředí kyselin a bází. V prostředích kyselin a bází je jeho míra koroze závislá na množství dané sloučeniny, její teplotě a oxidační schopnosti – při působení většiny málo oxidujících látek o laboratorní teplotě a nízkých koncentracích nedochází u niklu k výraznějšímu urychlení korozního procesu. [4]

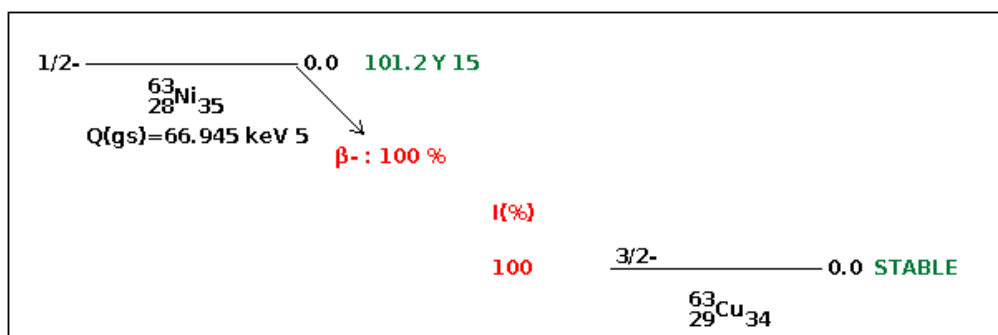
### 3.1.2 Jaderně-fyzikální vlastnosti

Z jaderně-fyzikálního hlediska se jedná o prvek, jež sestává z pěti stabilních izotopů s příslušným izotopovým zastoupením:  $^{58}\text{Ni}$  [68,1 %],  $^{60}\text{Ni}$  [26,2 %],  $^{61}\text{Ni}$  [1,1 %],  $^{62}\text{Ni}$  [3,6 %] a  $^{64}\text{Ni}$  [0,9 %]. [8] Mezi důležité představitelé DTM radionuklidů niklu jsou řazeny  $^{59}\text{Ni}$  a  $^{63}\text{Ni}$ . V případě  $^{59}\text{Ni}$  se jedná o radionuklid přeměňující se elektronovým záchytem na dceřiný  $^{59}\text{Co}$  s poločasem přeměny  $7,6 \cdot 10^4$  let [Obrázek 1]. Energie majoritních emitovaných záření X činí 6,93 keV o intenzitě 19,6 % ( $K_{\alpha 1}$ ) a 6,915 keV o intenzitě 9,9 % ( $K_{\alpha 2}$ ). [8] V jaderných elektrárnách dochází ke vzniku tohoto izotopu majoritně skrze reakční kanál  $^{58}\text{Ni}(n,g)^{59}\text{Ni}$ , nicméně minoritně může docházet i k reakcím  $^{60}\text{Ni}(n,2n)^{59}\text{Ni}$  nebo  $^{60}\text{Ni}(g,n)^{59}\text{Ni}$ , u kterých je díky existenci prahové energie pravděpodobnost reakce nižší. [9]



Obrázek 1 - Přeměnové schéma radionuklidu  $^{59}\text{Ni}$  s příslušnými jaderně-fyzikálními parametry. Převzato a upraveno. [8]

Naproti tomu  $^{63}\text{Ni}$  se přeměňuje emisí  $\beta^-$  částic o střední energii 17,425 keV na dceřiný nuklid  $^{63}\text{Cu}$  s poločasem přeměny 101,2 let [Obrázek 2]. Tento izotop vzniká v jaderných elektrárnách převážně skrze reakční kanál  $^{62}\text{Ni}(n,g)^{63}\text{Ni}$ , nicméně tak jako u izotopu  $^{59}\text{Ni}$  existují i jiné kanály [ $^{64}\text{Ni}(g,n)^{63}\text{Ni}$ ;  $^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$ ], které implikují vznik tohoto izotopu, byť s nižším výtěžkem v závislosti na existenci prahové energie. [8]



**Obrázek 2** - Přeměnové schéma radionuklidu  $^{63}\text{Ni}$  s příslušnými jaderně-fyzikálními parametry. Převzato a upraveno. [8]

### 3.1.3 Způsoby stanovení $^{59}\text{Ni}$ a $^{63}\text{Ni}$

Jak bylo nastíněno v kapitole 3.1.2, oba izotopy  $^{59}\text{Ni}$  a  $^{63}\text{Ni}$  mají vysoký poločas přeměny a zároveň z hlediska detekce nevhodné jaderně-fyzikální vlastnosti, tj. neemitují žádné, nebo velice málo intenzivní záření gama. První možností, jak tyto radionuklidy stanovit, je využít metody závislé na způsobu jejich přeměny, tj. metody radiometrické – LSC (z angl. *liquid scintillation counting*; kapalinová scintilační spektrometrie) pro  $^{63}\text{Ni}$  a LEGS (z angl. *low energy gamma spectrometry*; nízkenergetická spektrometrie gama) pro  $^{59}\text{Ni}$ . Druhou možností jsou hmotnostně-spektrometrické metody využívající počítání jader radionuklidu, u kterých je zapotřebí eliminace takových radionuklidů, jenž by hmotnostně interferovaly se sledovaným radionuklidem, tj. mají totožné nukleonové číslo – například  $^{59}\text{Co}$  pro  $^{59}\text{Ni}$  a  $^{63}\text{Cu}$  pro  $^{63}\text{Ni}$ . Z hlediska kvantitativní analýzy je tedy nezbytné provést chemickou separaci niklu od ostatních izotopů, které by interferovaly s měřením zájmových izotopů buď radiometricky ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , obecně zářiče beta a gama), nebo izobaricky ( $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ). Významnou selektivní reakcí pro nikl je jeho komplexace s dimethylglyoximem (dále DMG) za vzniku růžové až červeno-hnědé sraženiny. [9]

#### 3.1.3.1 Radioanalytické stanovení $^{59}\text{Ni}$ a $^{63}\text{Ni}$ z použitých měničů iontů využívaných v jaderné elektrárně

Níže uvedené radioanalytické stanovení z citované práce [9] je založeno na předchozí separaci niklu z měničů iontů pomocí DMG za přítomnosti niklového nosiče. V průběhu chemické separace dochází v závislosti na změnách pH a přítomnosti určitých chemických sloučenin ke komplexaci a snížení koncentrace široké škály kovů, které interferují se sledovaným niklem. Po chemické separaci jsou vzorky upraveny do vhodných forem a změřeny pomocí LSC a LEGS. Chemický výtěžek separace niklu je ověřen pomocí metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES, z angl. *Inductively coupled plasma – optical emission spectrometry*).

Prvním krokem je rozpuštění vzorku měniče iontů v teflonové baňce ve směsi  $\text{HNO}_3$ , 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a  $\text{HClO}_4$  při teplotě 300 °C. Vzorky jsou následně vysušeny a znovu postupně rozpouštěny kombinacemi již zmíněných chemických látek. Po posledním vysušení je odparek rozpuštěn v přesně známém objemu 8M  $\text{HNO}_3$  a doplněn do 100 ml destilovanou vodou. Z tohoto roztoku je následně vzata vodná fáze pro další analýzu. Následným krokem je převedení vodné fáze do centrifugační baňky, kam jsou přidány 2 ml niklového nosiče o hmotnostní koncentraci  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Přídavkem  $\text{NH}_4\text{OH}$  je pH roztoku upraveno na hodnotu 9, při kterém dochází k vysrážení  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , přičemž nikl setrvává v roztoku. Tento krok je velice důležitý, neboť dochází k odseparování mj.  $^{55}\text{Fe}$ , který je tvrdým beta zářičem. Vodná fáze obsahující nikl je následně vzata, odpařena, rozpuštěna v 9M  $\text{HCl}$  a vložena do aniontové iontovýměnné kolonky (v  $\text{Cl}^-$  cyklu), kde v závislosti na nastavených podmínkách dochází k zachycení kobaltu a železa a dalších minoritních kovů, přičemž nikl setrvává v roztoku. Kolona je následně promyta 20 ml 9M  $\text{HCl}$  a výsledný roztok s eluovaným niklem je následně vysušen a odparek rozpuštěn ve 2 ml 1M  $\text{HCl}$ .

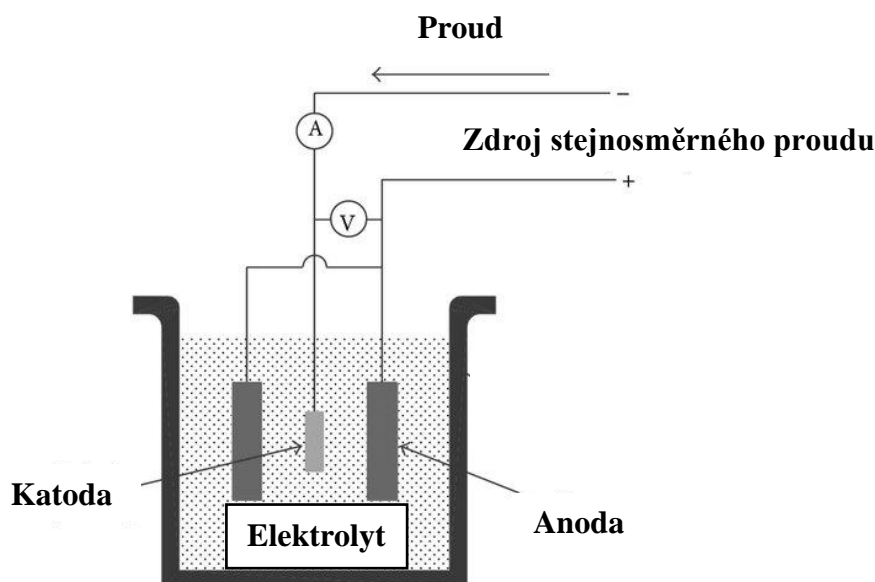
V další části tohoto procesu je připravena kolonka s extrakčně chromatografickým materiálem Ni-resin<sup>TM</sup> (čínidlo je DMG), která je naplněna 20 ml 0,2M citronanu amonného o pH rovném 8. Ke vzorku získaného v předchozí části jsou přidány 2 ml 1M citronanu amonného za účelem komplexace ostatních kovů v roztoku. Tyto kovy by teoreticky mohly po zvýšení pH v další části tvořit hydroxidy, které by se jednoduše sorbovaly na povrch materiálů v koloně a snižovaly citlivost činidla vůči niklu. V dalším separačním kroku je upraveno pH na 8 až 9 pomocí  $\text{NH}_4\text{OH}$  a roztok je nadávkován do předpřipravené Ni-resin<sup>TM</sup> kolonky. Po ustanovení extrakční rovnováhy je kolonka promyta 20 ml 0,2M citronanu sodného za účelem odstranění zbylých kovů. Adsorbovaný nikl je následně eluován pomocí 10 ml 3M  $\text{HNO}_3$  a eluát je doplněn na 50 ml pomocí destilované vody. Hodnota pH roztoku je upravena přídavkem  $\text{NH}_4\text{OH}$ . K roztoku je následně přidáno 5 ml 1% DMG v ethanolu za vzniku červeno-hnědě sraženiny představující komplex  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ . Po vysrážení je sraženina opatrně odfiltrována a třikrát promyta ethanolem. Konečně je sraženina na filtračním papírku vysušena při 30 °C a v této formě a takto definované geometrii měřena GS, vyhodnocován je pík  $^{59}\text{Ni}$  o energii 6,9 keV. Po změření hmotnostní aktivity  $^{59}\text{Ni}$  je sraženina rozpuštěna v 10 ml 3M  $\text{HNO}_3$ . Roztok je vysušen při 80 °C a odparek rozpuštěn ve 2 ml destilované vody. Z tohoto roztoku je odebrán 0,1 ml za účelem zjištění výtěžku separace pomocí ICP-OES. Zbylý roztok je promíchán s 15 ml scintilačního koktejlu, konkrétně Ultima-Gold AB<sup>TM</sup>, a změřena aktivita  $^{63}\text{Ni}$  pomocí LSC.



### 3.1.4 Elektrodepozice niklu

Elektrodepozice je elektrochemický proces, který slouží mimo jiné pro přípravu povrchově modifikovaných materiálů. Tento proces nalézá široké uplatnění v průmyslu zejména v přípravě odolných a dekorativních materiálů. V případě elektrodepozice niklu disponují připravované materiály oproti běžným lepší odolností a korozivzdorností. První niklovací lázeň byla navržena již v roce 1926 panem Oliverem P. Wattsenem a sestávala se z vodného roztoku obsahující  $300 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $90 \text{ g.dm}^{-3} \text{ NiCl}_2$  a  $45 \text{ g.dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ . [10] Elektrodepozice niklu je současně využívána mimo jiné i pro přípravu terčů k přípravě medicínálního radionuklidu  $^{64}\text{Cu}$  pomocí cyklotronové reakce ( $p, n$ ) na předem deponované vrstvě niklu obohaceného o izotop  $^{64}\text{Ni}$ . [11]

Obecné elektrolytické zařízení sestává z katody a anody, ponořené buďto ve vodném roztoku nebo tavenině, a zdroje elektrického proudu [Obrázek 3].



Obrázek 3 - Schéma zapojení elektrodepozicičního zařízení. Převzato a upraveno [12]

Vložení většího napětí dochází k iniciaci redoxního procesu, který je zprostředkován migrací kationtů a aniontů k elektrodám o opačném náboji. Na katodě dochází k redukci kationtů  $\text{Me}^{n+}$  dle rovnice [3.1]:



a v případě anody k oxidaci.

V závislosti na užitém typu anody jsou rozlišeny procesy s rozpustnou [3.2] a nerozpustnou [3.3] anodou.



V nejjednodušším přiblížení lze proces kvantifikovat pomocí Faradayova a Ohmova zákona:

$$m = \frac{M_m}{F \cdot \nu} \cdot I \cdot t; I = \frac{U}{R} \quad [3.4]$$

kde  $m$  je množství vyloučené látky [g],  $M_m$  její molární hmotnost,  $F$  Faradayova konstanta [96485 C.mol<sup>-1</sup>],  $\nu$  počet elementárních nábojů potřebných pro vyloučení jednoho molu látky,  $I$  proud [A],  $t$  doba procesu [s],  $U$  vložené napětí [V] a  $R$  odpor [ohm].

Při uvážení průchodu proudu skrze elektrolyt se Ohmův zákon rozšiřuje o polarizační vlivy a procházející proud je úměrný rozdílu elektrodových potenciálů  $E_A$ ,  $E_K$  a polarizačního napětí ( $\eta_A - \eta_k$ ):

$$U = E_A - E_K - \eta_A - \eta_k \quad [3.5]$$

Vztah [3.5] lze poté přepsat do tvaru:

$$U = j \cdot l_{ka} \cdot \frac{1}{k} \quad [3.6]$$

kde  $j$  představuje proudovou hustotu [A.m<sup>-2</sup>],  $l_{ka}$  vzdálenost elektrod [m] a  $k$  měrnou vodivost elektrolytu [S.m<sup>-1</sup>]. Pro kvalitativní a kvantitativní pokovení je zapotřebí dosáhnout požadované proudové hustoty, která je charakteristická pro každý systém. O kvalitě a kvantitě deponované vrstvy dále rozhoduje celá řada dalších parametrů, mj. koncentrace dalších iontů, teplota ad. [11], [13]

#### 3.1.4.1 Mechanismus elektrodepozice niklu

*Bližší popis mechanismu elektrodepozice niklu lze nalézt ve výzkumném úkolu [14].*

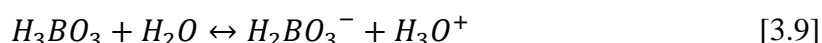
Mechanismus elektrodepozice niklu je založen na redukci nikelnatých kationtů z vodného roztoku pomocí vloženého vnějšího napětí:



Míra rychlosti tohoto procesu závisí na množství přítomných nikelnatých kationtů, což je dáno množstvím výchozí sloučeniny a její schopností disociace. Běžně užívanými výchozími sloučeninami jsou např.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Množství kationtů je rovněž závislé na hodnotě pH, neboť při hodnotě 6,5 a více dochází ke vzniku pevného a málo rozpustného  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , jehož přítomnost snižuje účinnost celého procesu. Z toho důvodu je vycházeno z mírně kyselých roztoků, přibližně při hodnotě pH 4 až 5. V případě kyselějších hodnot pH, tj. hodnotám 3 a níže, dochází k potlačení redukce nikelnatých kationtů preferovanou redukcí protonů na plynný vodík dle reakce [3.8]:



Z tohoto důvodu je v roztoku přítomen pufr ve formě  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , který udržuje pH na přibližně konstantní hodnotě a zároveň zvyšuje proudovou hustotu. Princip pufrace  $\text{H}_3\text{BO}_3$  nebyl dosud z důvodu jeho komplexnosti popsán. Nicméně se předpokládá, že v roztoku přechází zejména mezi následujícími formami:



Paralelně k těmto výchozím složkám lze do roztoku přidat přídatné látky, aditiva, které mohou vylepšit vzhled a kvalitu niklované vrstvy. [10], [15]

### 3.1.5 Bezproudové vylučování niklu

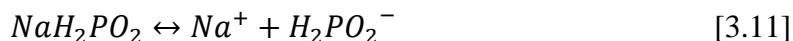
Bezproudovým vylučováním niklu se rozumí kontrolovaná redukce nikelnatých kationtů z roztoku nebo taveniny pomocí vhodného redukčního činidla. Proces tedy není tak jako v případě elektrodepozice závislý na vnějším napěťovém zdroji, ale na množství redukčního činidla v roztoku a mechanismu jeho redukce. Pro chemickou redukci niklu a dalších kovů je známo velké množství redukčních činidel, z nichž jsou nejvýznamnější mimo jiné  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ,  $\text{NaBH}_4$  a  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Výběr vhodného činidla je založen na vlastnostech lázně a hlavně na hodnotě pH, při které různá činidla odlišně disociují. Výhodami oproti elektrodepozici je absence napěťového zdroje a vyšší kvalita niklové vrstvy z hlediska její korozivzdornosti a tvrdosti. Lepší vlastnosti niklové vrstvy z bezproudového vylučování jsou založeny na homogennější struktuře deponované vrstvy z důvodu její nezávislosti na časově proměnné hodnotě proudové hustoty. [16] Proces je analogicky k elektrodepozici mimo jiné závislý na koncentraci nikelnatých kationtů, hodnotě pH roztoku, množství příslušných složek včetně samotného redukčního činidla, teplotě ad. [17], [18]

### 3.1.5.1 Mechanismus bezproudového vylučování

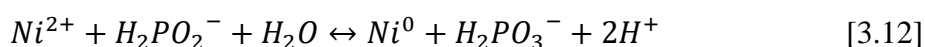
V roztoku obsahujícím sloučeninu s niklem dochází k její disociaci dle následující rovnice:



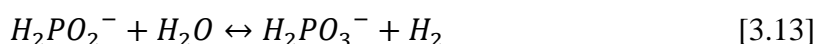
Míra disociace, tedy hodnota disociační konstanty, udává rychlost a průběh reakce. V případě redukce pomocí  $NaH_2PO_2$  dochází v roztoku k disociaci:



Přítomný iont  $H_2PO_2^-$  posléze redukuje nikl dle následující rovnice:



Vedlejší reakcí dochází rovněž k oxidaci  $H_2PO_2^-$ :



Mimo tyto reakce dochází v systému k dalším nechtěným reakcím, které vedou ke vzniku celé řady dalších specií a snižují účinnost autokatalytického procesu. [18]

## 3.2 Vápník

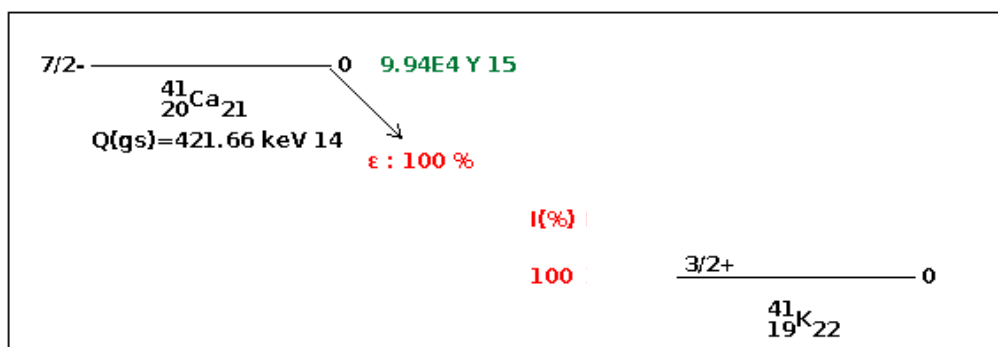
Vápník je prvek s protonovým číslem 20, který se řadí do skupiny kovů alkalických zemin. Jedná se o 5. nejhojněji se vyskytující prvek na Zemi, který se z velké části nachází v zemské kůře ve formě silikátových minerálů, kde je mimo jiné doprovázen sodíkem, hliníkem a hořčíkem. [19] V přítomnosti vody dochází k jeho snadnému vymývání a následnému srážení s anionty, s nimiž tvoří převážně málo rozpustné či nerozpustné minerály - např. uhličitany (kalcit, dolomit), fosforečnany (apatity) a fluoridy (fluorit). Sloučeniny vápníku jsou využívány v mnoha odvětvích, z nichž lze zmínit průmysl chemický a stavební. V chemickém průmyslu je využíván například v elementární formě jako redukční činidlo, jímž lze analogicky jako s hořčíkem redukovat celou řadu kovů, mj. zirkonium, uran a thorium. Při výrobě ocelí se využívá jeho vysoká afinita vůči kyslíku a dusíku, která snižuje přítomnost těchto prvků ve výsledném materiálu a významně zlepšuje jeho chemické a fyzikální vlastnosti. [20] Z biologického hlediska se jedná o esenciální prvek, který je v organismu zodpovědný za řadu biochemických procesů. Z velké části je ve formě apatitu zastoupen v kostech a zubech. [21]

### 3.2.1 Chemické vlastnosti

Vápník se ve sloučeninách nachází díky postavení v periodické tabulce prvků výlučně v oxidačním stupni +II. V elementární formě se jedná o stříbrně lesklý kov s bodem tání přibližně 842 °C. [19] V elementární formě lze připravit elektrolýzou taveniny  $\text{CaCl}_2$ , přičemž v tomto stavu je nestálý a dochází k jeho hoření se vzdušným kyslíkem za vzniku  $\text{CaO}$ . Vápník ochotně reaguje s vodou za vzniku  $\text{Ca(OH)}_2$  za současného uvolňování vodíku. Z hlediska chemických sloučenin tvoří mimo jiné hlavně oxidy, halogenidy (zejména fluoridy a chloridy), hydroxidy, nitridy a rozličné soli (sírany, uhličitany a fosforečnany). Na rozdíl od svých lehčích skupinových analogů, beryllia a hořčíku, tvoří relativně stabilní hydrid,  $\text{CaH}_2$ . [19] Až na pár výjimek, kterými jsou mimo jiné zmíněné minerály, lze říci, že většina vápenatých sloučenin je více či méně rozpustná ve vodě. Míra rozpustnosti vápenatých solí je vedle teploty dána rovněž hodnotou pH, kdy se vzrůstající hodnotou dochází ke snížení rozpustnosti většiny sloučenin. [22]

### 3.2.2 Jaderně-fyzikální vlastnosti

Z hlediska jaderně-fyzikálních vlastností je vápník prvkem sestávajícím se z pěti stabilních izotopů s příslušným izotopickým zastoupením:  $^{40}\text{Ca}$  [97 %],  $^{42}\text{Ca}$  [0,6 %],  $^{43}\text{Ca}$  [0,1 %],  $^{44}\text{Ca}$  [2 %],  $^{48}\text{Ca}$  [0,2 %]. Do skupiny obtížně měřitelných radionuklidů spadá izotop  $^{41}\text{Ca}$ , jenž vzniká neutronovou aktivací stabilního a relativně nejvíce zastoupeného izotopu  $^{40}\text{Ca}$ , přičemž poměr izotopu  $^{41}\text{Ca}$  vůči  $^{40}\text{Ca}$  na Zemi se řádově odhaduje na přibližně  $10^{-15}$ . Izotop  $^{41}\text{Ca}$  se poté přeměňuje elektronovým záchytem na stabilní  $^{41}\text{K}$  s poločasem přeměny  $9,94 \cdot 10^4$  let za emise nízkoenergetických fotonů v energetickém rozmezí 0,3 až 3,6 keV [Obrázek 4]. [23] Z praktického hlediska lze tento izotop využít jakožto biologického stopovače, neboť se může účastnit metabolických procesů v kostech. Paralelně ho lze využít v radiochronometrii, kde díky jeho poločasu přeměny doplňuje běžně užívané izotopy  $^{14}\text{C}$  a  $^{35}\text{Cl}$ . [24]



Obrázek 4 - Přeměnové schéma radionuklidu  $^{41}\text{Ca}$  s příslušnými jaderně-fyzikálními parametry. Převzato a upraveno. [8]

### 3.2.3 Způsoby stanovení izotopu $^{41}\text{Ca}$

Jak již bylo nastíněno v kapitole 3.2.2, izotop  $^{41}\text{Ca}$  je radionuklid s velice dlouhým poločasem přeměny, jenž se přeměňuje emisí fotonů o nízkých energiích. Z tohoto důvodu je jeho radioanalytické stanovení velice obtížné, a v některých případech až neproveditelné. Udává se, že pomocí LEGS lze měřit fotony izotopu  $^{41}\text{Ca}$  o energii 3,3 keV s velice nízkou účinností nabývající hodnoty přibližně 0,08 %, přičemž pravděpodobnost přeměny činí pouhých 11,4 %. Paralelně k této komplikaci je zapotřebí zajistit, aby vrstva vzorku k měření byla tenká a nedocházelo k samoabsorpci. I přes tyto značné komplikace je radiometrické stanovení rozšířenější než užití pokročilejších hmotnostně spektrometrických metod, neboť je cenově dostupnější a jednodušší. Z radiometrických metod se nejhojněji využívá LSC, u které lze díky  $4\pi$  geometrii detekce samoabsorpci významně potlačit. Nevýhodou LSC je, že je zapotřebí ze vzorku získat velmi čistý preparát  $^{41}\text{Ca}$ , neboť jakékoli další radionuklidy s emisí záření při měření interferují. Mezi problematické radionuklidy se také řadí izotop  $^{45}\text{Ca}$ , jenž je čistým  $\beta^-$  emitorem s poločasem přeměny 162,6 dnů s maximální energií emitovaných částic 256,8 keV. Tento izotop spolu s  $^{41}\text{Ca}$  vzniká během provozu jaderných elektráren neutronovým záchytem na jejich stabilních izotopech, tj.  $^{40}\text{Ca}$  a  $^{44}\text{Ca}$ . Nicméně, díky jeho relativně nízkému poločasu přeměny lze jeho přítomnost po pár letech v RAO zanedbat. V čerstvých vzorcích však plně radiometricky interferuje s  $^{41}\text{Ca}$  a chemickými cestami jej nelze oddělit. Pro separaci vápníku od ostatních interferujících prvků (např.  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$  ad.) lze z hlediska čistě chemických a cenově dostupných separačních metod využít separaci na základě sražení ve formě hydroxidů společně s ostatními prvky alkalických zemin a následně jeho odseparování ve formě chromanů (separační výtěžek přibližně 75 %), anebo využít účinnějších, avšak časově náročnějších technik na bázi iontové a extrakční chromatografie (separační výtěžek až 100 %). [24]

Z hlediska pokročilejších separačních technik se nabízí metoda rezonančně ionizační hmotnostní spektrometrie (RIMS, z angl. *resonance ionization mass spectrometry*), pomocí níž lze selektivně ionizovat daný izotop od ostatních na základě jejich rozdílných fyzikálně-chemických vlastností, které jsou dány izotopovým jevem. Nicméně, je uváděno, že tuto metodu lze využít pro relativně vyšší izotopové poměry  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  v rozmezí  $10^{-11}$  až  $10^{-9}$ . Aktuálně nejvíce užívaným a citlivým analytickým nástrojem skupiny hmotnostně-spektrometrických metod je AMS, která na principiálním základě metody může oddělit  $^{41}\text{Ca}$  od izobaricky interferujícího  $^{41}\text{K}$  pomocí tvorby vhodných iontových forem –  $[\text{}^{41}\text{CaH}_3]^+$  nebo  $[\text{}^{41}\text{CaF}_3]^+$ . V případě metody AMS se udává, že ji lze využít pro izotopové poměry  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  v řádech až  $10^{-16}$ , což odpovídá měrné aktivitě přibližně  $10^{-8} \text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Ca}$ . [24], [25]

### 3.2.3.1 Stanovení izotopu $^{41}\text{Ca}$ v betonovém vzorku pomocí AMS

V níže uvedeném textu, lze nahlédnout jednu z možných příprav vzorku  $\text{CaF}_2$  pro měření AMS, jenž vychází z citované práce [24]. Paralelně k této přípravě lze v práci nalézt rovněž postup pro měření pomocí LSC a porovnání těchto metod.

Do vodného roztoku obsahující  $^{41}\text{Ca}$  je přidán vápenatý nosič a vzorek je odpařen do sucha. Následně dochází k rozpuštění odparku v  $\text{HCl}$  (7M) a poté v přidavku 25%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Tím dojde k vysrážení hydroxidů železa, hliníku ad., které zároveň mohou spolusrážet a zachytávat další problematické kovy. Roztok je po vysrážení hydroxidů zahřát na teplotu  $125\text{ }^\circ\text{C}$  a přidavkem  $(\text{NH}_4)_2(\text{COO})_2$  je vápník srážen ve formě  $\text{Ca}(\text{COO})_2$ . Vzniklá sraženina je promyta horkou destilovanou vodou pro odstranění zbylého amoniaku a rozpuštěna v přibližně 22%  $\text{HNO}_3$  a 48%  $\text{HF}$  za vzniku  $\text{CaF}_2$ . Autoři uvádí, že výtěžek srážení činí přibližně 84 %. V konečném kroku je vzniklá sraženina smíšená s práškovým stříbrem a vložena do měděné katody. Vzorek je následně analyzován pomocí AMS, kdy v nízkoenergetické části dochází k extrakci iontových forem  $^{40}\text{CaF}_3^-$  a  $^{41}\text{CaF}_3^-$  a současně potlačení izobarických iontů  $^{41}\text{K}$ , které molekulární ionty s třemi atomy fluoru tvoří méně ochotně. Molekulární ionty jsou následně v terminálové části urychlovače zničeny za vzniku iontů  $\text{Ca}^{n+}$ . V případě této práce byl vybrán kation  $\text{Ca}^{4+}$  při energii 26 MeV a terminálovém napětí 5,8 MV. Ve výstupu tohoto experimentu se uvádí, že pomocí této metody bylo dosaženo změření izotopových poměrů  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  až  $10^{-14}$  odpovídajícímu  $10^{-7}\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ , přičemž radioanalyticky stanovitelná aktivita se pohybuje pouze v řádech  $10^{-4}\text{ Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ .

## 3.3 Selen

Selen je chemickým prvkem s protonovým číslem 34. Na Zemi je přibližně 66. nejhojněji se vyskytujícím prvkem, přičemž se nejčastěji vyskytuje ve formě selenidů a minoritně v rámci různých minerálů. Významnými nalezišti selenu jsou sedimentární horniny, do nichž byl selen inkorporován zejména jeho spolusrážením s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . V těchto horninách se vyskytuje v přibližném rozsahu hmotnostních koncentrací 0,1 až 2 mg/kg. V případě speciálních hornin bohatých na selen, např. různé břidlice, pískovce, může koncentrace nabývat až hodnot 1200 mg/kg. [26] V mořích se vyskytuje převážně ve formě  $\text{SeO}_4^{2-}$ , ve které má selen významné migrační schopnosti. [27] Z biochemického hlediska je selen esenciálním prvkem, který je v organismu součástí mnoha důležitých biologických procesů – zejména figuruje jako prekursor pro vznik selenocysteinu. Je prokázáno, že selen v organismu snižuje pravděpodobnost vzniku rakovinného onemocnění, funguje jako antioxidant a významně pomáhá ke zdraví kůže. Prospěšný selen se do těla dostává převážně ve formě organických

sloučenin, naopak, selen v anorganických sloučeninách může působit na organismus toxicky, např.  $\text{H}_2\text{Se}$ , který v těle působí jako analogon arsenu. Z organických sloučenin lze zmínit zejména selenoly  $\text{SeRH}$ . [28]

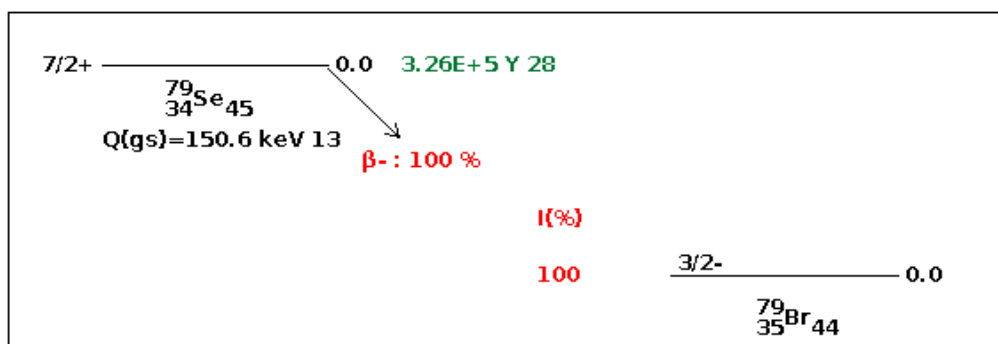
### 3.3.1 Chemické vlastnosti

Selen se chemickými vlastnostmi podobá síře a telluru, jenž společně se selenem, kyslíkem a poloniem, zaujímají v periodické tabulce prvky skupiny chalkogenů. Jeho bod tání činí přibližně  $685\text{ }^\circ\text{C}$ . Z hlediska oxidačních stavů nabývá selen mimo jiné stavy -II, +IV a +VI. V elementární formě ho lze připravit pomocí elektrolýzy vzorků mědi, neboť při tomto procesu selen ulpívá na anodě. Z důvodů nízkého zastoupení v minerálech je jeho separace ekonomicky nevýhodná. Z hlediska chemických vlastností selenu nedochází k rozpouštění působením nízké molární  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HCl}$ , na druhou stranu, ochotně se rozpouští v  $\text{HNO}_3$ . Selen v chemických reakcích zaujímá vzhledem k reaktantům jak roli oxidačního, tak roli redukčního činidla. Mezi významné sloučeniny selenu patří stabilní selenidy alkalických kovů s aniontem  $\text{Se}^{2-}$ , které po chemické stránce připomínají sulfidy  $\text{S}^{2-}$ , a mohou se ve sloučeninách do určité míry zaměňovat. Dále lze zmínit jeho reakci s halogenidy, kdy dochází ke tvorbě rozličných halogenidů, zejména fluoridů a chloridů. Reakcí s kyslíkem dochází ke vzniku mnoha oxidů, například  $\text{SeO}_2$ . Neméně důležitou sloučeninou je  $\text{SeH}_2$ , který vzniká mimo jiné přímým slučováním prvků. [27]

### 3.3.2 Jaderně-fyzikální vlastnosti

Z jaderně-fyzikálního hlediska má selen 6 stabilních izotopů s příslušným izotopovým zastoupením:  $^{74}\text{Se}$  [0,87 %],  $^{76}\text{Se}$  [9,02 %],  $^{77}\text{Se}$  [7,58 %],  $^{78}\text{Se}$  [23,52 %],  $^{80}\text{Se}$  [49,82 %] a  $^{82}\text{Se}$  [9,19 %]. [8] Významným zástupcem skupiny DTM radionuklidů je izotop  $^{79}\text{Se}$ . Tento izotop se přeměňuje zcela  $\beta^-$  přeměnou na stabilní  $^{79}\text{Br}$  se střední energií částic 52,8 keV s poločasem přeměny  $3,26 \cdot 10^6$  let [**Obrázek 5**]. V jaderných zařízeních může mimo jiné vznikat zejména neutronovou aktivací stabilního  $^{78}\text{Se}$ , [ $^{78}\text{Se}(n,g)^{79}\text{Se}$ ], nebo štěpnou reakcí  $^{235}\text{U}$ , [ $^{235}\text{U}(n,f)^{79}\text{Se}$ ]. Vzhledem k velkému množství reakčních kanálů, skrze které může tento izotop vzniknout a již zmíněným chemickým a biologickým vlastnostem, se jedná o problematický radionuklid, jehož koncentrace musí být sledována a z hlediska bezpečnosti obyvatelstva a ochrany životního prostředí držena na bezpečné úrovni. Nicméně, vzhledem ke zmíněným vlastnostem, tj. poločasu přeměny, nízké energii emitovaných  $\beta$  částic a stopovým množstvím, se jedná o radionuklid, jehož stanovení je problematické, což je mimo jiné dáno jeho obtížnou separací od dalších interferujících a tvrdých  $\beta$  zářičů nebo izobaricky interferujícího izotopu  $^{79}\text{Br}$ , jenž je navíc jeho dceřiným produktem. [29]





*Obrázek 5 - Přeměnové schéma radionuklidu  $^{79}\text{Se}$  s příslušnými jaderně-fyzikálními parametry. Převzato a upraveno. [8]*

### 3.3.3 Způsoby stanovení $^{79}\text{Se}$

Vzhledem k chemicko-fyzikálním a jaderným vlastnostem izotopu  $^{79}\text{Se}$  zmíněných v předchozích kapitolách je jeho stanovení komplikované hned z několika zřejmých důvodů. Paralelně k tomu, rutinní radioanalytické stanovení tohoto izotopu jsou prováděny zejména u roztoků obsahující štěpné produkty, které dle klasifikace spadají do skupiny HLW. Nicméně, tento izotop lze nalézt i ve vzorcích, které spadají do skupin ILW a LLW, kde je tohoto izotopu řádově méně a je zapotřebí použít citlivějších metod detekce s předchozí chemickou separací. Udává se, že měrná aktivita  $^{79}\text{Se}$  v těchto vzorcích dosahuje řádově  $10^{-3}$  Bq.g $^{-1}$ . [29]

Z hlediska radioanalytického stanovení se nabízí užití LSC, nicméně jak již bylo zmíněno výše, je zapotřebí předchozí chemická separace zahrnující potlačení interferujících radionuklidů. V citované práci [29] je například pro separaci selenu využito chemické separace založené na užití iontově-výměnné chromatografie, na kterou navazuje selektivní extrakce selenu ve formě diethylselenu se selektivní reextrakcí do vodného roztoku. Množství izobaricky interferujícího bromu je potlačeno jeho odpařením. Pro detekci izotopu  $^{79}\text{Se}$  se mimo radioanalytické metody nabízí hned několik dalších možností zahrnující hmotnostní spektrometrii (ICP-MS, AMS ad.). V případě užití hmotnostně-spektrometrických metod je největším problémem samotná ionizace, neboť selen se vyznačuje vysokým ionizačním potenciálem 9,75 eV. Paralelně k tomu při stanovení dochází k izobarické interferenci od argonu, a proto je nutné k měření využít minoritně se vyskytující izotopy selenu  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ . [30] V případě stanovení pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie je autory uváděno, že citlivost může dosahovat izotopových poměrů  $^{79}\text{Se}/^{80}\text{Se}$  až  $10^{-12}$ . Nevýhodou tohoto stanovení je nicméně nedostupnost a komplikovaná příprava standardních vzorků s přesným izotopovým poměrem  $^{79}\text{Se}/^{80}\text{Se}$  a paralelní koexistence stabilního izobarického nuklidu  $^{79}\text{Br}$ , jenž vzniká přeměnou přímo

z izotopu  $^{79}\text{Se}$  [Obrázek 5]. V citované práci [31] autoři potlačují tuto interferenci pomocí extrakce iontové formy  $[\text{SeO}_2]^-$ , přičemž ve vzorku o izotopovém poměru  $^{79}\text{Se}/^{80}\text{Se}$   $10^{-7}$  lze dosáhnout potlačení  $^{79}\text{Br}$  až o pět řádů. [31]

### 3.4 Palladium

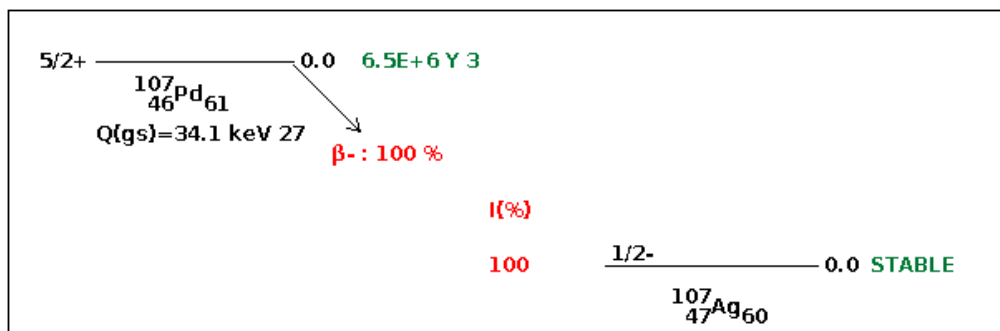
Palladium je chemický prvek s protonovým číslem 46, který náleží do skupiny platinových kovů. Z této skupiny prvků je palladium nejvíce zastoupené a lze ho nalézt převážně v zemské kůře, např. ve formě minerálů bragit, potarit ( $\text{HgPd}$ ) a stibiopalladinit ( $\text{PdSb}_3$ ). V praxi je palladia využíváno zejména jako redukčního katalyzátoru, neboť má velkou afinitu vůči vodíku. [32] Jako zdroj palladia je teoreticky možné využít ozářené jaderné palivo, neboť jak bude diskutováno v kapitole 3.4.2, vzniká ve značném množství štěpnou reakcí  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$ . [33]

#### 3.4.1 Chemické vlastnosti

Z hlediska chemických vlastností je palladium chemicky velmi podobné platině. Oba tyto prvky nabývají zejména oxidačních stavů +II a +IV, nicméně jsou známy rovněž valence +I, +III, ve kterých jsou diskutované prvky méně stabilní. V kovové formě je palladium stříbrný kov s bodem tání přibližně  $1554\text{ }^\circ\text{C}$ . V přítomnosti koncentrované  $\text{HCl}$  a  $\text{HF}$  je elementární palladium stálé, nicméně, přidáním zinku do reakční směsi dochází k jeho oxidaci na dvojmocné kationty. V přítomnosti jiných sloučenin jako  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$  či  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dochází k jeho snadnému rozpuštění. Z chemických sloučenin lze zmínit především  $\text{PdO}$ , který lze připravit zahřátím kovového palladia na vzduchu, či reakcí palladia s  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Dále lze zmínit  $\text{PdF}_2$ , který lze připravit reakcí  $\text{HF}$  s  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  za zvýšené teploty. [32]

#### 3.4.2 Jaderně-fyzikální vlastnosti

Palladium se v přírodě sestává z následujících izotopů s příslušným izotopovým zastoupením:  $^{102}\text{Pd}$  [1 %],  $^{104}\text{Pd}$  [11,1 %],  $^{105}\text{Pd}$  [22,3 %],  $^{106}\text{Pd}$  [27,33 %],  $^{108}\text{Pd}$  [26,46 %] a  $^{110}\text{Pd}$  [26,46 %]. Do skupiny DTM radionuklidů je řazen izotop  $^{107}\text{Pd}$ , jenž vzniká jakožto produkt štěpné reakce z  $^{235}\text{U}$  se štěpným výtěžkem 0,14 % a ve významnějším množství štěpením  $^{239}\text{Pu}$  s výtěžkem 3,2 %. Radionuklid  $^{239}\text{Pu}$  vzniká v průběhu vyhořívání jaderného paliva vlivem záchytné reakce neutronu na  $^{238}\text{U}$ , a proto s delší dobou vyhořívání je ve štěpné směsi postupně větší množství  $^{107}\text{Pd}$ . Z jaderně-fyzikálního hlediska je  $^{107}\text{Pd}$  radionuklid, jenž se přeměňuje  $\beta^-$  přeměnou se střední energií částic 9,3 keV na dceřině  $^{107}\text{Ag}$  s poločasem přeměny  $6,5 \cdot 10^6$  let [Obrázek 6], přičemž v průběhu přeměny nedochází k emisi žádných měřitelných fotonů. [33]



**Obrázek 6** - Přeměnové schéma radionuklidu  $^{107}\text{Pd}$  s příslušnými jaderně-fyzikálními parametry. Převzato a upraveno. [8]

### 3.4.3 Způsoby stanovení $^{107}\text{Pd}$

Jak již bylo nastíněno v **kapitole 3.4.2**, radionuklid  $^{107}\text{Pd}$  je slabý  $\beta^-$  zářič nevyřazující žádné měřitelné fotony. Z tohoto důvodu je využití radiometrických metod značně omezené – ať již z hlediska špatných jaderně-fyzikálních vlastností tohoto izotopu, tak rovněž jeho obtížnou separací od ostatních  $\beta^-$  zářičů. Jednou z možností je využití hmotnostní spektrometrie, především termální ionizační hmotnostní spektrometrie (TIMS, z *angl. thermal ionization mass spectrometry*) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Další metodou je využití laserové ablace, která je schopna při vhodně nastavených parametrech selektivně redukovat  $\text{Pd}^0$  přímo z  $\text{Pd}^{2+}$  bez nutnosti chemické separace a užití korozivních chemikálií – např.  $\text{HCl}$ . [34] Do dnešní doby bylo provedeno jen malé množství stanovení, neboť z hlediska metod radiometrických se jedná především o nepřímé stanovení tohoto izotopu za předpokladu jeho úplné přeměny na dceřiný  $^{107}\text{Ag}$ , např. ze vzorků meteoritů. Přímá stanovení byla například provedena pomocí hmotnostní spektrometrie ze vzorků vyhořelého jaderného paliva, ve kterém je jeho koncentrace, na rozdíl od přírodních vzorků, vysoká.

## 4 Instrumentální metody

V následující kapitole budou shrnuty základní poznatky a principy hmotnostně-spektrometrických (vizte **kapitola 4.1**) a radiometrických metod (vizte **kapitola 4.2**) včetně jejich porovnání. Porovnání těchto metod bude zejména z hlediska jejich využitelnosti pro stanovení obtížně měřitelných radionuklidů, které se na základě jejich fyzikálně-chemických vlastností nachází na pomezí stanovitelnosti. Z tohoto důvodu je výběr metodiky stanovení důležitým krokem.

Výběr odpovídající metody závisí na velkém množství parametrů, mezi které se mimo jiné řadí charakteristika a kompozice měřeného preparátu, jeho množství, jaderně-fyzikální vlastnosti, detekční limit metody a její provozní, technologická a finanční náročnost. Základním parametrem, který rozlišuje aplikovatelnost těchto metod je hodnota poločasu přeměny,  $T_{\frac{1}{2}}$ , stanovovaného radionuklidu, která je dána vztahem [4.1],

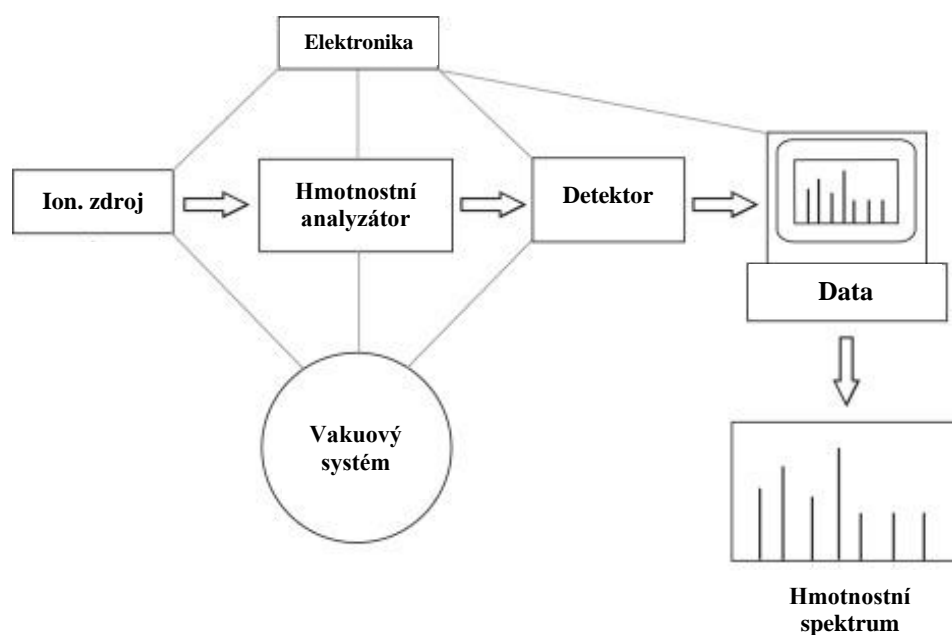
$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad [4.1]$$

kde  $\lambda$  [ $s^{-1}$ ] představuje přeměnovou konstantu. Radiometrické metody jsou aktuálně majoritně využívanými metodami pro většinu krátce žijících radionuklidů, které se mohou vyskytovat ve vyhořelém jaderném palivu ad. Nicméně, obecně se udává, že pro radionuklidy s dlouhým poločasem přeměny (od 25 let a výše) již nemusí být užití radiometrických metod v intencích výše uvedeného vztahu vhodné kvůli špatnému stanovení míry poklesu počtu jader vlivem radioaktivní přeměny, a tedy detekci vhodného počtu emitovaných částic. Vysoký poločas lze nicméně kompenzovat větším množstvím měřeného preparátu nebo delší dobou měření. Pro případy, kdy navýšení navážky nebo doby měření není ekonomicky nebo technologicky možné, se nabízí užití hmotnostně-spektrometrických metod, jejichž princip není závislý na samotné přeměně, a tedy na přeměnové konstantě a energii emitovaných částic, ale pouze na počtu přítomných částic v analyzovaném systému. Omezení užití hmotnostně-spektrometrických metod je dáno zejména výskytem izobaricky interferujících radionuklidů nebo molekul, tedy entit s identickým hmotnostním číslem. [35]

## 4.1 Hmotnostně-spektrometrické metody

Hmotnostně-spektrometrické metody jsou kvantitativní a kvalitativní analytické metody založené na separaci nabitých iontových forem v plynné fázi. Ionty jsou získávány ionizací vzorku pomocí iontového zdroje a následně extrahovány do hmotnostního analyzátoru, kde dochází na základě různých hodnot poměru hmotnosti a náboje (dále  $m/z$ ) k jejich časovému či prostorovému rozlišení. Samotné hmotnostní analyzátoru lze rozlišit do tří skupin na základě jejich principu. Do první skupiny jsou řazeny takové analyzátoru, které separují iontové fragmenty a postupně v závislosti na jejich poměru  $m/z$  vysílají tyto částice do detektoru – např. *analyzátoru kvadrupólové* nebo *sektorové*. Do druhé skupiny se řadí takové analyzátoru, které vpouští najednou všechny přítomné ionty do průletové komory a separují je na základě různé doby jejich letu – *analyzátoru průletové*. Poslední skupina analyzátoru je založena na zachycení částic v cele nebo pasti, např. *iontová past*, *elektrostatická iontová past* ad. Ionty jsou posléze detegovány za zisku proudového signálu, jehož konverzí lze získat hmotnostní spektrum. [36]

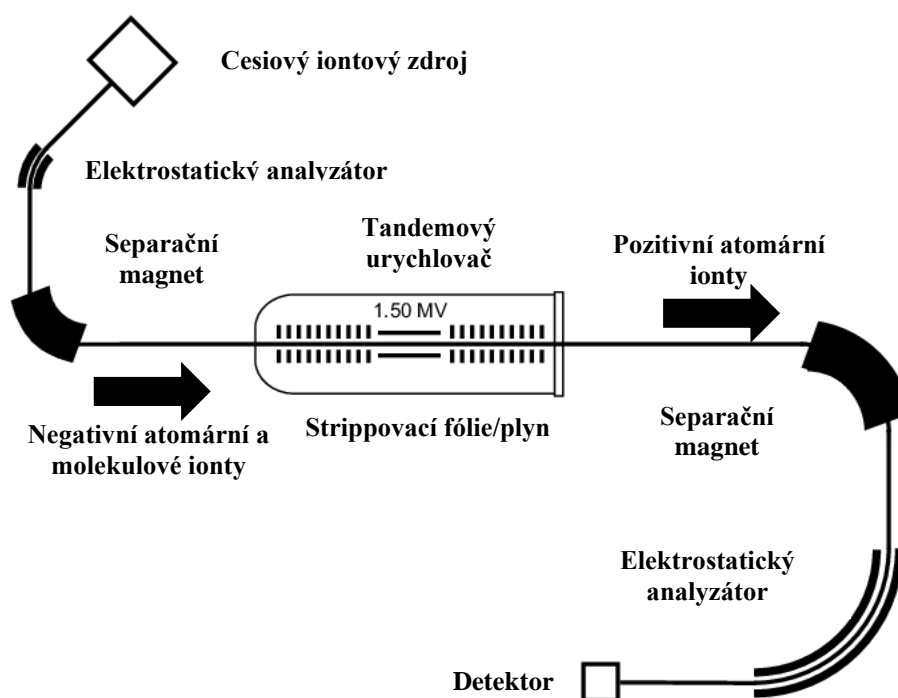
V závislosti na různých principiálních základech těchto kroků, tj. způsob ionizace, typ hmotnostního analyzátoru a detekčního systému, lze rozlišit širokou škálu hmotnostně-spektrometrických metod, které nacházejí uplatnění v celé řadě míst od výzkumných laboratořích až po medicínská zařízení. [37]



Obrázek 7 – Blokové schéma principu hmotnostně-spektrometrických metod. Převzato a upraveno [38].

#### 4.1.1 Urychlovačová hmotnostní spektrometrie

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (dále AMS, z angl. *accelerator mass spectrometry*) je citlivá hmotnostně-spektrometrická metoda, která slouží zejména pro kvantitativní stanovení vzácných a málo zastoupených izotopů. Oproti běžným metodám je její výhoda v rychlosti analýzy, nízkého potřebného množství vzorku k analýze (~ 1 mg) a maximálního potlačení molekulárních a atomárních izobarických a pozadových interferencí. Na druhou stranu, mezi nevýhody se řadí komplexnost a náročnost celého zařízení, jeho vysoká pořizovací cena a potřeba kvalifikovaného personálu. [39] Zařízení sestává ze tří hlavních částí – nízkoenergetické, urychlovačové a vysokoenergetické. V nízkoenergetické části dochází k ionizaci vzorku pomocí iontového zdroje (nejčastěji cesiového), k úpravě vlastností a složení iontového svazku a konečně k separaci iontů pomocí separačního magnetu. V urychlovačové části ionty vstupují do tandemového urychlovače, kde dochází k jejich urychlení, následné ztrátě elektronů nárazem do fólie nebo částic plynu (tzv. proces *strippování*) a opětovnému urychlení vzniklých kladných iontů. Ve vysokoenergetické části se nachází další separační magnet, jenž je následován detektory, které jsou nejčastěji plynové nebo polovodičové. [39] Aktuálně je metoda AMS využívána zejména pro stanovení izotopů používaných pro radiochronometrické stanovení, tj.  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  ad. Paralelně k těmto izotopům se pracuje na optimalizaci způsobů stanovení celé řady dalších, zejména DTM radionuklidů, např.  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{59}\text{Ni}$ . [40]



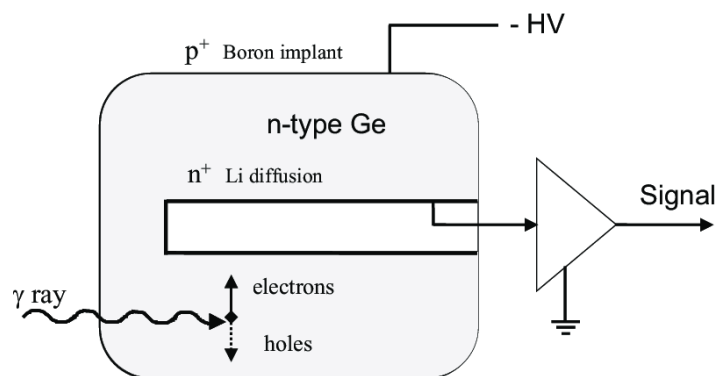
Obrázek 8 – Grafické schéma urychlovačové hmotnostní spektrometrie - AMS. Převzato a upraveno [41].

## 4.2 Radiometrické metody

Radiometrické metody jsou měřicí metody, které využívají jev radioaktivní přeměny a následnou emisi částic pro kvalitativní a kvantitativní stanovení chemicko-fyzikálních a jaderných vlastností radionuklidů. V závislosti na daných vlastnostech přeměny, tj. poločasu přeměny sledovaného radionuklidu, jeho typu přeměny ad., lze rozlišit širokou škálu detekčních technik, které fungují na rozličných principiálních základech. Z hlediska radioaktivních přeměn rozlišujeme přeměny  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ . V případě přeměny  $\alpha$  dochází k emisi částice  ${}^4\text{He}^{2+}$  se specifickou energií (jednotky MeV), kterou lze měřit pomocí  $\alpha$ -spektrometrie. Pro zářiče  $\beta$  rozlišujeme záření  $\beta^-$  a  $\beta^+$ , kdy jsou detegovány elektrony/pozitrony např. pomocí Geiger-Müllerova čítače (GM, z angl. Geiger-Müller Counters) nebo kapalinového scintilačního spektrometru (vizte **kapitola 4.2.2**). Pro zářiče s emisí fotonů  $\gamma$  je poté možno využít spektrometrů záření gama, v současné době nejčastěji s polovodičovými koaxiálními detektory typu HPGe (vizte **kapitola 4.2.1**). Pro případ přeměny elektronovým záchytem lze využít rentgenových detektorů nebo LSC, které měří Augerovy elektrony. [35]

### 4.2.1 Spektrometrie záření gama

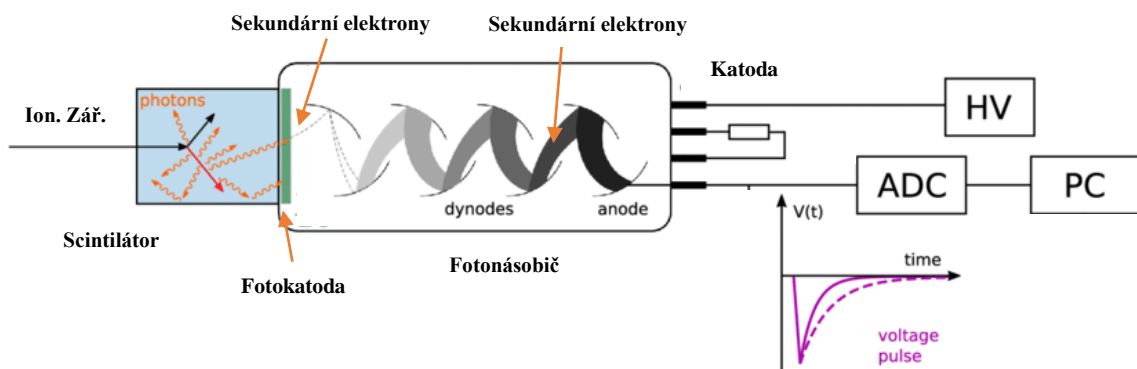
Spektrometrie záření gama je detekční metoda využívaná pro kvalitativní a kvantitativní stanovení radionuklidů přeměňující se za současné emise fotonů gama. Do této skupiny metod lze zařadit mnoho detekčních technik, jejichž princip je obecně založen na konverzi energie fotonu absorbovaného v citlivém objemu detektoru na fotoelektron, který je posléze detegován a konvertován do formy výsledného proudového impulsu. Z těchto metod je pro svou dostupnost a velmi dobré energetické rozlišení nejčastěji využíván detektor na bázi vysoce čistého germania, HPGe (z angl. *high purity germanium*). Vedle HPGe lze rovněž zmínit scintilační detektory aktivované thalliem, například  $\text{NaI}(\text{Tl}^+)$ . [42], [43]



Obrázek 9 – Grafické schéma vysoce čistého germaniového detektoru. Převzato [46].

#### 4.2.2 Kapalinová scintilační spektrometrie

Kapalinová scintilační spektrometrie je detekční metoda, pomocí níž lze na principu scintilace detekovat a z kvantitativního a kvalitativního hlediska stanovit celou řadu radionuklidů. Touto metodou se běžně stanovují zářiče  $\alpha$  a  $\beta$ , a při vhodné optimalizaci měřicího zařízení lze měřit i zářiče  $\gamma$ . Příprava vzorku tkví v jeho převedení do skleněné nebo plastové vialky společně se sloučeninou schopnou scintilace, tzv. aktivátoru. V závislosti na charakteru aktivátoru jsou rozlišovány aktivátory organické a anorganické. Mimo aktivátor se ve vialce mohou nacházet také posunovače spektra, které upravují vlnovou délku emitovaných fotonů. Mezi výhody LSC se mimo jiné řadí jeho vysoká účinnost měření (geometrie  $4\pi$ ), spektrometrické vlastnosti (přímá úměra mezi energií ionizujícího záření a detekovaného proudového signálu) a nízká mrtvá doba. Na druhou stranu, značnou nevýhodou je relativně špatné energetické rozlišení, vysoká míra zhášení a možná degradace aktivátorů. [42], [44]



Obrázek 10 – Grafické schéma kapalinového scintilačního čítače. Převzato a upraveno [45].



## 5 Terčová matrice pro AMS

Kompozice terčového materiálu a iontového svazku je důležitým parametrem, jenž ovlivňuje stanovení jak z kvantitativního, tak kvalitativního měřítka. Terčový materiál musí splňovat celou řadu vlastností, které jsou mimo jiné:

- 1) Tvorba vhodných aniontových forem stopového izotopu s vysokými proudovými výtěžky.
- 2) Potlačení tvorby odpovídající aniontové formy isobarického interferentu.
- 3) Dostupnost, jednoduchá příprava a stabilita terčové sloučeniny.

V případě metody AMS je k produkci záporných iontů téměř výlučně využíván cesiový iontový zdroj (z angl. *caesium sputtering source*). Nejčastějšími používanými terčovými materiály jsou oxidy, pro některé aplikace nebo nuklidy je výhodnější použití fluoridů, které mají oproti ostatním sloučeninám celou řadu výhod, zejména v jejich monoizotopičnosti a chování v iontovém svazku, a jsou proto aktuálně studovány. Při ionizaci dochází ve fluoridové terčové matici typu  $[M^{x+}F_x]$  ke tvorbě vysoce mobilních atomů a iontů fluoru, které implikují preferovaný vznik aniontových forem typu  $[M^{x+}F_{x+1}]^-$ , kde  $x$  je formální oxidační číslo prvku M. Vedle těchto forem je v iontovém svazku přítomno velké množství dalších forem, jejichž množství je dáno přítomnými nečistotami a charakterem měřeného prvku. V závislosti na izotopickém složení jednotlivých prvků a jimi tvořených molekulárních iontů lze posléze rozlišit řadu isobaricky interferujících entit, z prvkových např.  $^{26}Al/^{26}Mg$ ,  $^{41}Ca/^{41}K$ , nebo molekulární  $^{14}C^-/^{13}CH^-/^{12}CH_2^-$  či  $^{27}AlF_4^-/^{65}CuF_2^-$  ad. Pro zvýšení výtěžku fluoridových iontů při ionizaci je do terče přidáván i další zdroj fluoridů, nejčastěji ve formě  $PbF_2$ . [46] Souhrnné stanovení celé řady prvku ve fluoridové matici lze nahlédnout v citované práci [47]. Příkladem konkrétního stanovení je citovaná práce [48], ve které je provedeno stanovení izotopického poměru  $^{26}Al/^{27}Al$  s paralelním potlačením isobarického izotopu  $^{26}Mg$  pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie MILEA (z angl. *Multi-isotope low energy accelerator*) ve fluoridové matici. Princip je založen na využití aniontové formy  $[^{26}AlF_4]^-$ , zatímco hořčík tvoří majoritně  $[^{26}MgF_3]^-$ , výhodou jsou významně vyšší iontové proudy než při běžné extrakci iontů Al<sup>-</sup> z oxidové matrice.

# EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

## 6 Použité přístroje

<b>AMS, MILEA</b>	Urychlovačový hmotnostní spektrometr, firma <i>Ionplus AG</i> , Švýcarsko.
<b>Centrifuga, MPW-350</b>	Separace pevné fáze od kapalné fáze, firma <i>MED.instrument</i> .
<b>Centrifuga, MPW-352</b>	Separace pevné fáze od kapalné fáze, firma <i>MED.instrument</i> .
<b>DUAL POWER SUPPLY, EL302RD</b>	Duální napěťový zdroj, firma <i>TTi</i> , Čína.
<b>Elektrodepoziční cela</b>	Zařízení pro elektrolýzu vodných roztoků, ALPHA-ELEC-2, TRACERLAB GmbH, Německo.
<b>pH metr, HI 5221</b>	Přístroj pro měření pH, firma <i>HANNA</i> , Itálie.
<b>Rigaku, MiniFlex 600</b>	Rentgenová prášková difrakce, firma <i>RIGAKU</i> , Japonsko.
<b>Spektrofotometr Helios</b>	Měření absorbance, firma <i>Thermo Spectronic</i> , USA.
<b>Tandetron, 4130 MC</b>	Víceúčelový systém tandemového urychlovače, firma <i>High Voltage Engineering Europe</i> , Nizozemí.
<b>Vakuová pec</b>	Zařízení pro vakuové sušení, firma <i>Brněnská Medicínská Technika a.s.</i> , Česká republika.
<b>Triathler</b>	Zařízení pro měření $\alpha$ , $\beta$ záření, firma <i>Hidex</i> , Finsko.

## 7 Použité chemikálie

<b>Ag</b>	(p.a. > 99,999 %, Sigma-Aldrich)
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	(p.a., Sigma-Aldrich, hexahydrát)
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	(pro UV, 96 %, PENTA)
<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	(čistý, LACHEMA)
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	(p.a. > 90 %, PENTA, bezvodý)
<b>Co</b>	(zásobní láhev, kovový prášek)
<b>Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	(p.a., LACHEMA)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	(demineralizovaná, voda typu II)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	(ultra-čistá, voda typu I)
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	(čistá, LACHEMA)
<b>HF</b>	(38% p.a., PENTA)
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	(p.a., LACHEMA)
<b>KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O</b>	(čistý, LACHEMA)
<b>KOH</b>	(p.a., PENTA)
<b>Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub></b>	(p.a., LACHEMA)
<b>NaBrO<sub>3</sub></b>	(p.a., LACHEMA)
<b>NH<sub>4</sub>F·HF</b>	(p.a. > 99,999 % Sigma-Aldrich)
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	(čistý, PENTA, vodný roztok 25 %)
<b>Ni</b>	(zásobní lahev, kovový prášek)
<b>Ni-63</b>	(v. č. 191222-1851003, 96,41 kBq/ml k 31.1.2023)
<b>NiCl<sub>2</sub></b>	(p.a., LACHEMA, tetrahydrát)
<b>PbF<sub>2</sub></b>	(puratronic, Alfa Aesar, 99,9 %)
<b>Pd</b>	(zásobní láhev, kovový prášek)
<b>PdCl<sub>2</sub></b>	(zásobní láhev, kovový prášek)
<b>Ultima-Gold AB™</b>	(scintilační koktejl)

## 8 Hmotnostní analýza – Tandetron 4310 MC

### 8.1 Motivace

Pro stanovení aplikovatelnosti připravených matric vzorků prvků sledovaných obtížně měřitelných radionuklidů bylo využito nízkoenergetické části multifunkčního zařízení Tandetron 4130 MC nacházející se v Laboratoři Tandetronu (LT), ÚJF Řež. Na tomto zařízení byly provedeny hmotnostní analýzy navržených modelových sloučenin niklu, vápníku, selenu a palladia společně s jejich hmotnostními izobary kobaltem, draslíkem, bromem a stříbrem ve vhodných matricích. Výsledky měření budou sloužit pro optimalizaci chemických vlastností aplikovaných matric a fyzikálních podmínek měření pro jejich budoucí analýzu pomocí citlivějších a pokročilejších hmotnostně-spektrometrických analyzátorů.

### 8.2 Specifikace a příprava vzorků

Příprava vzorků k hmotnostní analýze lze rozlišit do několika dílčích kroků, kdy prvním krokem je samotný výběr teoreticky vhodné sloučeniny, který je mimo jiné závislý na již zmíněných vlastnostech (vizte **kapitola 5**). Další krok spočívá v převedení sledovaného prvku do odpovídající matrice, jež v případě tohoto experimentu byla matrice oxidická a fluoridická. Třetím, konečným, krokem je samotná příprava vzorku, jeho převedení do odpovídající katody a konečně hmotnostní analýza včetně interpretace naměřených dat. Souhrnný přehled vzorků, jejich složení, použité katody, postup přípravy a výsledná hmotnostní spektra lze nahlédnout v [**Tabulka 1**].

Všechny vzorky k hmotnostní analýze byly připraveny převedením přibližně 200 mg analyzované sloučeniny ve vhodné matrici s příslušným pozadím v hmotnostním poměru 1:1 (popřípadě 1:1:1 při použití třetí sloučeniny) ve formě rozetřeného prášku do stříbrné nebo měděné katody. Prášek byl následně v katodě vhodným způsobem upěchován, aby nedocházelo k jeho uvolnění v průběhu upevňování katody k cesiovému iontovému zdroji.

*Tabulka 1 – Tabulka výčtu vzorků použitých pro hmotnostní analýzu pomocí multifunkčního systému Tandetron 4310 MC včetně jejich příprav a hmotnostních spekter. Prvky označené \* byly využity ve formě kovových prášků.*

Měření	Vzorek/Chemická forma	Pozadí/Katoda	Postup přípravy	Hmotnostní spektrum
1.	Pozadí	PbF <sub>2</sub>	x/Ag	8.2.1 [Obrázek 17]
2.		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	x/Ag	8.2.1 [Obrázek 18]
3.		Ag *	Cu/Ag	8.2.1 [Obrázek 19]
4.	Ca	CaF <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.2 [Obrázek 20]
5.	K	K <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.2 [Obrázek 21]
6.	Ni	Ni *	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.3 [Obrázek 22] [Obrázek 23]
7.	Co	Co *	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.3 [Obrázek 24] [Obrázek 25]
9.	Se	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.4 [Obrázek 26] [Obrázek 27]
10.		Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	8.2.4 [Obrázek 28] [Obrázek 29]
11.		Se	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.4 [Obrázek 30] [Obrázek 31]
13.	Br	NaBrO <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub> /Ag	8.2.4 [Obrázek 32] [Obrázek 33]
14.		NaBrO <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	8.2.4 [Obrázek 34] [Obrázek 35]
15.	Ag	Ag *	PbF <sub>2</sub> /Cu	8.2.5 [Obrázek 36] [Obrázek 37]
16.	Pd	Pd *	Cu/Cu	8.2.5 [Obrázek 38] [Obrázek 39]
			PbF <sub>2</sub> /Cu	8.2.5 [Obrázek 40] [Obrázek 41]

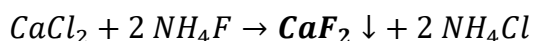
### 8.2.1 Příprava pozad'ových vzorků

Pro přípravu pozad'ových vzorků  $PbF_2$ ,  $Eu_2O_3$  a stříbra se vycházelo z již dostupných chemikálií ve formě čistých prášků, které byly rozetřeny ve třecí misce a vtlačeny do příslušné stříbrné nebo měděné katody.

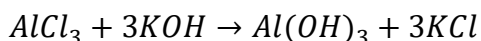
### 8.2.2 Příprava vzorků Ca a K

*Podrobnější popis přípravy  $CaF_2$  a  $K_3AlF_6$  včetně jejich charakterizace lze nahlédnout v předchozích pracích [14] a [49].*

Pro hmotnostní analýzu vápníku bylo využito sloučeniny  $CaF_2$  smíšeného společně s  $PbF_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě. Sloučenina  $CaF_2$  byla připravena spolusrážením  $NH_4F$  s bezvodým  $CaCl_2$  ve vodném prostředí dle níže uvedené předpokládané reakce:



V případě vzorku draslíku bylo vycházeno ze sloučeniny  $K_3AlF_6$  analogicky k vápníku s  $PbF_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě. Tato sloučenina byla připravena srážecí reakcí  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  s  $KOH$  a přibližně 40%  $HF$  za vzniku bílé sraženiny dle níže uvedené předpokládané reakce:



### 8.2.3 Příprava vzorků Ni a Co

Pro přípravu vzorku niklu a kobaltu se vycházelo z dostupných čistých kovových prášků, které byly smíšeny v hmotnostním poměru 1:1 s  $PbF_2$  a rozetřeny ve třecí misce. Nikl byl vtlučen do stříbrné a kobalt do měděné katody.

### 8.2.4 Příprava vzorků Se a Br

Pro hmotnostní analýzu vzorku selenu a bromu byla provedena dvojice měření, kdy v prvním bylo využito fluoridického a v druhém případě oxidického pozadí za účelem detekce rozličných iontových forem. Výběr výchozích sloučenin selenu a bromu byl podmíněn jejich předpokládaným chováním v cesiovém iontovém zdroji, čistotou a možnou toxicitou. V prvé měřicí kampani bylo v hmotnostním poměru 1:1 smíšeno přibližně 200 mg  $Na_2SeO_3$ , popř.  $NaBrO_3$ , jak ve fluoridickém, tak oxidickém prostředí. Tyto sloučeniny byly vzaty přímo ze zásobních lahví. Z hlediska nevhodných výsledků byl v další měřicí kampani

nahrazen selen ve formě  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  práškovým selenem pouze v prostředí  $\text{PbF}_2$ . Všechny vzorky byly analyzovány ve stříbrné katodě.

### 8.2.5 Příprava vzorků Pd a Ag

Pro přípravu vzorku palladia bylo vycházeno z rozličných sloučenin, kdy jako nejvhodnější se ukázalo užití palladia v kovové práškové formě smíšeného s kovovou práškovou mědí v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě. Analogicky byl připraven i vzorek stříbra, jenž byl rovněž užit ve formě kovového prášku vysoké čistoty. Paralelně k tomuto stanovení byl připraven vzorek kovového práškového palladia s  $\text{PbF}_2$  v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě. Všechny chemické sloučeniny byly vzaty přímo ze zásobních lahví.

## 8.3 Optimalizace nastavených parametrů systému Tandetron 4130 MC

V rámci série měření na zařízení Tandetron 4130 MC bylo zapotřebí paralelně ke vhodně zvoleným výchozím chemickým sloučeninám analyzovaných prvků nastavit a optimalizovat rovněž fyzikální rozhraní hmotnostního analyzátoru. Před samotným hmotnostním skenem jsou v příslušném softwaru navoleny specifika měření v závislosti na aktuálně analyzovaném vzorku. Důležitými nastavovanými parametry jsou teplota iontového zdroje, která podmiňuje množství cesiových par, a tím i množství cesia k ionizaci. Následně terčové a extrakční napětí, které urychlují nabitě ionty a ovlivňují kvalitativní a kvantitativní charakter celého měření. Konečně svodový proud, který kvantifikuje množství aktuálně procházejících nabitých částic. Paralelně k těmto parametrům byly upravovány napětí na dílčích čočkách, jenž fokusují svazek směřující do magnetického separátoru, popřípadě detekčního zařízení. Dílčí rozsahy nastavovaných parametrů lze nahlédnout v [Tabulka 2].

*Tabulka 2 - Tabulka nastavených parametrů při hmotnostně-spektrometrickém měření pomocí multifunkčního systému Tandetron 4310 MC. Upravené napětí na čočce bylo využito pouze v případě měření vzorků palladia.*

Parametry	Hodnoty
<b>Teplota cesiového zdroje (Caesium reservoir temperature)</b>	29–30 °C
<b>Terčové napětí (Target voltage)</b>	2,5 – 5 kV
<b>Svodový proud (Cathode current)</b>	2 – 2,5 mA
<b>Extrakční napětí (Extraction voltage)</b>	30 kV
<b>Napětí na čočkách 1, 2 (Lens voltage 1, 2)</b>	10,9 kV, 14,3 kV



Výstupní měřenou závislostí byla závislost proudu měřeného pomocí Faradayova detektoru (dále FC, z angl. *Faraday cup*) a proudu procházející magnetickým separátorem v nízkoenergetické části systému Tandetron 4130 MC. Využitím následující rovnice lze v rámci osy  $x$  provést přepočítání proudu na magnetu,  $I$  [MPI], na hmotnost iontových forem,  $M$  [AMU].

$$M = \exp \left[ \frac{-0,4762 + \sqrt{0,4762^2 - \left(4 \cdot 0,0037 \cdot \left(1,7587 - \ln \frac{I}{0,98}\right)\right)}}{2 \cdot 0,0037} \right] \quad [8.1]$$

Přesnějším způsobem přepočtu je možné využití výpočetní kalkulačky mezi proudem procházejícím magnetem a hmotností iontových forem. Tato kalkulačka je zakomponována v samotném softwaru a bere v potaz drobné nuance závislé na nastaveném extrakčním napětí a dalšími nastavenými parametry měření. Pro tuto práci byl zvolen přepočítání pomocí kalkulačky, neboť poskytovala vyšší přesnost dílčích hmotností a proložení křivky byla získána vysoká hodnota regresního modelu,  $R^2$ , odpovídající hodnotě 1. Dalším důvodem výběru těchto rovnic je využití širokého rozsahu extrakčních napětí v rozmezí 2,5 až 5 kV, která obecná rovnice nebere v potaz. Použité rovnice pro přepočítání mezi hmotností iontových forem,  $M$ , a proudem na magnetu,  $I$ , jsou následující:

Pro extrakční napětí 5 kV:

$$M = 0,303 \cdot I^2 + 0,0588 \cdot I - 0,551 \quad [8.2]$$

Pro extrakční napětí 3 kV:

$$M = 0,311 \cdot I^2 + 0,176 \cdot I - 3,6238 \quad [8.3]$$

Pro extrakční napětí 2,5 kV:

$$M = 0,318 \cdot I^2 + 0,1578 \cdot I - 3,0594 \quad [8.4]$$

Pro grafickou interpretaci těchto závislostí vizte [**Obrázek 16**].

## 9 Hmotnostní analýza – AMS MILEA

### 9.1 Motivace

V závislosti na již provedených hmotnostních analýzách prvků odpovídajících sledovaným obtížně měřitelným radionuklidům bylo v případě modelových terčových vzorků vápníku a draslíku dosaženo kladných závěrů (vizte **kapitola 14.1**). Tyto vzorky tak byly dále detailněji analyzovány s využitím hmotnostního analyzátoru AMS MILEA nacházejícího se v Laboratoři AMS na Ústavu jaderné fyziky AV ČR, Řež.

### 9.2 Specifika a příprava vzorků

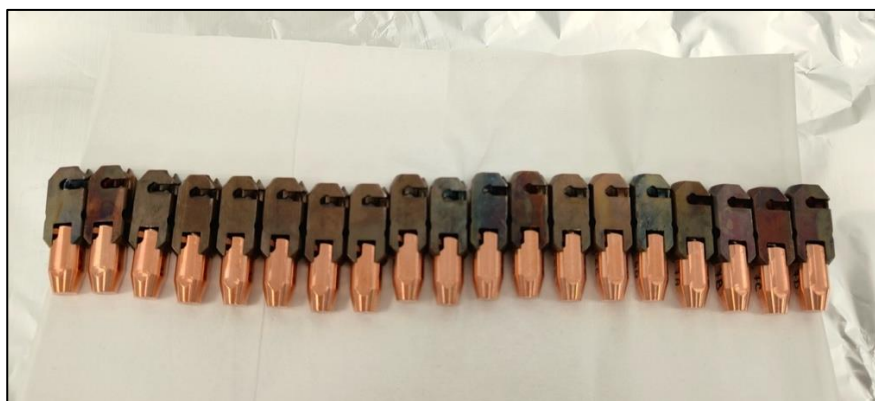
Všechny vzorky  $\text{CaF}_2$  byly připravovány analogickým způsobem jako v případě přípravy vzorků pro Tandetron 4130 MC (vizte **kapitola 8.2.2**). Nicméně, důležitým rozdílem v metodice přípravy byla čistota výchozích sloučenin a způsobu promytí výsledných sraženin. Výchozí předpoklad rozdílné metodiky přípravy spočívá v záměrné přípravě různě kontaminovaných vzorků draslíkem pro přípravu vzorků o různých poměrech  $^{41}\text{K}/^{40}\text{Ca}$ .

Vzorky  $\text{CaF}_2$  (1) a (2) byly připraveny srážením z destilované vody (voda typu II), vzorek (3) srážením z ultra-čisté vody (voda typu I) a konečně vzorek (4) srážen z dále neupravené vody z vodovodu. Všechny vzorky byly po vysrážení a centrifugaci třikrát promyty ethanolem pro vyčištění vzorku od nezreagovaných reaktantů – hlavně  $\text{NH}_4\text{F}$ . Vzorek (2) byl následně třikrát promyt ultra-čistou vodou. Vzorky byly konečně vysušeny ve vakuové sušárně po dobu 24 hodin. Shrnuté informace o vzorcích vizte [**Tabulka 3**].

*Tabulka 3 - Tabulka připravených vzorků na hmotnostní analýzu pomocí AMS MILEA společně s jejich složením, přípravou a použitou katodou.*

Měření	Vzorek/označení	Čistota	Promytí	Poměr $\text{CaF}_2/\text{PbF}_2$	Katoda	
1.	$\text{CaF}_2$ + $\text{PbF}_2$	Ca (1)	Destilovaná voda	1:4	Ti, Cu	
2.		Ca (2)				3x ethanol, 3x ultra-čistá voda
3.		Ca (3)	Ultra-čistá voda			3x ethanol
4.		Ca (4)	Vodovodní voda			3x ethanol

Každý ze vzorků pro měření byl připraven smíšením připravených sraženin  $\text{CaF}_2$  s  $\text{PbF}_2$  v definovaném hmotnostním poměru 1:4. Přibližně 5 mg směsi bylo převedeno pomocí pneumatického lisu do měděných či titanových katod [Obrázek 11], které byly společně umístěny do tzv. magazínu. Magazín naplněný katodami byl posléze vložen do cesiového iontového zdroje v rámci zařízení MILEA.



Obrázek 11 - Připravené vzorky práškových směsí s  $\text{CaF}_2$  v měděných katodách.

### 9.3 Optimalizace měřících parametrů

Nejdůležitějším krokem v rámci měření pomocí zařízení MILEA byla optimalizace a správné nalezení všech softwarových a hardwarových parametrů samotného zařízení, jež analogicky k měření na Tandetronu podmiňují správnost získaných dat. Veškeré známé publikace věnující se problematice měření izotopu  $^{41}\text{Ca}$  zahrnují užití urychlovačů o řádově vyšších terminálových napětí (jednotky MV) na rozdíl od námi využívaného s maximálním terminálovým napětím 300 kV. Z tohoto důvodu je nalezení vhodných parametrů v rámci podmínek tohoto měření složitým krokem, který bude z jednou hlavních náplní dalších prací věnující se této problematice. Nicméně, díky znalostem několika parametrů využívaných pro stanovení izotopů s podobně hmotnými ionty, např.  $^{26}\text{Al}$  a  $^{129}\text{I}$ , bylo možné některé přibližné výchozí hodnoty z parametrů vypočítat a následně doladit. Nastavené a naměřené parametry zařízení MILEA vizte [Tabulka 4, Tabulka 5, Tabulka 6].

*Tabulka 4 – Tabulka naměřených parametrů vápníkových vzorků o různé výchozí čistotě pomocí urychlovačového hmotnostního spektrometru MILEA.*

Parametr	Vzorek			
	$\text{CaF}_2$ (1)	$\text{CaF}_2$ (2)	$\text{CaF}_2$ (3)	$\text{CaF}_2$ (4)
LE proud [nA]	80,33	94,06	90,68	71,56
HE proud [nA]	90,71	108,26	103,38	81,59
Transmise [%]	44	43	44	44

Tabulka 5 - Tabulka nastavených parametrů urychlovačového hmotnostního spektrometru MILEA.

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Source Cathode Potential	-8,254 kV	ANA Steerer X	-205,4 V
Source Ion Potential	-37,596 kV	ANA Steerer Y	41,5 V
Source Ionizer Heating	15,16 A	Accelerator	261,90 kV
Cesium Reservoir	130 °C	Stripper Control	4,66 MPa
Source Extractor Potential	-0,650 kV	Outer Quadropole/PS 1	9,36 kV
Source Steerer X	-173,3 V	Quadropole PS 2	-9,37 kV
Source Steerer Y	-10,1 V	Y-steerer/PS 3	-9,35kV
Source Box-Lens	-17,258 kV	Inner Quadropole / PS 4	9,14 kV
LE ESA	-4,21 kV	Quadropole PS 5	-8,93 kV
LE Magnet	677,72 mT	HE 1 Magnet	-617,48 mT
Pulse A	0,912 kV	HE ESA	27,03 kV
Pulse B	-2,776 kV	HE 2 Magnet	-606,71 mT
Pulse Baseline	0,411 kV		

Tabulka 6 - Nastavení parametrů Faradayových detektorů použitých k měření iontových proudů.

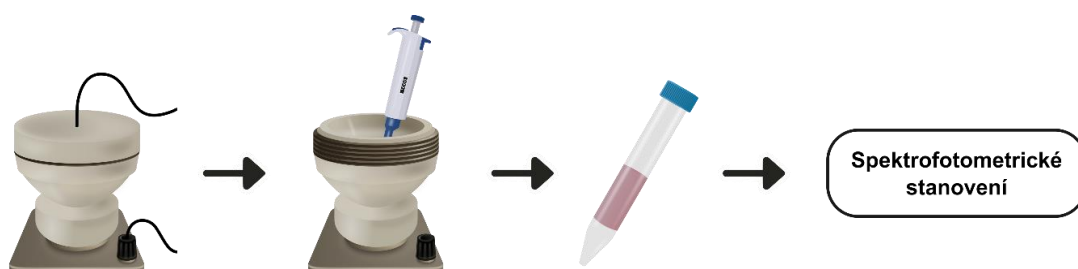
Označení Faradaye	Detekovaná forma	Rozsah	Integrační čas	Integrátor
LE-1	$[^{40}\text{CaF}_3]^-$ $[^{40}\text{CaF}_4]^-$	300 nA	1700 $\mu\text{s}$	LE-2, normal
HE-4	$\text{Ca}^{2+}$			HE-6, normal

## 10 Elektrodepozice niklu

### 10.1 Motivace

Za účelem zjištění ideálních chemických podmínek deponovaného roztoku nikelnatých kationtů byla provedena sada experimentů, jež navazovala na optimalizační experimenty provedené v předchozí výzkumné práci [14]. Cílem této části je také nalézt alternativní a potenciálně lepší způsob detekce izotopů niklu změnou finálního kroku přípravy vzorku k radiometrickému stanovení.

Proces stanovení sestává ze dvou částí, a to části elektrodepoziční, týkající se přípravy vzorku v rámci budoucí analytické metody a části extrakční, která v neaktivních experimentech slouží jako rychlá metoda stanovení zbytkové koncentrace niklu v testovaných roztocích. V první části je připraven roztok nikelnatých kationtů o známých parametrech, tj. o známém pH, teplotě, koncentraci dílčích složek ad. Během depozice niklu na elektrodě jsou ve vybraných časových intervalech odebírány alikvótní podíly pro stanovení průběžné koncentrace niklu. Odebraná část roztoku je následně smíšena s roztokem DMG za vzniku sytě růžového komplexu a pH roztoku je poté upraveno přidávkem  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Vzniklý komplex  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  je posléze extrahován do  $\text{CHCl}_3$  za vzniku sytě žlutého roztoku. Komplex v organické fázi je konečně předložen do křemenné kyvety a je proměřována jeho absorbance, která je přímo úměrná koncentraci přítomných nikelnatých iontů vázaných v komplexu. Absorbance je poté přepočtena na procentuální úbytek nikelnatých kationtů a tento parametr je vyneseno do závislosti na době depozice. Krokové schéma procesu lze nahlédnout na [Obrázek 12].



Obrázek 12 - Grafické znázornění postupu přípravy extrakčního systému.

Kýženým výstupem optimalizačních experimentů je nalezení takového systému, jenž bude splňovat požadavky kladené na experiment s radionuklidem  $^{63}\text{Ni}$ . Mezi tyto požadavky se mimo jiné řadí reprodukovatelná kvantitativní redukce niklu na katodu, přičemž vrstva depozitu by měla být homogenní a pevně ulpívat na povrchu katody. Mezi stanovovanými proměnnými parametry je mimo jiné výběr přítomných sloučenin, jejich koncentrace a speciace. Dále pH roztoku, jeho teplota, vkládané napětí, maximální dosažitelná proudová

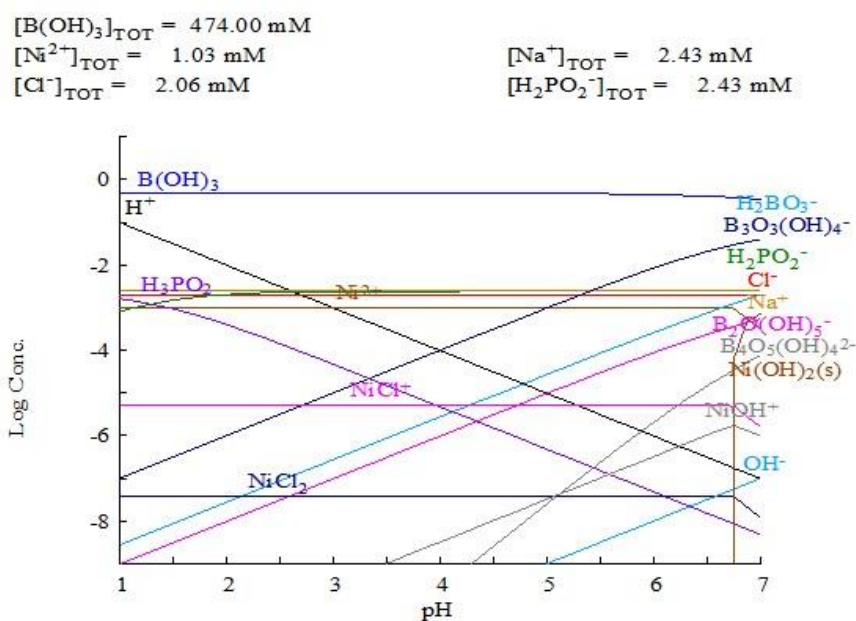
hustota a konečně doba experimentu. Samotný experiment je poté rozlišen do tří částí, kdy v **kapitole 10.2** je navržen, vybrán a charakterizován depoziční systém. Tento systém je posléze v **kapitole 10.3** optimalizován a v **kapitole 10.4** využit pro systém obsahující izotop  $^{63}\text{Ni}$ .

## 10.2 Volba a charakterizace roztoku

V závislosti na již zjištěných skutečnostech z minulých experimentů [14] byl navržen systém, v němž se mimo nikelnaté kationty a pufrací prostředí ve formě  $\text{H}_3\text{BO}_3$  využívá rovněž autokatalytické redukční činidlo  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , které při probíhající elektrodpozici napomáhá redukci nikelnatých iontů a synergicky zvyšuje účinnost procesu. V případě systému neobsahujícího  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , či obsahujícího jiné iontové složky nebylo dosaženo uspokojivých výsledků jak z kvantitativního, tak kvalitativního hlediska.

### 10.2.1 Speciační diagram

Na základě známého složení přítomných složek, teploty a konstant stability lze provést numerický výpočet a vykreslit teoretický speciační diagram příslušného elektrodpozicičního systému [**Obrázek 13**]. Z přiloženého diagramu lze nahlédnout, že vedle kýžených přímo deponovatelných nikelnatých kationtů jsou v roztoku přítomny i kladně nabitě nikelnaté komplexy  $[\text{Ni}(\text{Cl})]^+$  a  $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$ , které se budou v závislosti na vloženém napětí na katodě redukovat společně s kationty  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{H}^+$  a celý tento proces ovlivňovat z hlediska svých různých adsorpčních a reakčních schopností.



**Obrázek 13** - Speciační diagram pro uvažovaný deponovaný roztok nikelnatých kationtů. Vykresleno pomocí softwaru Hydra.

### 10.3 Optimalizace depozičního procesu při vybraných podmínkách

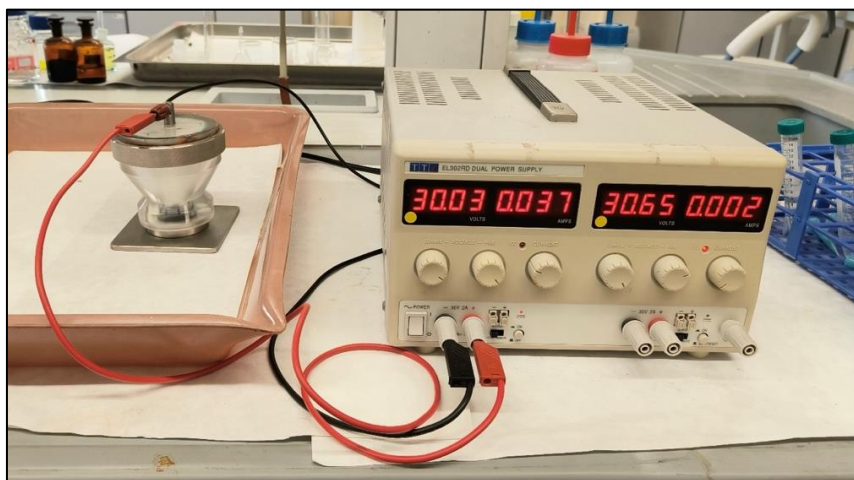
V závislosti na navrženém modelovém systému z předchozí kapitoly byly připraveny elektrodepoziční roztoky o následujících parametrech [Tabulka 7].

*Tabulka 7 - Tabulka složení deponované směsi nikelnatých kationtů a parametrů elektrodepozice. Označení experimentů koresponduje s jejich označením v dalším textu.*

Sloučenina	Experiment	Koncentrace [mmol.dm <sup>-3</sup> ]
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Všechny	474
NiCl <sub>2</sub>	1A, 1B, 1B*, 1C	1,03
	2A	0,77
	2B	0,52
	2C	0,26
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	1A	0,49
	1B, 1B*, 2A, 2B, 2C	2,43
	1C	4,79
Parametr	Experiment	Hodnota
Napětí [U]	Všechny	~ 30 V
Proudová hustota [σ]	1A, 2C	~ 0,2 A.cm <sup>-2</sup>
	1B, 1B*, 2A, 2B	~ 0,4 A.cm <sup>-2</sup>
	1C	~ 0,6 A.cm <sup>-2</sup>
Doba [t]		90 minut
Intervaly odbírání [t <sub>i</sub> ]		15 minut

### 10.3.1 Postup přípravy

Do 50ml plastového rezervoáru elektrodepoziční cely bylo předloženo přesně 38 ml 0,485M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  a 0,4 ml 0,103mM roztoku  $\text{NiCl}_2$ . K této směsi bylo posléze předloženo přesné množství  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , přičemž toto množství bylo v optimalizačních experimentech voleno jako 0,49; 2,43 a 4,79  $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Hodnota pH těchto roztoků byla změřena pomocí pH metru jako 4,5. Po předložení lázně do rezervoáru byla cela uzavřena a zapojena k napěťovému zdroji, přičemž na rozdíl od předchozích experimentů, byl proces veden v potenciostatickém zapojení při napětí přibližně 30 V. V závislosti na množství iontů v uvažovaném systému, které je dáno rozličným množství  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  v jednotlivých experimentech, bylo při konstantním vloženém napětí dosahováno různých proudových hustot v rozmezí hodnot 0,02 až 0,06  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Po patnácti minutových časových intervalech bylo do 15ml extrakčních zkumavek odebíráno 490  $\mu\text{l}$  roztoku z cely. K tomuto objemu bylo přidáno 0,5 ml roztoku 1% DMG rozpuštěného v etanolu a tři kapky 25% roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$  pro úpravu pH na přibližnou hodnotu 10. Objem byl doplněn destilovanou vodou na 5 ml a zkumavka byla pečlivě promíšena pomocí třepačky po dobu jedné minuty. Po promíšení bylo do každé extrakční zkumavky předloženo 2 ml  $\text{CHCl}_3$ . Opětovným promíšením na třepačce došlo k přechodu nikelnatého komplexu do organické fáze, přičemž tento přechod je viditelný změnou sytě růžového zbarvení na žluté. Míra úbytku nikelnatých iontů byla analyzována skrze spektrofotometrické stanovení komplexu  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  při vlnové délce 375 nm se známým extinkčním koeficientem  $3,2\cdot 10^3 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ . [50] Naměřená absorbance byla posléze přepočtena na koncentraci nikelnatých kationtů v depoziční cele a ta dále přepočtena na procentuální úbytek nikelnatých kationtů během elektrodepozičního procesu v závislosti na čase. Samotný postup extrakce včetně doprovodných fotografií lze poté nahlédnout ve výzkumné práci [14].



Obrázek 14 - Fotografie zapojení elektrodepozičního systému.

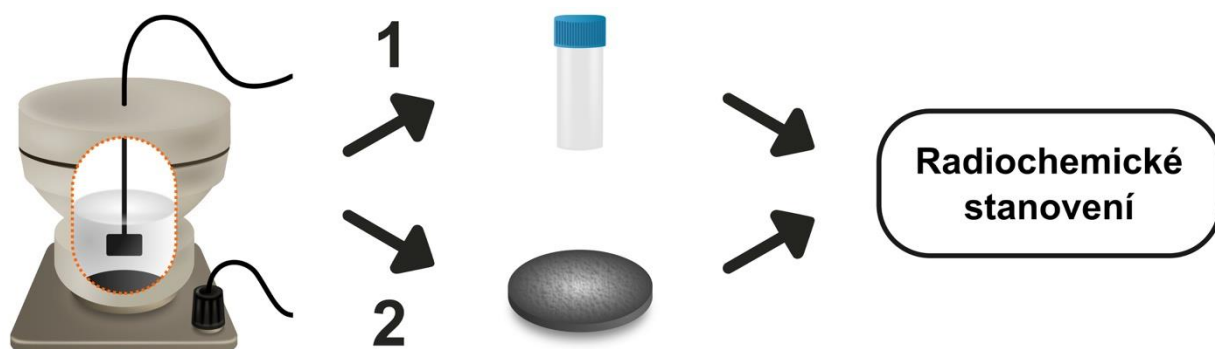


### 10.3.2 Koncentrace nikelnatých kationtů

Pro aktivní experiment a možnost aplikovat postup s reálnými vzorky je nezbytné, aby proces probíhal i s velmi nízkou koncentrací nikelnatých kationtů v elektrodepozičním roztoku. Z tohoto důvodu byla v již navrženém systému pozměněna koncentrace nikelnatých kationtů a byla sledována míra poklesu množství nikelnatých kationtů v čase pro různé výchozí koncentrace. Až na pozměněné odebírané objemy roztoku byl postup přípravy těchto roztoků a nastavené parametry analogický k *experimentu 1B* v **kapitole 10.3.1**. Složení dílčích roztoků 1B, 2A, 2B a 2C vizte [Tabulka 7].

### 10.4 Elektrodepozice aktivního vodného roztoku $^{63}\text{Ni}$

Postup přípravy aktivního roztoku byl analogický tomu v **kapitole 10.3.1** (Experiment 1B, zde značen 1B\*), avšak v tomto případě bylo k roztoku navíc přidáno 20  $\mu\text{l}$  aktivního roztoku  $^{63}\text{NiCl}_2$  o měrné aktivitě 96,42 kBq/ml. Během elektrodepozice bylo každých 15 minut odebíráno 100  $\mu\text{l}$  alikvotu do plastových 5ml scintilačních vialek, do kterých byly posléze přidány 4 ml scintilačního koktejlu Ultima-Gold AB<sup>TM</sup>. Vzorky v scintilačních vialkách byly posléze proměřeny pomocí LSC (Thriathler; nastavení: 3x 300 s, okno 40-400, metoda  $^3\text{H}$ ) a z výsledných aktivit byla sestrojena závislost poklesu měrných aktivit během procesu elektrodepozice. Depozit na elektrodě byl posléze vložen do rozpůlené plastové vialky a po zalití 10 ml scintilačního koktejlu proměřen (Thriathler; nastavení: 3x 300 s, okno 36-400, metoda  $^3\text{H}$ ). Výsledky vizte v **kapitole 13.3.1**.



Obrázek 15 - Schéma postupu elektrodepozice aktivního vzorku.

#### 10.4.1 Stanovení účinnosti detekce měření planžety

Pro stanovení účinnosti detekce byl na povrch planžety předložen 1  $\mu\text{l}$  aktivního roztoku  $^{63}\text{Ni}$  o aktivitě 101,4 Bq, který byl následně odpařen pod UV lampou. Planžeta s odparkem byla následně vložena na dno rozřizlé plastové vialky a postupně zalita 1, 2, 3, 5, 7, 10 a 15 ml scintilačního koktejlu. Po každém přidavku byla v takto definované geometrii měřena odezva pomocí přístroje Triathler (Nastavení: 3x 300 s, okno 36-400, metoda  $^3\text{H}$ ) a výsledná

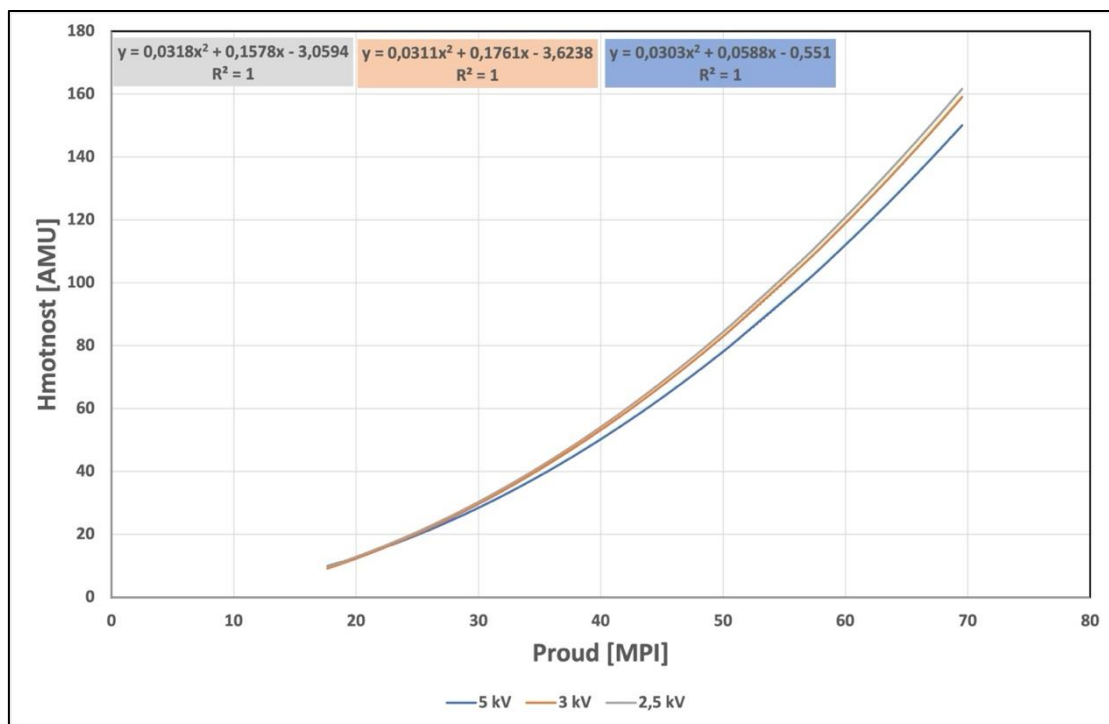
odezva byla vynesena jako funkce objemu. Paralelně k tomu byla měřena aktivita 1  $\mu\text{l}$  aktivního roztoku  $^{63}\text{Ni}$  o aktivitě 101,4 Bq postupně jednotlivými přídávky scintilačního koktejlu rozpouštěného ve stejných objemech jaké byly přidávány k planžetě, tedy za geometricky stejných podmínek měření. Účinnost detekce byla stanovena jak pro nikl v koktejlu, tak nikl deponovaný na planžetě. Výsledky vizte v **kapitole 13.3.2**.

## **VÝSLEDKY A DISKUSE**

## 11 Hmotnostní spektrometrie – Tandetron 4310 MC

### 11.1 Kalibrace hmotnost/proud

Pro přepočítání mezi hmotnostmi analyzovaných iontových forem a měřeného proudu na magnetu pro různé terčové napětí bylo vycházeno z kalkulačky zakomponované v samotném softwaru Tandetronu 4130 MC.



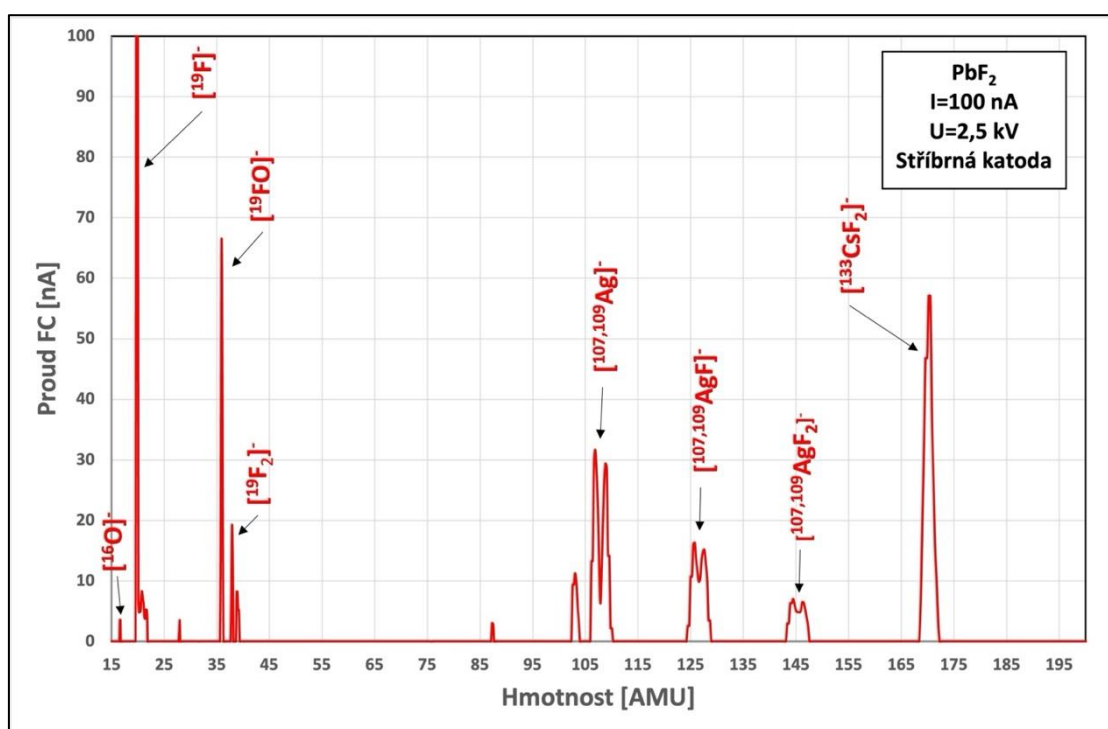
*Obrázek 16 - Závislost hmotnosti iontových forem na měřeném proudu na magnetu při napětích: 2,5 kV, 3 kV a 5 kV.*

### 11.2 Hmotnostní spektrum pozad'ových vzorků

Pro sérii pozad'ových experimentů bylo vycházeno ze dvou sloučenin. V prvním případě se jednalo o  $\text{PbF}_2$ , který dodával fluoridové ionty a zároveň ionty olova neinterferující se sledovanými atomárními a molekulárními ionty. Druhým vzorkem byl  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , jež analogicky k  $\text{PbF}_2$  fungoval jako donor kyslíku a zároveň europium, které nepůsobilo žádné hmotnostní interference. Paralelně k těmto sloučeninám byl proměřen rovněž vzorek stříbra v měděné katodě, které slouží jako pozadí pro experimenty se stříbrem, palladiem a mědí.

Cílem měření hmotnostních spekter pozad'ových vzorků bylo zjištění, jaké iontové formy tvoří a jak intenzivní jsou jejich iontové výtěžky, popřípadě zjištění, zda-li nedochází ke vzniku nevhodných iontových forem, které by mohly interferovat s těmi zájmovými. Pro experimenty s  $\text{PbF}_2$  a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  bylo využito stříbrných katod a množství přidávaných vzorků činilo přibližně 200 mg. Pro hmotnostní spektrum  $\text{PbF}_2$  [Obrázek 17] bylo zjištěno, že

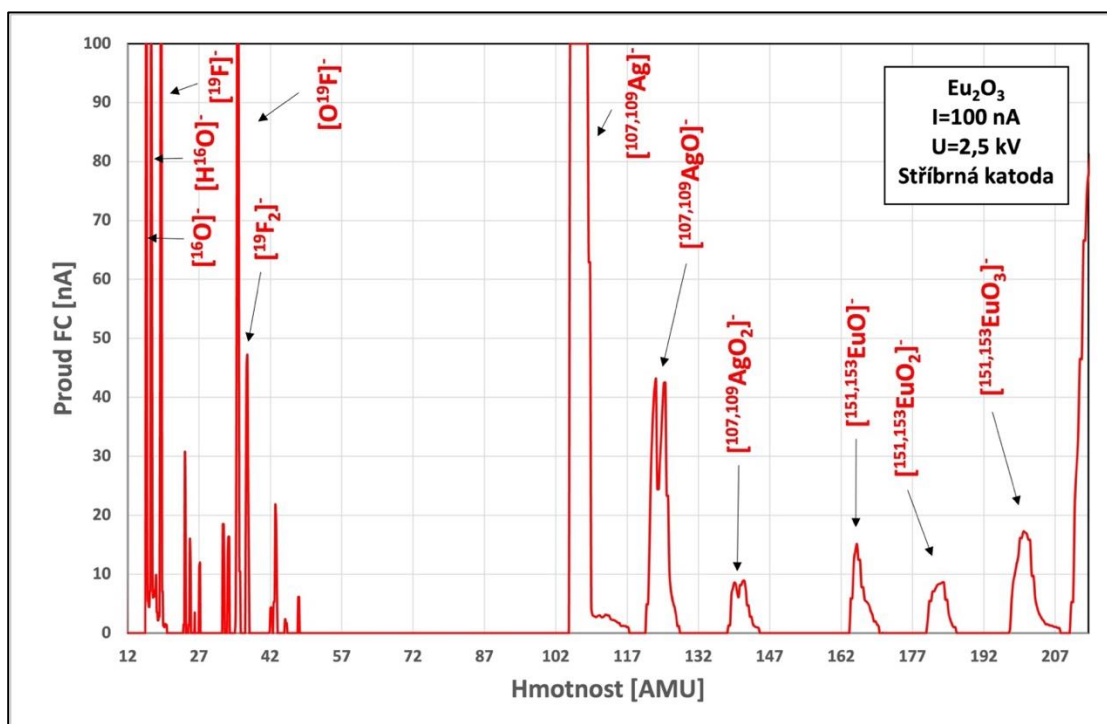
v první části spektra [0 AMU – 40 AMU] dochází ke vzniku velkého množství iontových forem, především tvořených kombinací fluoridických a oxidických iontů. V prostřední části hmotnostního spektra [40 AMU - 100 AMU] lze nahlédnout prostor, ve kterém se nenachází žádné iontové formy a díky tomu lze využít tento systém k analýze sledovaných prvků, neboť jejich hmotnost  $[X]^-$ , popřípadě v některých případech hmotnost jejich fluoridů  $[XF]^-$  či oxidů  $[XO]^-$ , spadá do tohoto prostoru. V poslední hmotnostní části [100 AMU – 200 AMU], lze nahlédnout dublety představující izotopy stříbra  $[^{107,109}\text{Ag}]^-$  z použité katody. Tento dublet je následován dalšími dublety, které představují fluoridy těchto izotopů  $[^{107,109}\text{AgF}_x]^-$ , přičemž se vzrůstajícím  $x$  klesá jejich intenzita. Poslední intenzivní pík při hmotnosti 171 AMU představuje  $[^{133}\text{CsF}_2]^-$ , jehož průvodcem je cesium využívané v iontovém zdroji.



**Obrázek 17** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{PbF}_2$  ve stříbrné katodě.

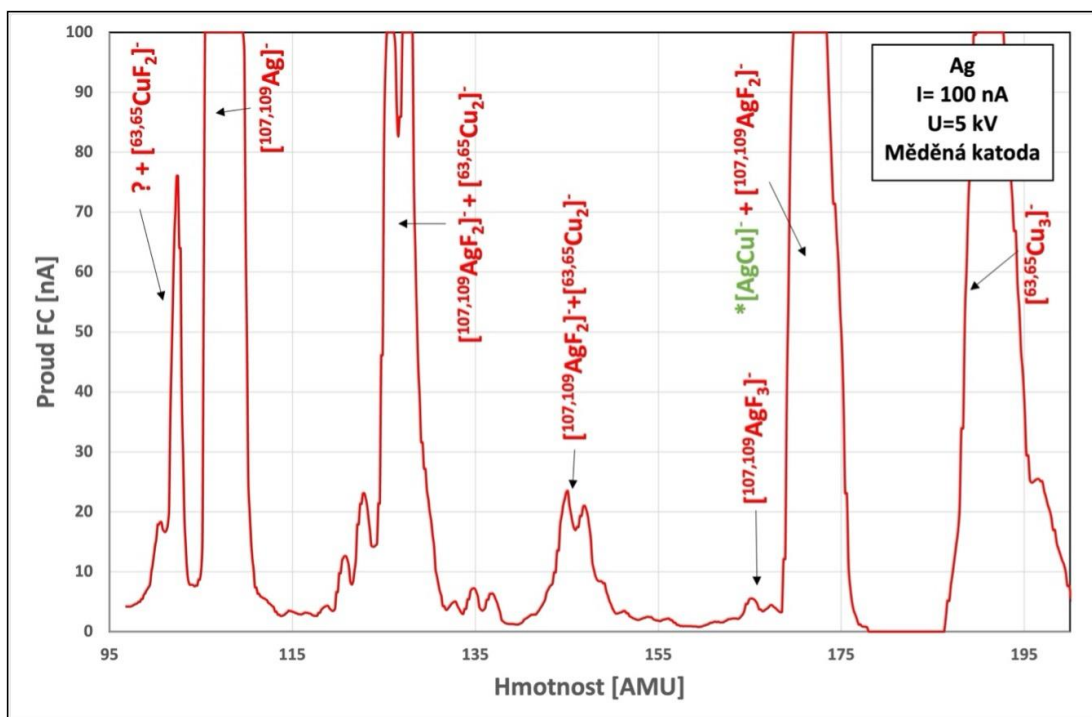
Pro případ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [**Obrázek 18**] bylo zjištěno, že v první části spektra [0 AMU - 40 AMU] dochází rovněž ke vzniku mnoha iontových forem, analogicky k  $\text{PbF}_2$  kombinacemi oxidů a minoritně fluoridů. Fluoridy se v měření vyskytovaly ve formě nečistot z předchozích hmotnostních analýz. Analogicky k předchozímu spektru nedochází v hmotnostním rozmezí [40 AMU - 100 AMU] ke vzniku žádných píků a lze tuto sloučeninu rovněž využít k hmotnostní analýze sledovaných izotopů z již nastíněného důvodu. V poslední části spektra [100 AMU – 200 AMU] lze nahlédnout dublety od izotopů stříbra  $[^{107,109}\text{Ag}]^-$ , které

jsou následovány dublety oxidů  $[^{107,109}\text{AgO}_x]^-$ , kdy analogicky k fluoridům se vzrůstajícím  $x$  klesá intenzita píků. Po těchto dubletech lze nahlédnout vznik oxidů europia  $[^{151,153}\text{EuO}_x]^-$ , kdy nelze z použitého rozlišení oddělit dvojici izotopů, tj.  $^{151}\text{Eu}$  a  $^{153}\text{Eu}$ .



**Obrázek 18** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve stříbrné katodě.

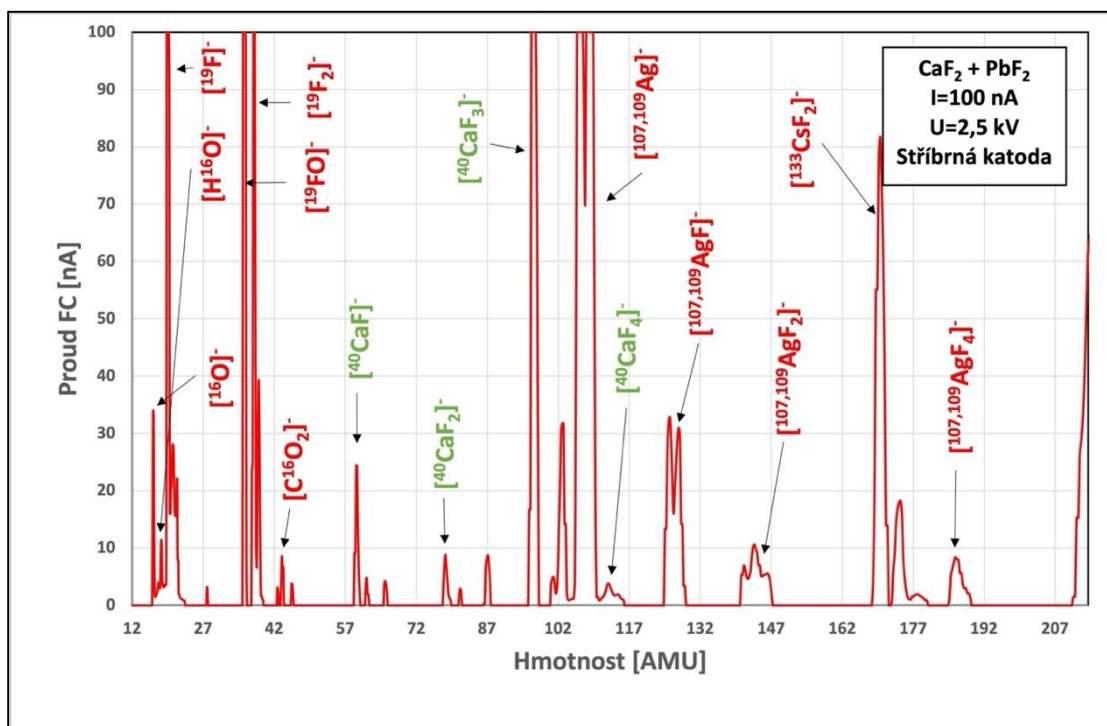
V případě analýzy stříbra v měděné katodě [**Obrázek 19**] bylo naměřeno hmotnostní spektrum, v němž v první části [95 AMU – 150 AMU] jsou iontové formy náležící převážně kombinacím stříbra a mědi s fluoridy, tj. atomární stříbro  $[^{107,109}\text{Ag}]^-$ , fluoridy stříbra  $[^{107,109}\text{AgF}_x]^-$ , fluoridy mědi  $[^{63,65}\text{CuF}_x]^-$  a měď ve formě  $[^{63,65}\text{Cu}_2]^-$ . V druhé části spektra [150 AMU – 200 AMU] se nachází komplexní pík, jenž sestává z  $[^{133}\text{CsF}_2]^-$  a další iontové formy, kterou by dle teoretických předpokladů mohla představovat iontová forma  $[^{107,109}\text{Ag}^{63,65}\text{Cu}]^-$ . Bohužel nelze z tohoto spektra jednoznačně určit existenci tripletu této iontové formy, jejímu stanovení se dále věnuje **kapitola 11.12**.



**Obrázek 19** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek stříbra v měděné katodě.

### 11.3 Hmotnostní spektrum - $\text{CaF}_2 + \text{PbF}_2$ (Ag)

Z porovnání hmotnostních spekter  $\text{CaF}_2$  [Obrázek 20] a pozadového  $\text{PbF}_2$  [Obrázek 17] lze vidět vznik mnoha iontových forem, které jsou majoritně tvořeny vápníkem a minoritně nečistotami, které se ve vzorku nacházely. V první hmotnostní části [0 AMU – 40 AMU], analogicky k hmotnostnímu spektru  $\text{PbF}_2$ , dochází ke vzniku iontových forem, jenž odpovídají kombinacím iontů oxidu, fluoridu, popřípadě uhlíku ve formě nečistoty. V prostřední části hmotnostního spektra [40 AMU – 100 AMU] lze vidět mimo jiné vznik tří pík, které představují fluoridy vápníku  $[\text{}^{40}\text{CaF}_x]^-$ , kdy iontová forma  $x = 3$ , tj.  $[\text{}^{40}\text{CaF}_3]^-$ , poskytuje relativně nejvyšší iontový výtěžek. Na počátku následující hmotnostní části spektra [100 AMU – 200 AMU] lze vidět málo intenzivní pík, který pravděpodobně představuje  $[\text{}^{40}\text{CaF}_4]^-$ , nicméně pík je velice málo intenzivní a může být pouze kombinací odlišných iontových forem s podobnou hmotností. Mimo píky představující fluoridy vápníku lze ve spektru vidět pozadové iontové formy, které sestávají z kombinace stříbra a fluoridů, tj.  $[\text{AgF}_x]^-$ .

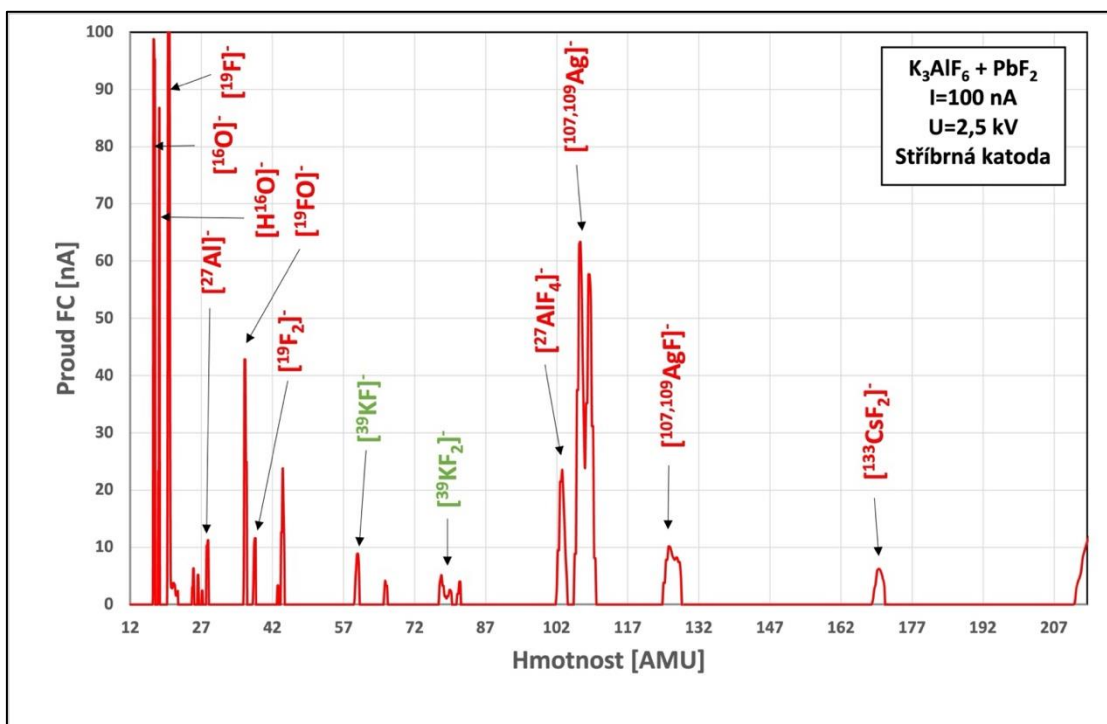


**Obrázek 20** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{CaF}_2$  s  $\text{PbF}_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

#### 11.4 Hmotnostní spektrum – $\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{PbF}_2$ (Ag)

V hmotnostním spektru  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  [Obrázek 21] s pozadovým  $\text{PbF}_2$  lze pozorovat, analogicky k hmotnostnímu spektru pozadí [Obrázek 17], velké množství píků v hmotnostním rozmezí 16 až 42 AMU, které odpovídají zejména iontovým formám s oxidy a fluoridy. Navíc se v této části vyskytuje hliník v atomární iontové formě  $[\text{}^{27}\text{Al}]^-$ , který je posléze doprovázen při hmotnosti 102 AMU iontovou formou  $[\text{}^{27}\text{AlF}_4]^-$  s relativně vysokým iontovým výtěžkem. V další části spektra [50 AMU – 100 AMU] lze vidět dvojici píků, které představují fluoridové ionty  $[\text{}^{39}\text{KF}]^-$  a  $[\text{}^{39}\text{KF}_2]^-$  s relativně nízkým iontovým výtěžkem. Porovnáním iontových forem draslíku a vápníku [Obrázek 20] je zřejmé, že u vápníku dochází ke tvorbě  $[\text{}^{40}\text{CaF}_3]^-$ . Zbylou část hmotnostního spektra již tvoří pozadové iontové formy stříbra společně s fluoridy.



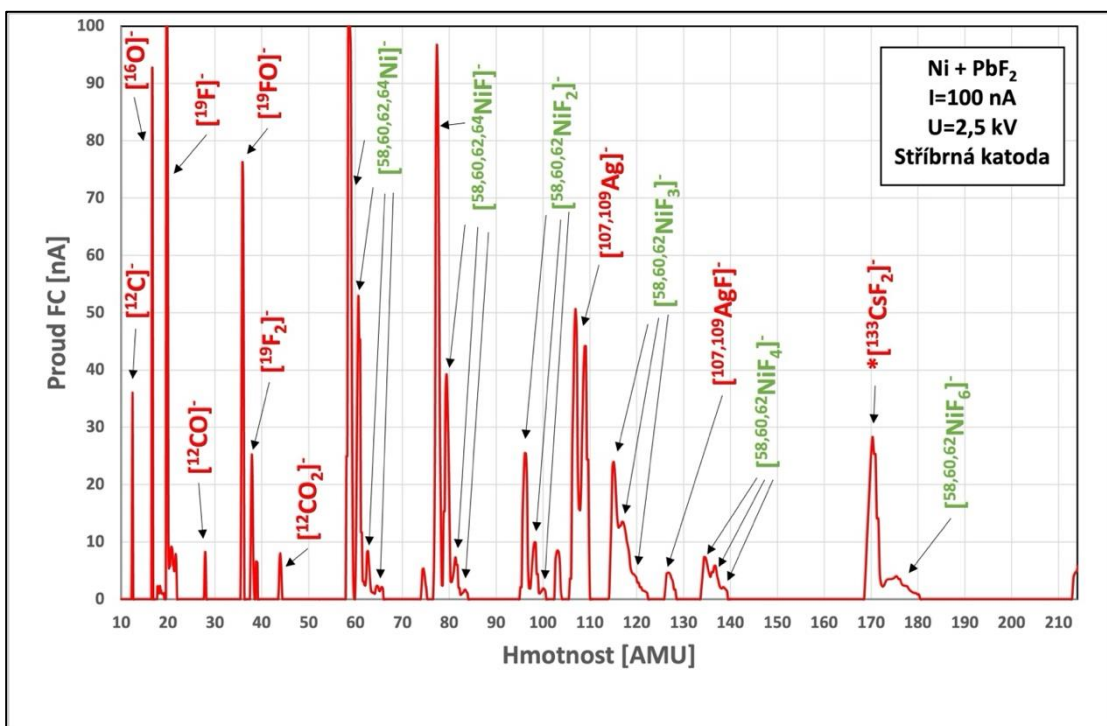


**Obrázek 21** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $K_3AlF_6$  s  $PbF_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

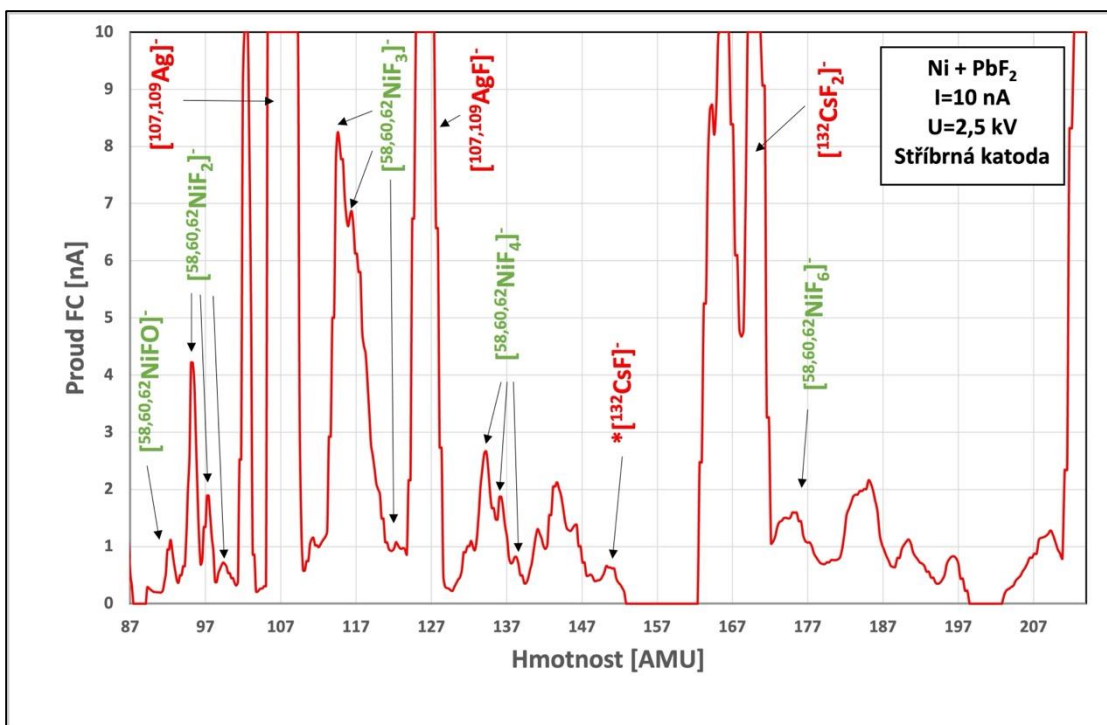
### 11.5 Hmotnostní spektrum - Ni + $PbF_2$ (Ag)

V hmotnostních spektrech kovového práškového niklu s  $PbF_2$  [Obrázek 22], [Obrázek 23] lze vidět vznik velkého množství iontových forem, které jsou majoritně tvořeny niklem, fluoridem, kyslíkem a uhlíkem. Porovnáním naměřeného spektra se spektrem pozadového vzorku  $PbF_2$  [Obrázek 17] je v tomto spektru mnoho podobně vypadajících tetrapletů  $[^{58,60,62,64}NiF]^-$ , popřípadě tripletů  $[^{58,60,62}NiF_x]^-$  u iontových forem s  $x > 1$ . V první části hmotnostního spektra lze nahlédnout iontové formy, které jsou tvořeny kombinacemi fluoru, kyslíku a uhlíku. Od přibližné hmotnosti 60 AMU dochází ke vzniku již zmíněných iontových forem niklu a fluoridu. Mimo tyto píky lze vidět i iontové formy, které pochází od pozadových atomů, převážně fluoridy stříbra  $[^{107,109}AgF_x]^-$ .

Na základě tohoto hmotnostního spektra lze tedy říci, že nikl tvoří pouze ionty  $[^{58,60,62,64}Ni]^-$  a  $[^{58,60,62,64}NiF_x]^-$ , kdy se vzrůstajícím  $x$  dochází k poklesu iontových výtěžků, což koresponduje s již obdrženými daty s předchozího měření. Analogicky k předchozímu měření nebylo možné naměřit formu, kde  $x = 5$ , čímž je rovněž potvrzena hypotéza neexistence této iontové formy v rámci podmínek tohoto měření. Detailnější sken tohoto rozmezí vizte na [Obrázek 23].



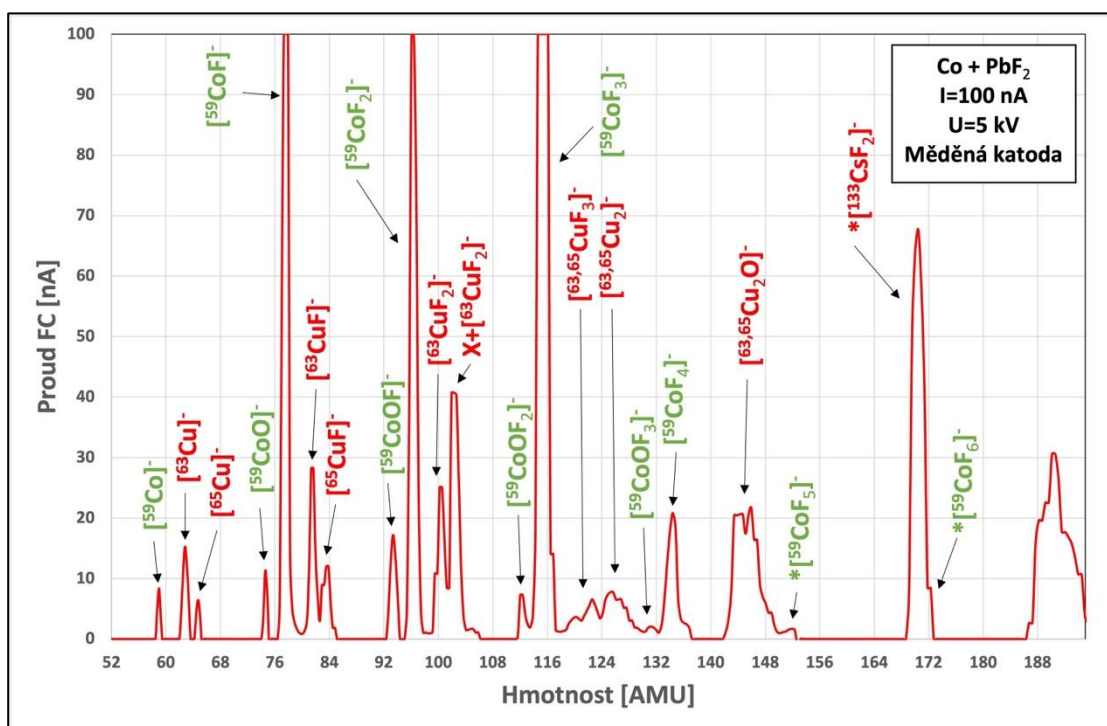
Obrázek 22 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek kovového práškového niklu s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.



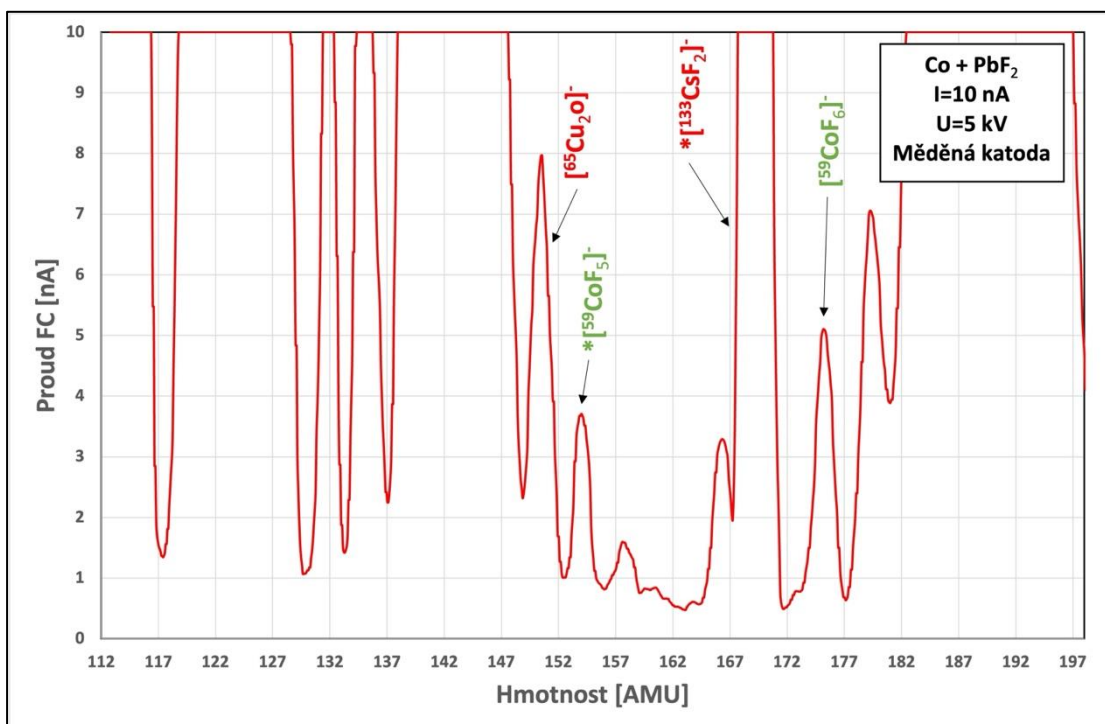
Obrázek 23 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek kovového práškového niklu s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

## 11.6 Hmotnostní spektrum - Co + PbF<sub>2</sub> (Cu)

V případě hmotnostních spekter kobaltu s PbF<sub>2</sub> v měděné katodě [Obrázek 24], [Obrázek 25] lze pozorovat vznik podobných iontových forem jako v případě vzorku s niklem, tj. [<sup>59</sup>CoF<sub>x</sub>]<sup>-</sup>, kde *x* nabývá hodnot 1 až 6. Navíc oproti niklu dochází ke tvorbě směsných fluoridicko-oxidických iontových forem, tj. [CoF<sub>y</sub>O<sub>x</sub>]<sup>-</sup> s různým poměrem indexů *y* a *x*. Na počátku hmotnostního spektra [Obrázek 24] lze vidět relativně málo intenzivní atomární pík kobaltu, [<sup>59</sup>Co]<sup>-</sup>. Další iontové formy již kopírují ty, které jsou tvořeny niklem. Důležitým výstupem z těchto spekter je zjištění, že analogicky k niklu nedochází v rámci podmínek tohoto měření ke tvorbě píku, který by jasně odpovídal iontu [<sup>59</sup>CoF<sub>x</sub>]<sup>-</sup> s *x* = 5. Nicméně, jak je zřejmé z obou spekter, tak se při hmotnosti 155 AMU nachází pík, který by tuto iontovou formu mohl teoreticky představovat.



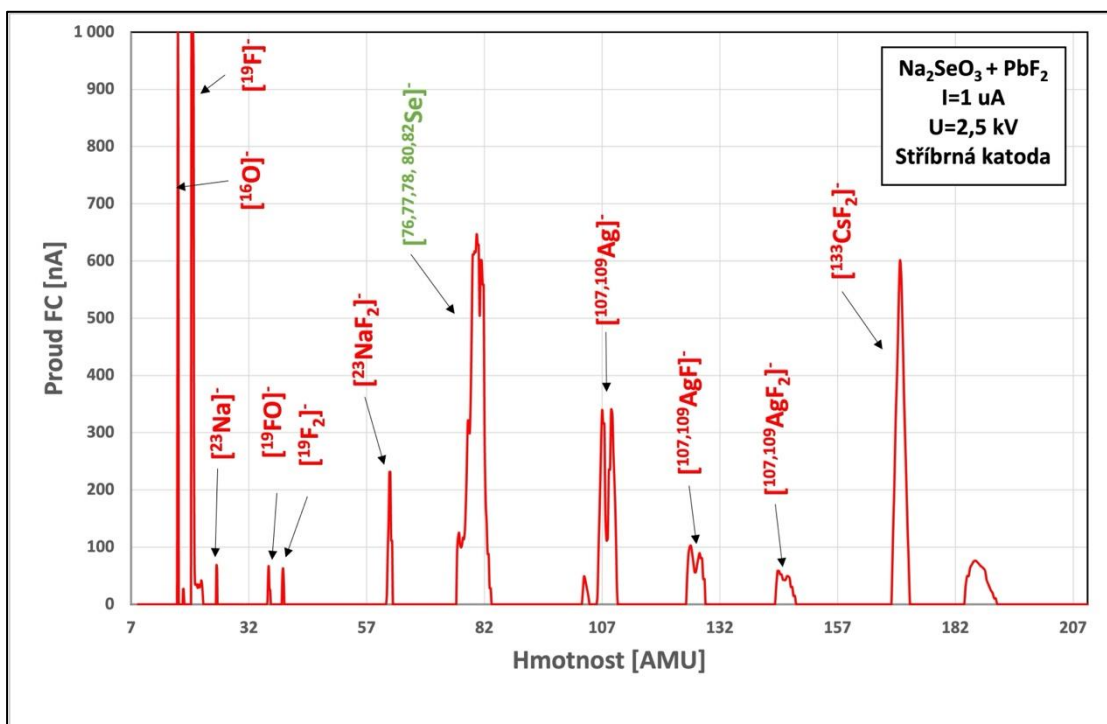
Obrázek 24 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovených iontů pro vzorek kovového práškového kobaltu s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.



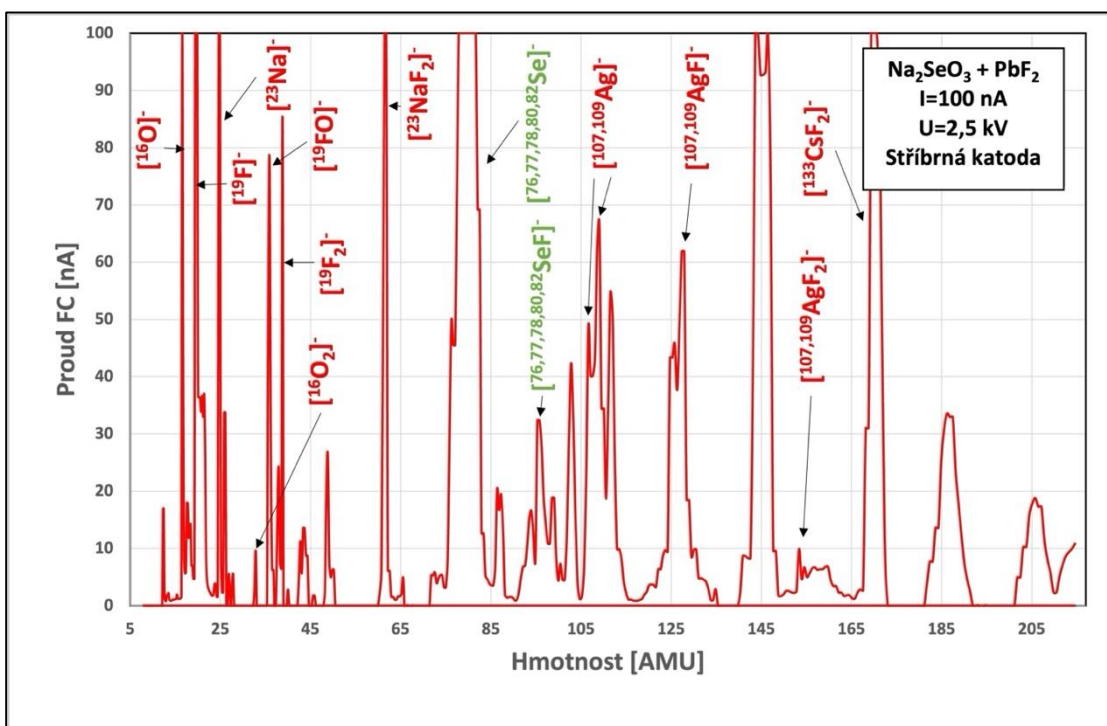
*Obrázek 25 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek kovového práškového kobaltu s  $\text{PbF}_2$  v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.*

### 11.7 Hmotnostní spektrum - $\text{Na}_2\text{SeO}_3 + \text{PbF}_2$ (Ag)

Na hmotnostních spektrech [Obrázek 26] a [Obrázek 27] lze pozorovat rozličné iontové formy vzniklé ionizací  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  společně s  $\text{PbF}_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě. V závislosti na výchozí sloučenině lze v první části spektra nalézt kromě samotných fluoridů a oxidů rovněž sodík, který vedle atomárního iontu  $^{23}\text{Na}^-$  tvoří rovněž i relativně intenzivní iontovou formu  $^{23}\text{NaF}_2^-$  při hmotnosti 61 AMU. V následující hmotnostní oblasti [70 – 100 AMU] lze vidět píky odpovídající izotopům selenu  $^x\text{Se}^-$  dle klasického izotopického složení [Tabulka 12], které nejsou jednotlivě rozlišeny. Při hmotnosti 100 AMU lze ve druhém hmotnostním spektru [Obrázek 27] pozorovat píky s největší pravděpodobností odpovídajícím iontům  $^x\text{SeF}^-$ . Zbylé iontové formy odpovídají iontům stříbra společně s fluoridy, minoritně lze ve spektru nalézt i iontové formy tvořené pravděpodobně sodíkem. Z důvodů nejednoznačných výsledků byla provedena další měření selenu, v nichž v jednom případě bylo užito jiného pozadí ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , vizte kapitola 11.9) a v druhém jiné výchozí sloučeniny selenu (kovový práškový selen, vizte kapitola 11.8).



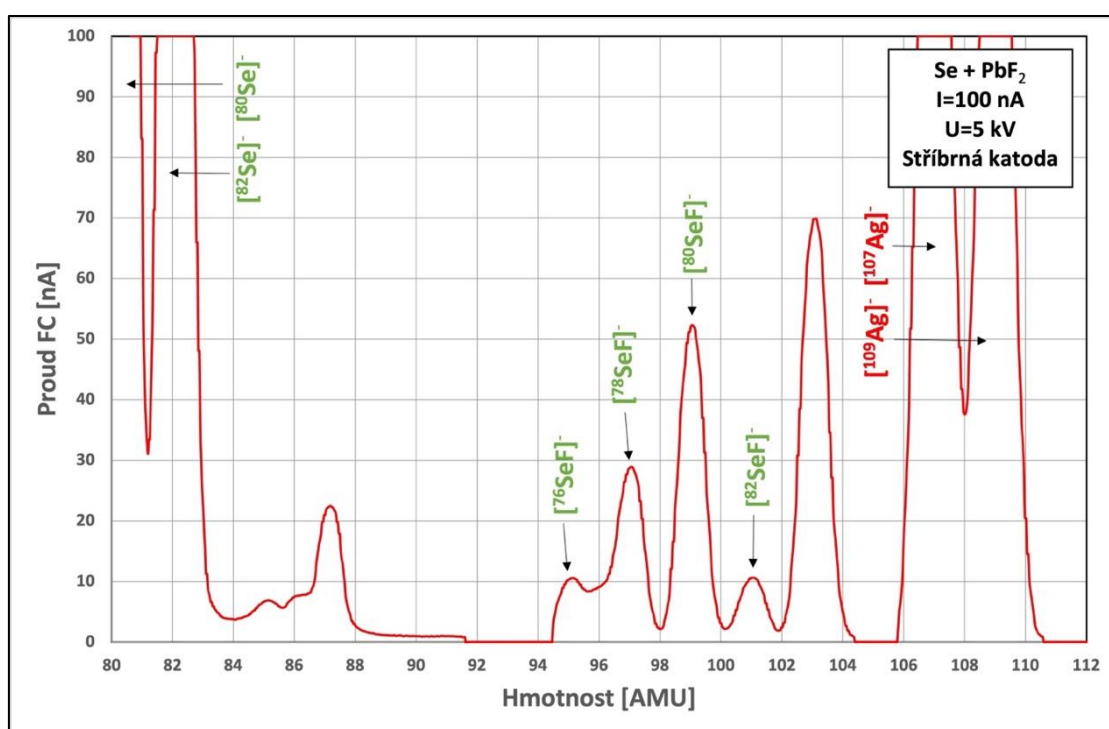
Obrázek 26 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.



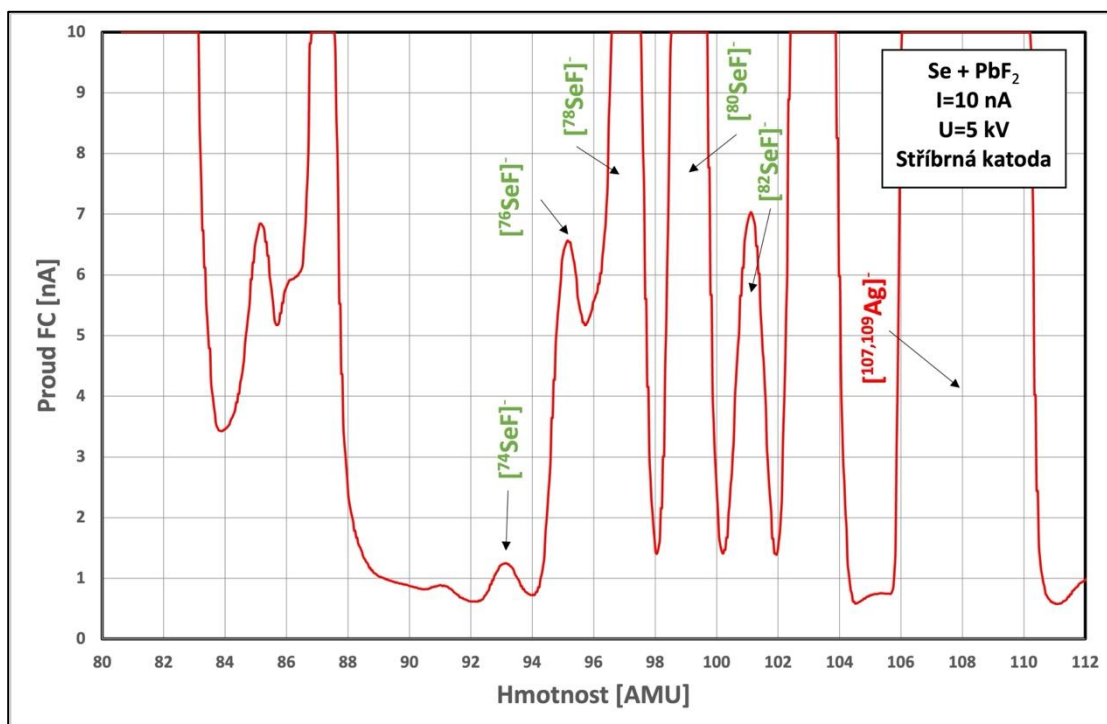
Obrázek 27 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

## 11.8 Hmotnostní spektrum – Se + PbF<sub>2</sub> (Ag)

V níže uvedených hmotnostních spektrech [Obrázek 28], [Obrázek 29] kovového práškového selenu s PbF<sub>2</sub> smíšeného v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě lze vidět jednoznačnější výsledky ve smyslu menšího množství nečistot než-li v případě Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> díky absenci sodíku. Analogicky k předchozímu spektru lze nalézt velice intenzivní píky při hmotnostech 74-82 AMU náležící iontovým formám [Se]<sup>-</sup>. V hmotnostním rozmezí 90 až 105 AMU poté lze nalézt píky, jenž s vysokou pravděpodobností odpovídají iontovým formám [SeF]<sup>-</sup>. Nevýhodou tohoto měření je užití kovového práškového selenu, jenž je toxický a musí s ním být manipulováno s vysokou obezřetností.



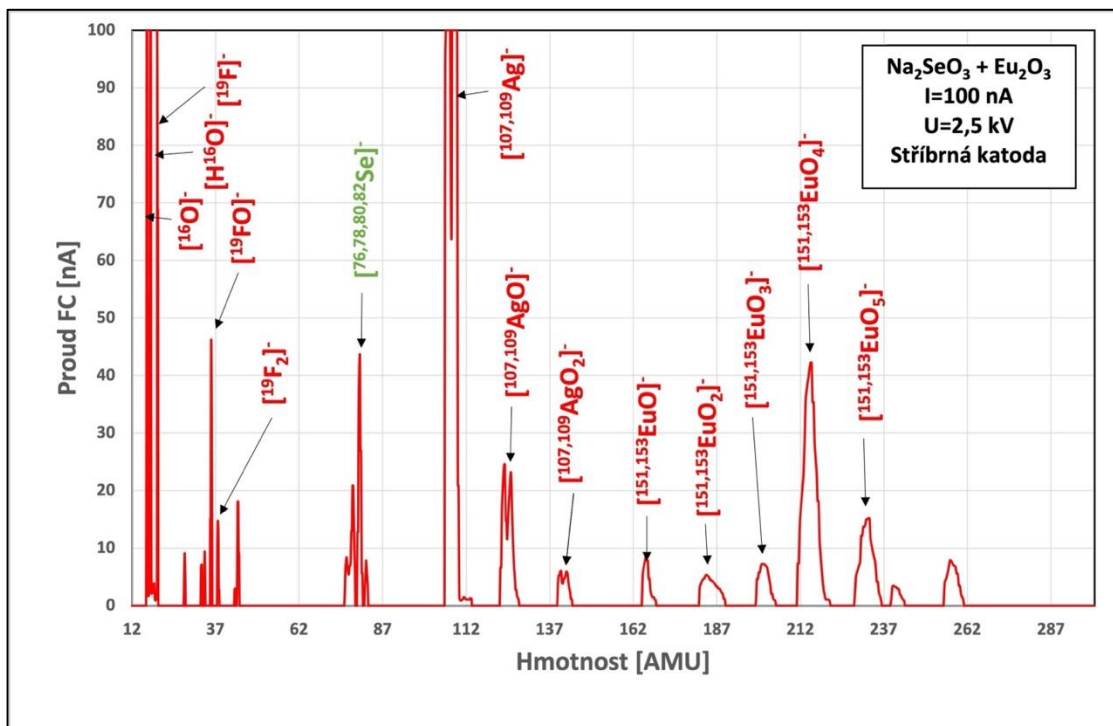
**Obrázek 28** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek selenu s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.



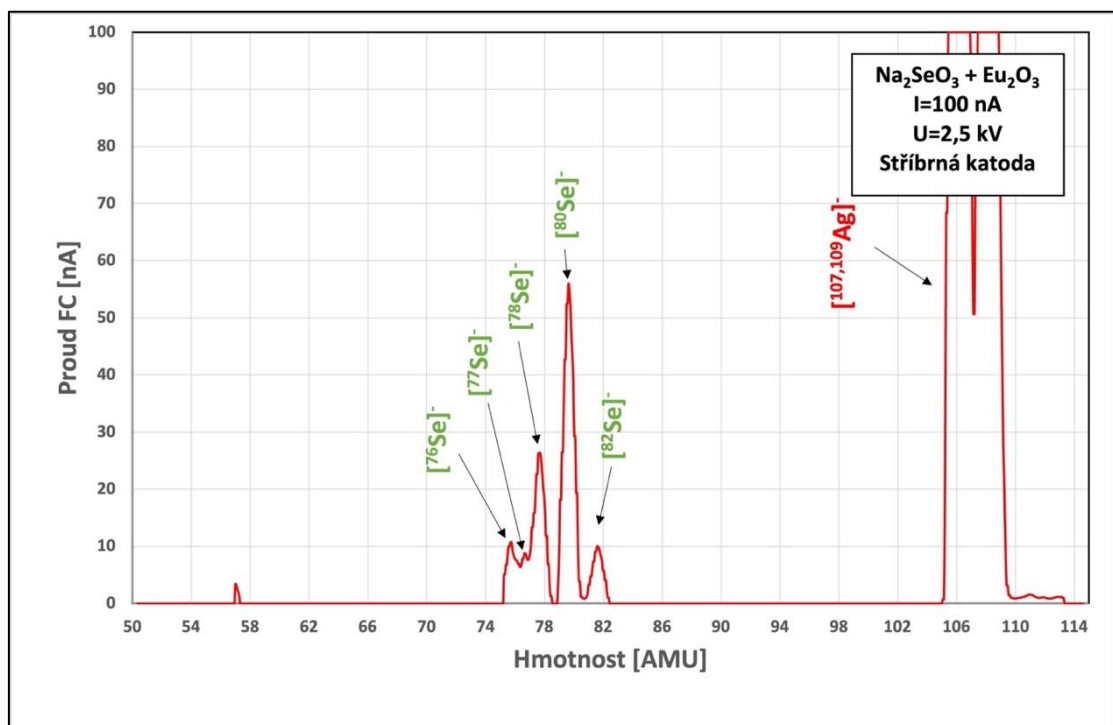
*Obrázek 29 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek selenu s  $PbF_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.*

### 11.9 Hmotnostní spektrum – $Na_2SeO_3 + Eu_2O_3$ (Ag)

Na hmotnostních spektrech [Obrázek 30], [Obrázek 31] lze pozorovat selen ve formě  $Na_2SeO_3$  společně s pozadovým  $Eu_2O_3$  ve stříbrné katodě. Porovnáním se spektrem pozadí [Obrázek 18] lze vidět, že jediným rozdílem je vznik iontových forem selenu ve tvaru  $[^xSe]^-$ . S největší pravděpodobností nedochází tedy ke vzniku jiných iontových forem selenu, například předpokládaného  $[^xSeO_y]^-$ . Z tohoto důvodu bude zapotřebí v příštích měřeních vycházet buďto z jiné výchozí látky, využít jiných hmotnostních poměrů vzorku a pozadí nebo užití fluoridového pozadí, jenž se zdá být v rámci podmínek tohoto měření vhodnější.



**Obrázek 30** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  s  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

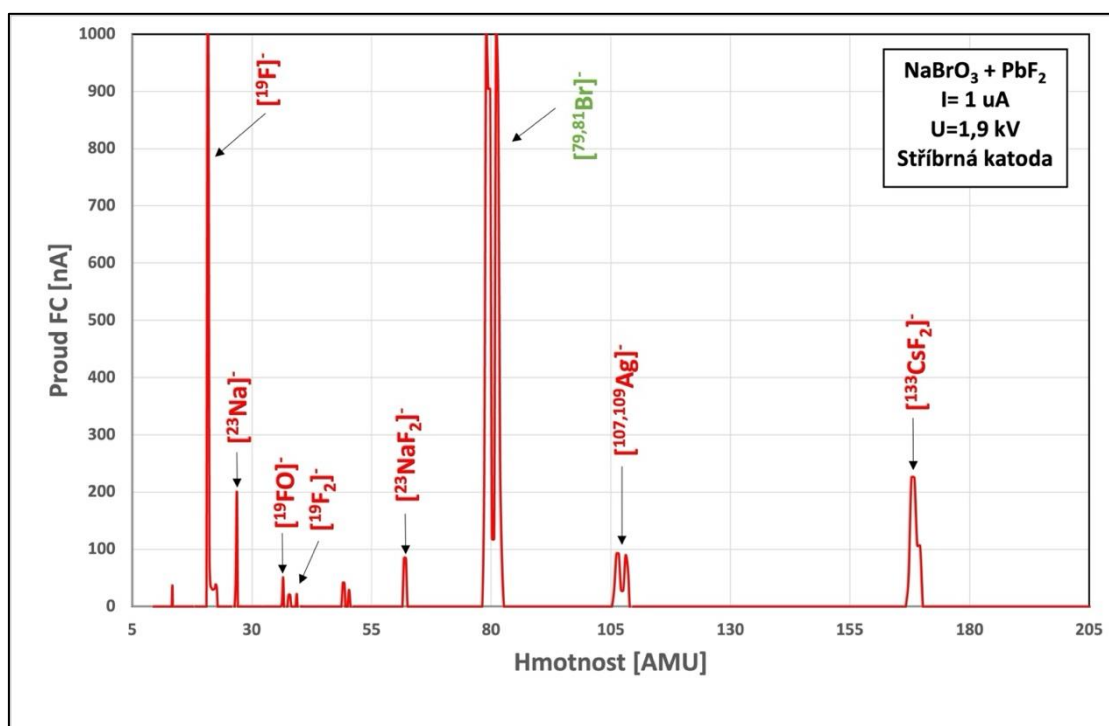


**Obrázek 31** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  s  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

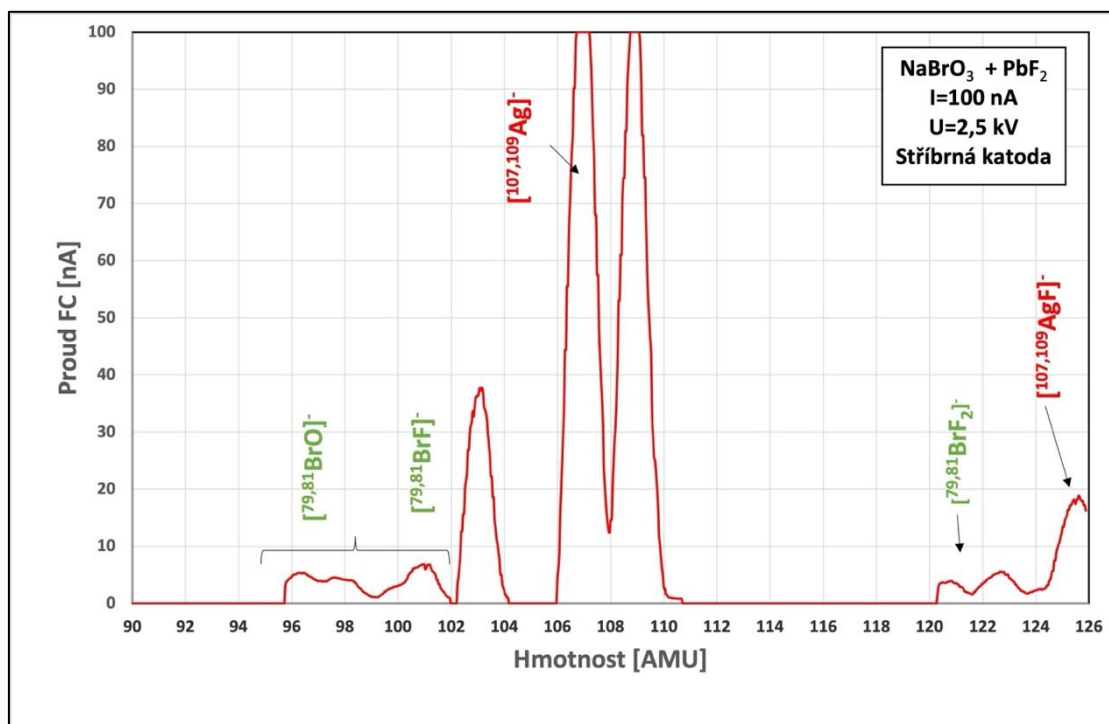


## 11.10 Hmotnostní spektrum NaBrO<sub>3</sub> + PbF<sub>2</sub> (Ag)

Na obrázcích [Obrázek 32] a [Obrázek 33] lze vidět hmotnostní spektra NaBrO<sub>3</sub> společně s PbF<sub>2</sub> smíšených v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě. Z naměřených spekter lze pozorovat dublet s vysokým iontovým výtěžkem při hmotnostech 79 a 81 AMU, jehož původcem jsou iontové formy [<sup>79,81</sup>Br]<sup>-</sup>. Analogicky ke spektrům selenu ve fluoridické matici dochází ke vzniku mnoha iontových forem, např. [<sup>23</sup>NaF]<sup>-</sup> ad. Tak jako v případě selenu byl proveden detailní sken hmotnostního rozmezí 95 až 100 AMU pro zjištění možného vzniku [<sup>79,81</sup>BrF]<sup>-</sup>. Tímto skenem [Obrázek 33] bylo zjištěno, že dochází ke vzniku málo intenzivního pásu píků, kterým nelze s naprostou určitostí přiřadit příslušné iontové formy [<sup>79,81</sup>BrF]<sup>-</sup>, [<sup>79,81</sup>BrO]<sup>-</sup> a z toho důvodu ani určit jejich existenci. Na druhou stranu, jak je zřejmé ze spektra bromičnanu v oxidické matici [Obrázek 35], tak dochází rovněž ke vzniku této dvojice dubletů, přičemž dublet odpovídající oxidické iontové formě je intenzivnější, což by odpovídalo i výchozímu složení vzorku.



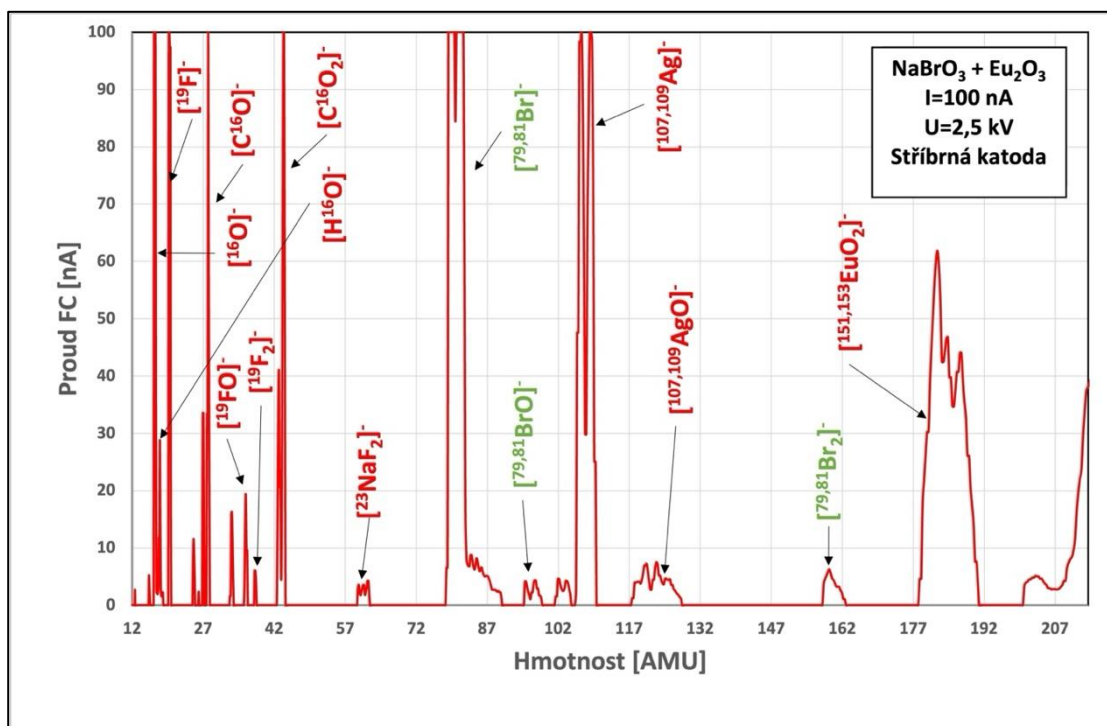
Obrázek 32 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek NaBrO<sub>3</sub> s PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.



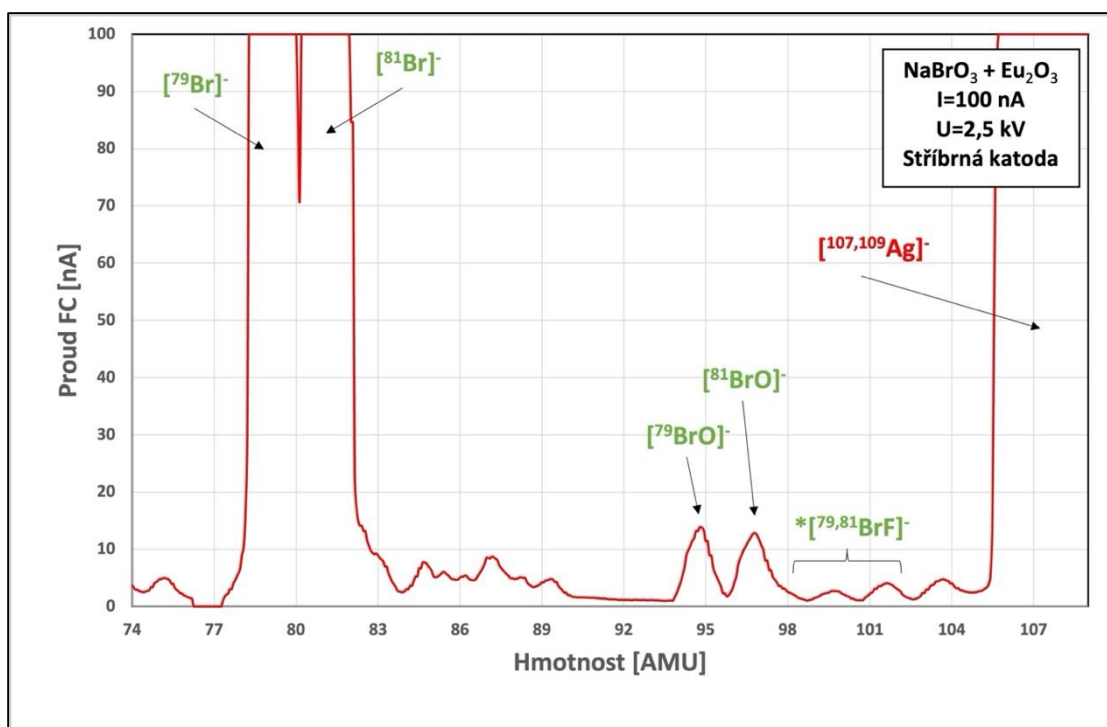
*Obrázek 33 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{NaBrO}_3$  s  $\text{PbF}_2$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.*

### 11.11 Hmotnostní spektrum – $\text{NaBrO}_3 + \text{Eu}_2\text{O}_3$ (Ag)

Vedle analýzy  $\text{NaBrO}_3$  v prostředí fluoridů byla rovněž provedena hmotnostní analýza bromičnanu v prostředí oxidů [Obrázek 34], [Obrázek 35], tedy  $\text{NaBrO}_3$  společně s  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ve stříbrné katodě. V první části hmotnostního spektra [Obrázek 34], tj. 12 až 42 AMU, lze vidět velké množství iontových forem zejména oxidů, fluoridů společně se sodíkem a uhlíkem ve formě nečistot. Při hmotnosti 79 a 81 AMU dochází ke tvorbě velmi intenzivního dubletu představujícího  $^{79,81}\text{Br}^-$ , který je následován při hmotnosti 95-97 AMU iontovou formou  $^{79,81}\text{BrO}^-$ . Tím je pravděpodobně potvrzena existence této formy, přičemž zájmový selen tuto iontovou formu netvoří, či tvoří, ale s velmi nízkou intenzitou. Pro detailnější výstup byl proveden konkrétní sken [Obrázek 35] při hmotnostech 70 až 100 AMU. V této hmotnostní části lze pozorovat vedle oxidických iontů i dublet, který by mohl teoreticky představovat  $^{79,81}\text{BrF}^-$ . Nicméně, z důvodů nízkých intenzit a nevhodného tvaru píků nelze k tomuto dubletu s jistotou přiřadit danou iontovou formu.



**Obrázek 34** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{NaBrO}_3$  s  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.



**Obrázek 35** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek  $\text{NaBrO}_3$  s  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  v hmotnostním poměru 1:1 ve stříbrné katodě.

## 11.12 Hmotnostní spektrum – Ag + Cu (Cu)

Na hmotnostním spektru směsi stříbra a mědi v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě [Obrázek 36], [Obrázek 37] lze vidět velké množství iontových forem, které pocházejí na základě porovnání s pozadovým spektrem mědi [Obrázek 19] z použité práškové mědi. Nečistotami jsou pravděpodobně uhlík a sodík.

V první části spektra [Obrázek 36] [13 AMU – 50 AMU] se vyskytují převážně iontové formy fluoru, kyslíku, nečistot a jejich dílčích kombinací. V další části hmotnostního spektra [50 AMU – 120 AMU] následuje směs dubletů, které odpovídají fluoridům a oxidům mědi a stříbra – obecně iontové formy  $[^{107,109}\text{AgF}_x/^{63,65}\text{CuF}_x]^-$  a  $[^{107,109}\text{AgO}_x/^{63,65}\text{CuO}_x]^-$ . V poslední hmotnostní části [120 AMU – 200 AMU] dochází ke vzniku komplexních píků, které se pravděpodobně tvoří z kombinací různých iontových forem. Vedle těchto složitých struktur lze najít i takové, které lze bezpečně identifikovat –  $[^{63,65}\text{Cu}_2\text{O}]^-$  a  $[^{133}\text{CsF}_2]^-$ .

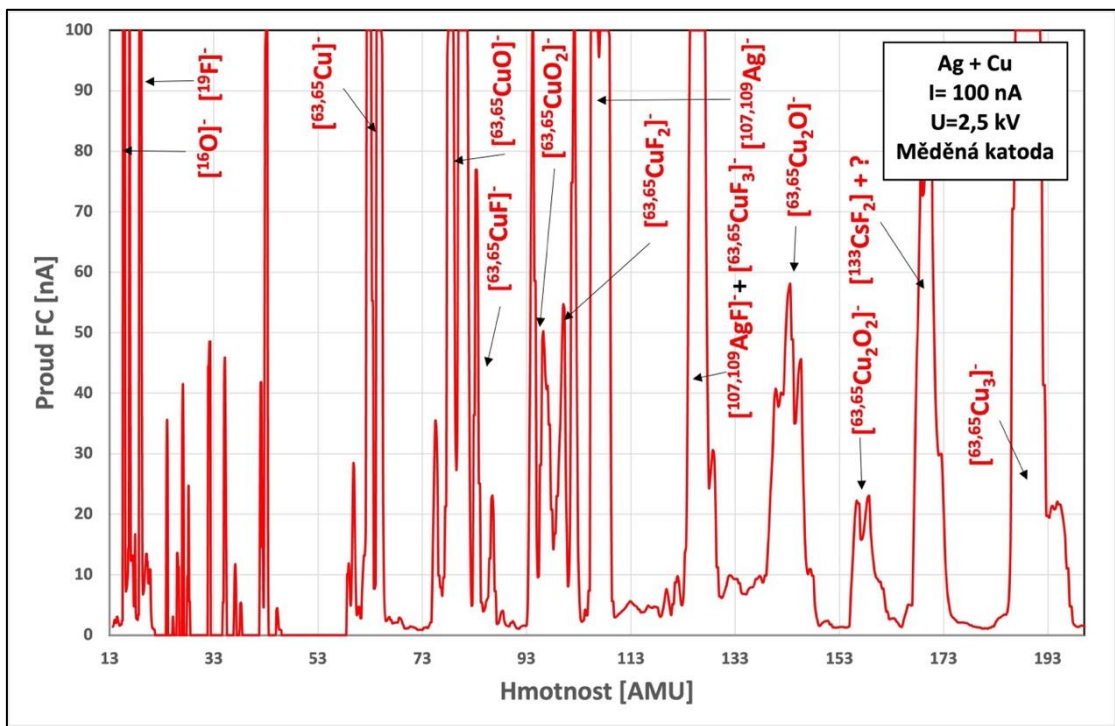
Spektrum [Obrázek 37] bylo měřeno z důvodu ověření existence iontové formy – tripletu  $[^{63,65}\text{Cu}^{107,109}\text{Ag}]^-$  v rámci podmínek tohoto měření, která je při stanovení  $^{107}\text{Pd}$  izobarická s formou  $[^{107}\text{Pd}^{63,65}\text{Cu}]^-$  a její neexistence by mohla napomoci ke stanovení Pd na AMS nízkých energií. Výstupem z tohoto spektra lze konstatovat, že tento iont s největší pravděpodobností nevzniká, anebo vzniká s velice malou intenzitou, přičemž dochází k jeho překrytí mnohem intenzivnějším píkem náležícím iontu  $[^{133}\text{CsF}_2]^-$ .

Tabulka 8 - Tabulka hmotností iontové formy  $[\text{AgCu}]^-$  pro různé kombinace izotopového složení stříbra a mědi.

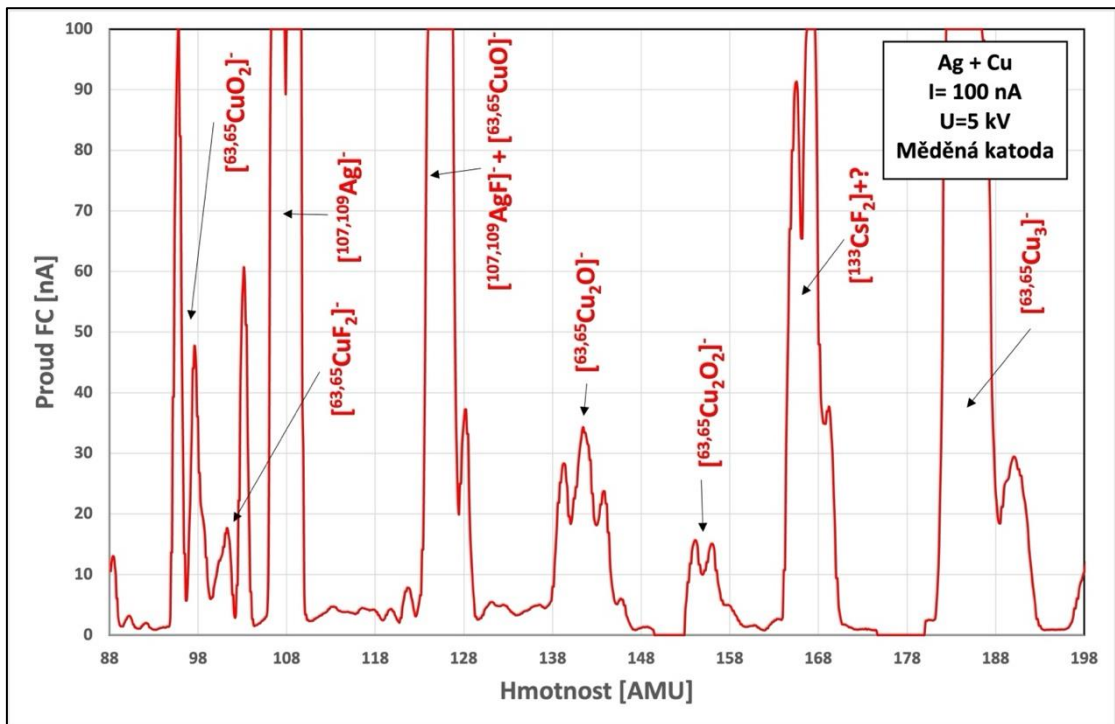
Iontová forma	Hmotnost [AMU]
$[^{107}\text{Ag}^{63}\text{Cu}]^-$	170
$[^{109}\text{Ag}^{63}\text{Cu}]^-$	172
$[^{107}\text{Ag}^{65}\text{Cu}]^-$	
$[^{109}\text{Ag}^{65}\text{Cu}]^-$	174

Tabulka 9 - Tabulka relativních zastoupení hmotností forem  $[\text{AgCu}]^-$  pro různé kombinace izotopů Ag a Cu.

Hmotnost [AMU]	Relativní zastoupení [%]
170	25,52
172	50,03
174	24,46



Obrázek 36 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek stříbra a mědi v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.



Obrázek 37 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek stříbra a mědi v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.

### 11.13 Hmotnostní spektrum - Pd + Cu (Cu)

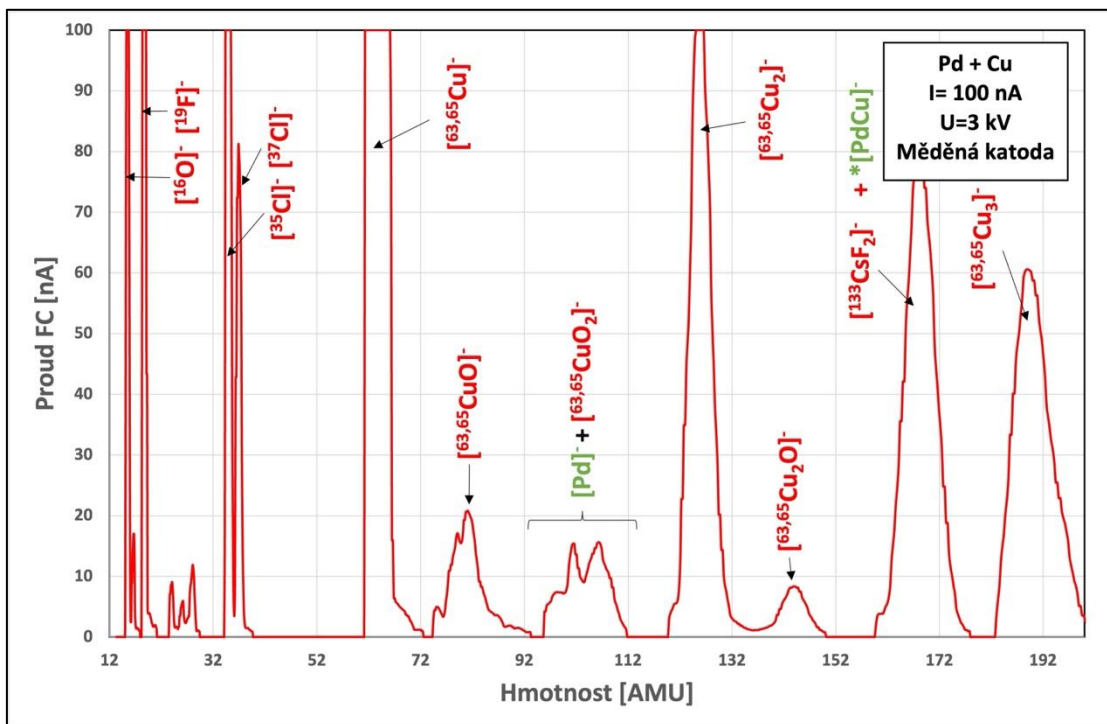
Na obrázcích [Obrázek 38], [Obrázek 39] lze vidět hmotnostní spektra palladia společně s mědí smíšených v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě. V prvním spektru lze vedle pozadových iontových forem pozorovat i další, jenž pravděpodobně náleží palladiu – a to při hmotnosti 100 AMU až 110 AMU, kdy se jedná o komplexní pík tvořený  $[\text{Pd}]^-$  a  $[\text{}^{63,65}\text{CuO}_2]^-$  a při hmotnosti 170 AMU, kdy se rovněž jedná o komplexní pík tvořený  $[\text{}^{133}\text{CsF}_2]^-$  a pravděpodobně  $[\text{}^{\text{nat}}\text{Pd}^{63,65}\text{Cu}]^-$ . Existence iontu  $[\text{}^{\text{nat}}\text{Pd}^{63,65}\text{Cu}]^-$  je předpokládána převážně z výstupu druhého spektra ([Obrázek 39]), kdy po detailní analýze byl obdržen triplet, který s určitou pravděpodobností může náležet nerozlišeným iontovým formám  $[\text{}^{63}\text{Cu}^{\text{nat}}\text{Pd}]^-$  a  $[\text{}^{65}\text{Cu}^{\text{nat}}\text{Pd}]^-$ , přičemž třetím píkem je právě  $[\text{}^{133}\text{CsF}_2]^-$ .

Tabulka 10 - Tabulka hmotností iontové formy  $[\text{PdCu}]^-$  pro různé kombinace izotopového složení Pd a Cu.

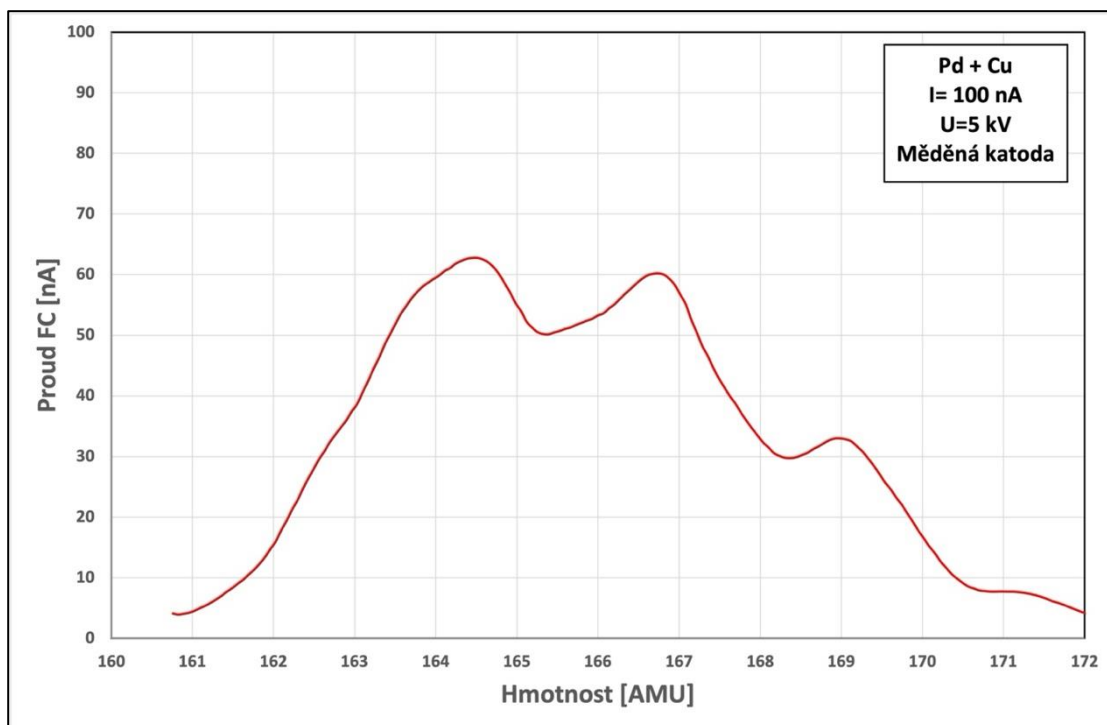
Iontová forma	Hmotnost [AMU]	Iontová forma	Hmotnost [AMU]
$[\text{}^{104}\text{Pd}^{63}\text{Cu}]^-$	167	$[\text{}^{104}\text{Pd}^{65}\text{Cu}]^-$	169
$[\text{}^{105}\text{Pd}^{63}\text{Cu}]^-$	168	$[\text{}^{105}\text{Pd}^{65}\text{Cu}]^-$	170
$[\text{}^{106}\text{Pd}^{63}\text{Cu}]^-$	169	$[\text{}^{106}\text{Pd}^{65}\text{Cu}]^-$	171
$[\text{}^{108}\text{Pd}^{63}\text{Cu}]^-$	171	$[\text{}^{108}\text{Pd}^{65}\text{Cu}]^-$	173
$[\text{}^{110}\text{Pd}^{63}\text{Cu}]^-$	173	$[\text{}^{110}\text{Pd}^{65}\text{Cu}]^-$	175

Tabulka 11 - Tabulka relativních zastoupení hmotností forem  $[\text{PdCu}]^-$  pro různé kombinace izotopů Pd a Cu.

Hmotnost [AMU]	Relativní zastoupení [%]
165	0,71
167	8,02
168	15,44
169	22,34
170	6,89
171	26,73
172	0,00
173	16,27
175	3,62



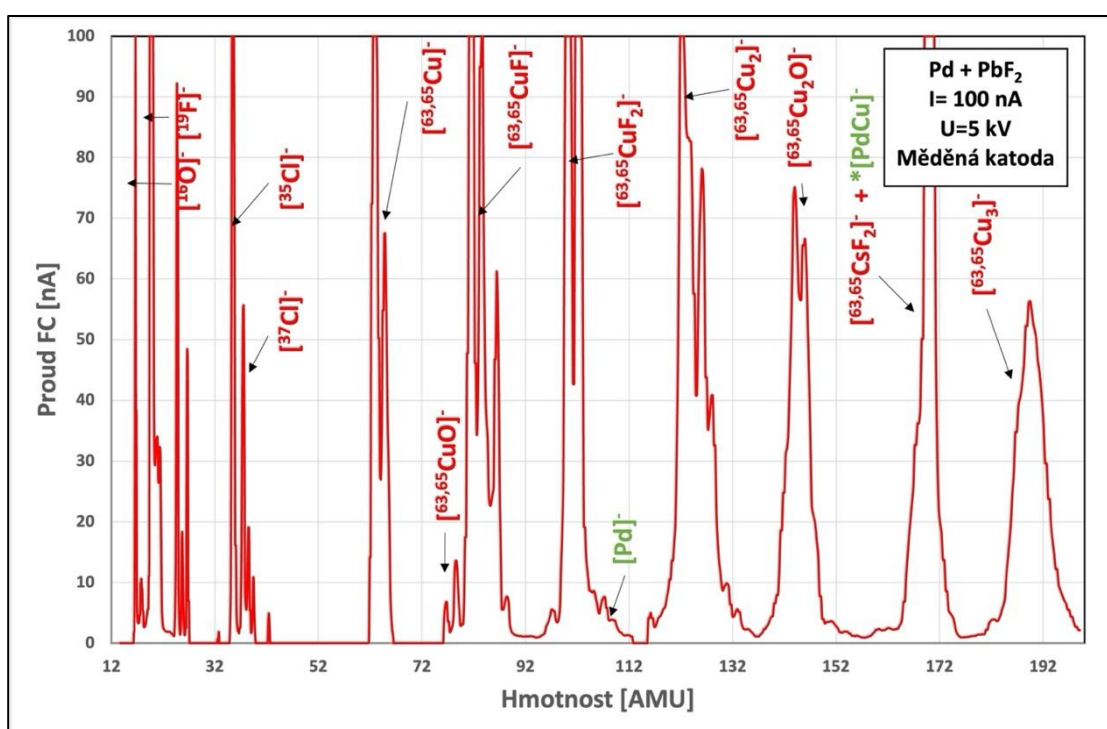
**Obrázek 38** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek palladia a mědi v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.



**Obrázek 39** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek palladia a mědi v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.

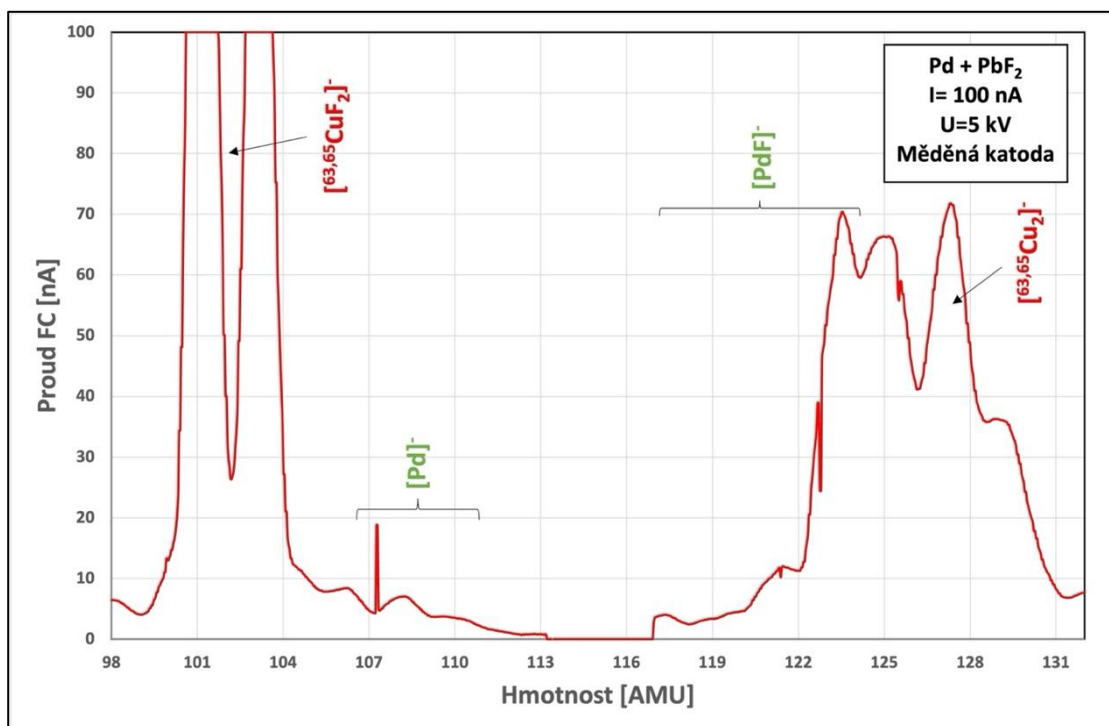
## 11.14 Hmotnostní spektrum - Pd + PbF<sub>2</sub> (Cu)

Na obrázcích [Obrázek 40], [Obrázek 41] lze vidět hmotnostní spektra palladia s PbF<sub>2</sub> smíšených v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě. Z obou spekter je zřejmé, že dochází majoritně ke tvorbě iontových forem mědi s fluoridy a ionty palladia jsou ve spektru minoritně. Existence palladiových iontů je usuzována dle rozdílných tvarů příslušných píků, kdy při hmotnostech 100 AMU až 110 AMU lze pozorovat slabě intenzivní pás píků, jenž s největší pravděpodobností odpovídají právě iontům palladia. Analogicky k tomu, při hmotnosti 120 AMU lze sledovat pás píků pravděpodobně odpovídající [natPdF]<sup>-</sup>, který je nicméně z části překryt běžně se vyskytujícím píkem [63,65Cu]<sup>-</sup>.



Obrázek 40 - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek palladia a PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.



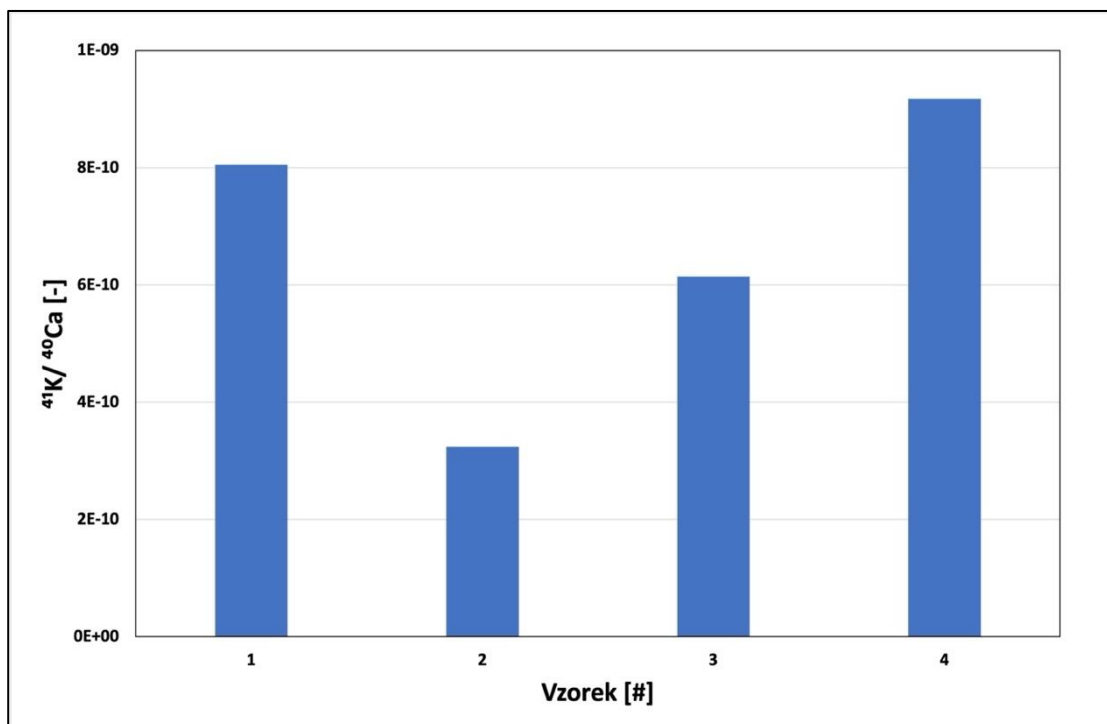


**Obrázek 41** - Závislost proudu měřeného Faradayovým detektorem na hmotnosti stanovovaných iontů pro vzorek palladia a PbF<sub>2</sub> v hmotnostním poměru 1:1 v měděné katodě.

## 12 Hmotnostní spektrometrie – MILEA

V rámci měřicí kampaně se podařilo nalézt nastavení parametrů MILEA potenciálně vhodné pro měření izotopu vápníku  $^{41}\text{Ca}$ . Ačkoli se v rámci měřicí kampaně nepodařilo optimálně naladit všechny důležité parametry potřebné pro jasné rozlišení jednotlivých izotopů vápníku  $^{40,41}\text{Ca}$  a dostatečně potlačit izobarickou interferenci  $^{41}\text{K}$ , tak na základě získaných dat je možné vyvodit následující závěr. Ze sloupcového diagramu [Obrázek 42] je zřejmé, že složení výchozích vzorků, respektive míra jejich předpokládaného znečištění izotopem  $^{41}\text{K}$ , odpovídá i měřeným poměrům impulsů dílčích izotopů. Tedy, vzorek (4) připravený z vodovodní vody obsahuje relativně více izotopu  $^{41}\text{K}$ , než-li ostatní vzorky – zejména vzorek (2), který byl po sražení opakovaně promyt v ultra-čisté vodě.

V závislosti na tomto výsledku lze předpokládat, že při nalezení vhodných parametrů a znalosti kalibrace mezi izotopovým poměrem  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ , poměrem  $^{41}\text{Ca}/^{41}\text{K}$  a příslušnou odezvou bude v budoucnu možné stanovení absolutního množství izotopu  $^{41}\text{Ca}$  v reálném materiálu. Nicméně, pro analytické naladění těchto parametrů bude zapotřebí měření vápníkových standardů se známým izotopovým poměrem  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ .



Obrázek 42 - Sloupcový diagram závislosti stanoveného izotopického poměru  $^{41}\text{K}/^{40}\text{Ca}$  na měřeném vzorku.

## 13 Elektrodepozice niklu

### 13.1 Extrakce a spektrofotometrické stanovení niklu

Princip spektrofotometrického stanovení niklu jeho převedením do komplexu Ni[DMG]<sub>2</sub> a následnou extrakcí do organické fáze je již dlouho užívanou analytickou technikou stanovení niklu. V této práci je nicméně tento proces zapotřebí optimalizovat vzhledem k povaze a technickému uspořádání samotného elektrodepozičního experimentu, a to zejména z hlediska složení a chemicko-fyzikálních vlastností elektrodepozičního roztoku (pH, objem ad.). Optimalizačními procesy bylo již v předchozí práci zjištěno, že extrakční roztok je zapotřebí vzhledem k vlastnostem komplexu držet při pH rovném přibližně 10. Úprava pH je nejlépe proveditelná přidávkem NH<sub>4</sub>OH, se kterým, na rozdíl od NaOH, nelze jednoduše překročit hodnotu pH do vyšších hodnot. Z hlediska poměru objemů vodné a organické fáze se osvědčilo užití poměru 5 ml vodné na 2 ml organické fáze, nicméně předpokládá se, že rozdělovací poměr je natolik vysoký, že poměr objemů fází nemá na výsledné procento extrakce významný vliv. S procentem extrakce je úzce spjata i kinetika extrakce, která dle provedených experimentů je rychlá a komplex pravděpodobně kvantitativně přechází do organické fáze již při 60 sekundách intenzivního třepání.

Závislostí měřených absorbancí pro roztoky o známých koncentracích nikelnatých kationtů byla obdržena následující kalibrační závislost, pomocí níž je v rámci této práce přepočítávána měřená absorbance na koncentraci nikelnatých kationtů při vlnové délce 375 nm. Parametry  $a$ ,  $b$  udávají parametry proložení a  $\sigma_a$ ,  $\sigma_b$  jejich neurčitost.

$$y = (a \pm \sigma_a) \cdot x + (b \pm \sigma_b)$$

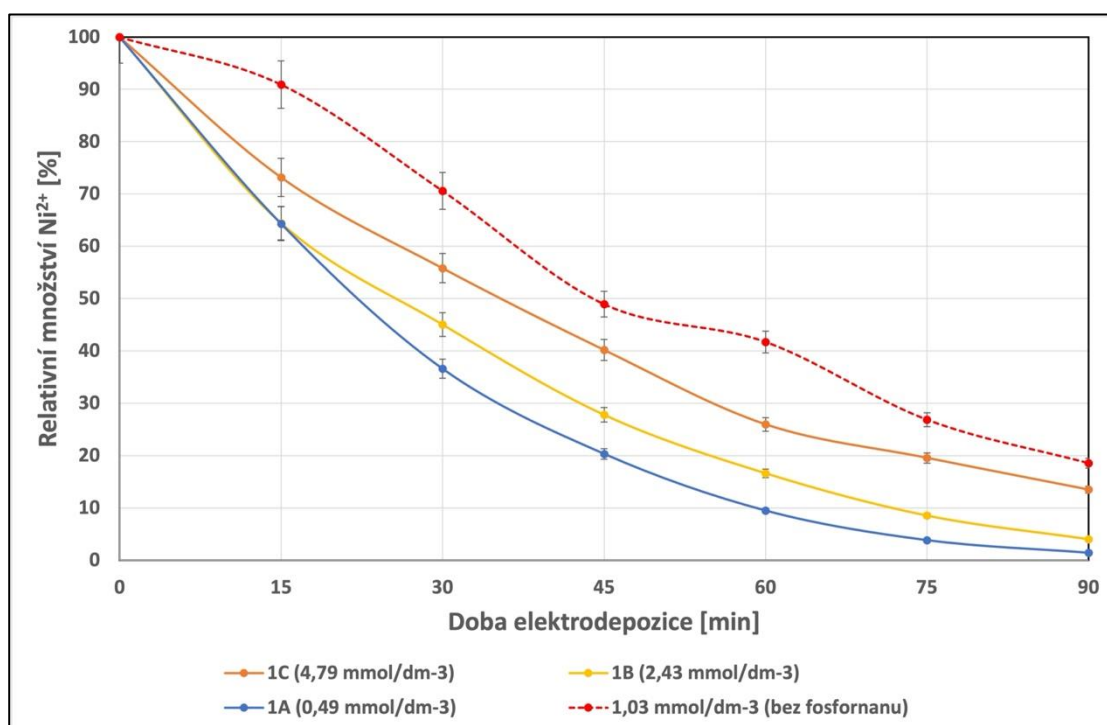
$$y = (0,0082 \pm 1 \cdot 10^{-4}) \cdot x + (0,0074 \pm 0,0064)$$

V závislosti na hodnotě regresního modelu,  $R^2$ , odpovídající hodnotě 0,9999, lze usoudit na kvantitativní přechod komplexu do organické fáze nezávisle na rozsahu koncentrací užívaných v rámci tohoto experimentu.

## 13.2 Neaktivní elektrodepozice

### 13.2.1 Závislost výtěžku na množství $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

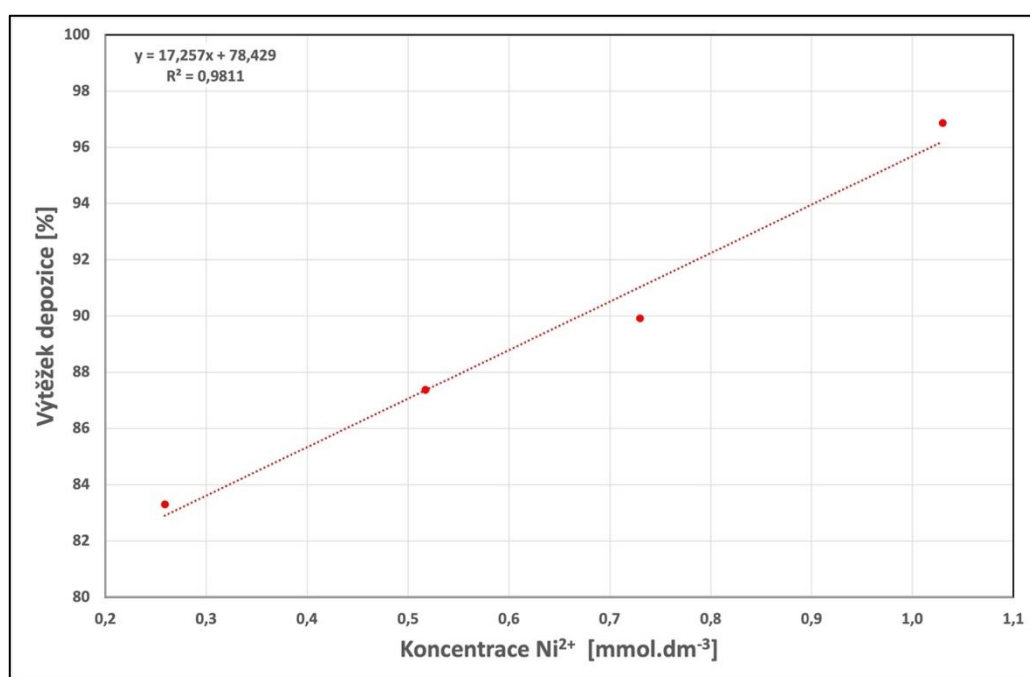
Kvůli neurčitosti průvodce redukce nikelnatých kationtů, která probíhá jak vloženým vnějším napěťovým zdrojem, tak autokatalytickou redukcí  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  bylo zapotřebí ověřit, jakým způsobem se bude měnit množství deponovaného niklu v závislosti na množství přítomného fosforanu pro definovaný čas 90 minut. Z příložené závislosti [Obrázek 43] je zřejmé, že v případě koncentrace  $4,79 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (*Experiment 1C*) bylo za 90 minut dosaženo výtěžku pouhých 88 %. Pro případ koncentrací  $2,43 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (*experiment 1B*) a  $0,49 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  (*Experiment 1A*) dosahuje výtěžek procesu až 98%. Ačkoli je při koncentraci  $0,49 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  dosaženo nejvyššího výtěžku, tak v případě koncentrace  $2,43 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  je získán kvalitnější depozit z hlediska jeho lepší přilnavosti na povrchu katody a homogennějšímu rozvrstvení. Z tohoto důvodu je v následujících elektrodepozičních experimentech využíváno této molární koncentrace. Pro porovnání s již zmíněnými experimenty je do závislosti rovněž vložen průběh depozice bez přidaného  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (červená šrafovaná čára). Navíc, při této koncentraci  $1,03 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$  nikelnatých kationtů a bez přítomnosti  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  dochází k uvolňování niklu z katody zpět do roztoku. [14]



Obrázek 43 - Závislost relativního zastoupení nikelnatých kationtů na čase při různých výchozích koncentracích  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  v elektrodepozičním roztoku.

### 13.2.2 Závislost výtěžku na množství Ni

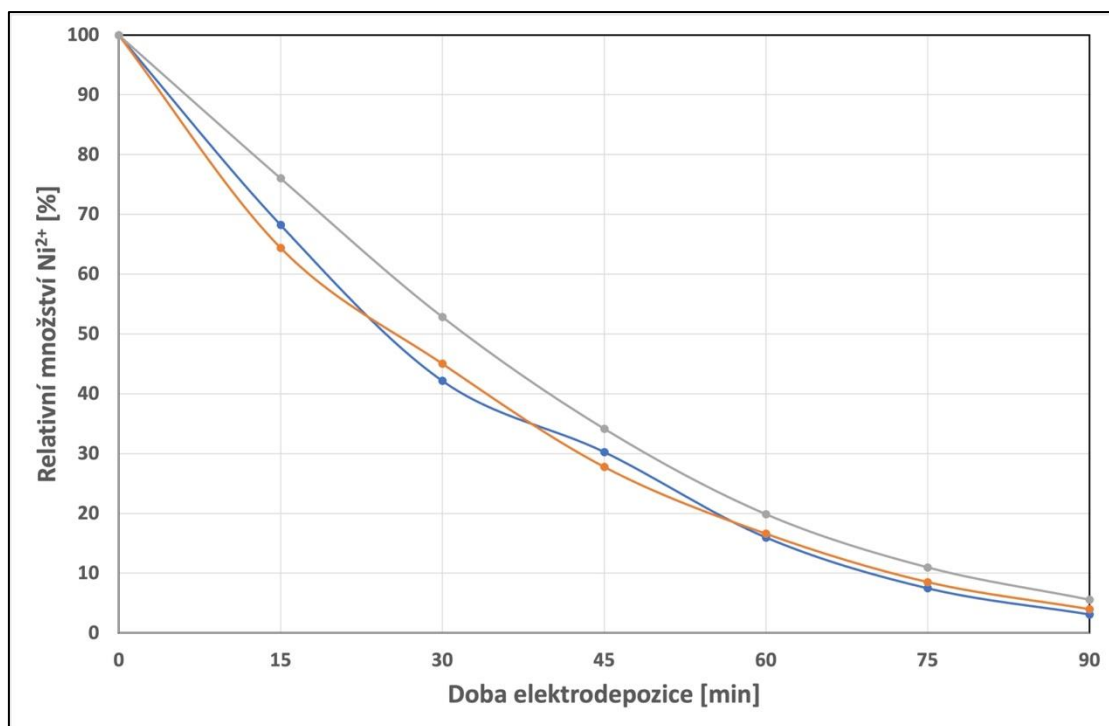
Pro zjištění závislosti koncentrace nikelnatých kationtů na procentuálním výtěžku deponovaných nikelnatých kationtů byla provedena sada *experimentů 1B, 2A, 2B a 2C* lišící se koncentracemi výchozích nikelnatých kationtů v elektrodepozičním roztoku. Na základě teoretických předpokladů byla získána závislost [Obrázek 44], kdy se vzrůstající koncentrací přítomných nikelnatých kationtů dochází k rychlejší kinetice celého procesu a za definovaný čas dochází k redukci většího množství nikelnatých kationtů. Nicméně, další navýšení koncentrace a potenciálně i rychlosti redukce již není vhodné, neboť cílem experimentu je nalezení takového systému, v němž bude nejnížší možná koncentrace nikelnatých kationtů, při které bude stále docházet k relativně rychlé a hlavně reprodukovatelné redukci. Navíc, navýšení koncentrace niklu by vedlo k redukci velkého množství niklu, který by již neměl místo na katodě, slaběji se vázal na povrch katody a tedy jednoduše unikal do objemu elektrodepozičního roztoku. Z druhé strany, nejnížší možnou deponovatelnou koncentrací se v rámci podmínek tohoto experimentu ukázala koncentrace  $260 \mu\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Další snižování koncentrace by již vedlo k potřebě odběru relativně velkého objemu z depozičního roztoku pro potřeby extrakce, přičemž absence tohoto objemu by značně pozměnila podmínky experimentu – zejména teoreticky skrze difúzi nikelnatých kationtů ke katodě. V tomto případě by pomohly jiné instrumentální analytické metody (ICP-MS nebo AAS), ale vzhledem k relativně rychle klesajícímu výtěžku nebylo třeba je implementovat.



Obrázek 44 - Závislost výtěžku elektrodepozice na vstupní koncentraci nikelnatých kationtů při koncentraci  $2,43 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2$  v elektrodepoziční cele, výtěžek po 90 minutách elektrodepozice.

### 13.2.3 Ověření reprodukovatelnosti experimentu

Z důvodů komplexnosti stanovení, které sestává z celé řady dílčích kroků bylo zapotřebí objasnit, zdali experiment při vybraných podmínkách poskytuje konzistentní výsledky. K testu reprodukovatelnosti byl vybrán *experiment 1B*, který poskytoval optimální výsledky. Ověřením bylo zjištěno, že výsledky jsou opakovatelné a po 90 minutách elektrodepozice dochází k depozici až 96 % původně přítomného niklu, přičemž depozit je v krystalické formě a vždy pevně přichycen ke katodě. Ze závislosti [Obrázek 45] je rovněž zřejmé, že míra chybovosti prvních bodů je vyšší, což může být dáno různou mírou nahodilosti difúze nikelnatých kationtů v roztoku, či různou hodnotou proudové hustoty, která během experimentu fluktuuje kolem určité hodnoty. Paralelně k těmto chybám může chyba pocházet i z nereprezentativního odběru vzorku. Nicméně, z výsledné závislosti lze usoudit, že za daných podmínek jsou výstupy depozice konzistentní, přičemž vrstva redukovaného niklu je homogenní a pevně přichycena k ploše katody. Odolnost vrstvy byla rovněž ověřována jejím vystavením tekoucí vodě, otěrem a škrábáním. V každém případě byla vrstva poškozena pouze intenzivním škrábáním.

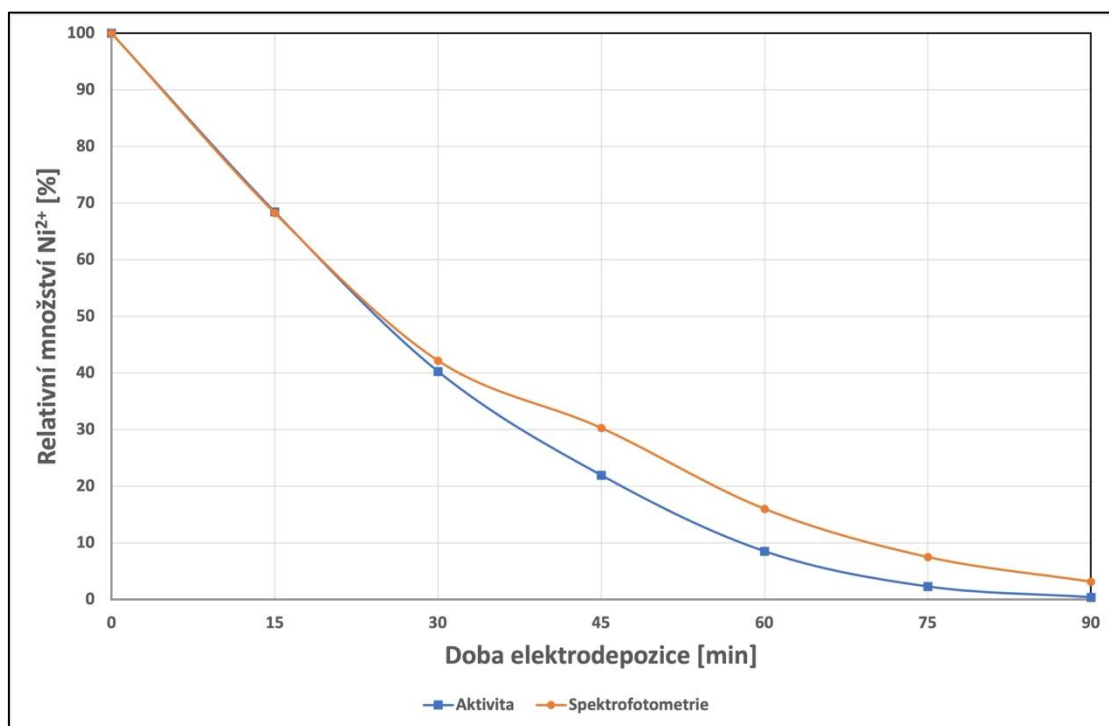


**Obrázek 45** – Závislost relativního zastoupení nikelnatých kationtů na čase pro koncentraci  $1,03 \text{ mmol.dm}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$  a  $2,43 \text{ mmol.dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2$  v elektrodepozici. cele.

## 13.3 Aktivní elektrodepozice

### 13.3.1 Stanovení relativního poklesu $^{63}\text{Ni}$ v roztoku během elektrodepozice

V závislosti na vhodných vlastnostech zvoleného optimalizovaného elektrodepozičního systému z neaktivních experimentů byl tentýž experiment proveden s definovaným přídatkem radioizotopu  $^{63}\text{Ni}$  o známé měrné aktivitě. Z níže uvedené závislosti relativního množství nikelnatých kationtů na době elektrodepozice [Obrázek 46] je zřejmé, že v případě tohoto experimentu, je na rozdíl od experimentů předchozích, pokles množství niklu o něco strmější a výtěžek depozice nabývá skoro 100 % (oproti výtěžku 96 % ze spektrofotometrických experimentů za stejných podmínek). Tento rozdíl může být způsoben určitou nepřesností spektrofotometrického stanovení velmi zředěných roztoků, nekvantitativním přechodem komplexu  $\text{Ni}(\text{DMG})_2$  do organické fáze, či možnou nelinearitou závislosti absorbance na užívaném rozsahu koncentrací.

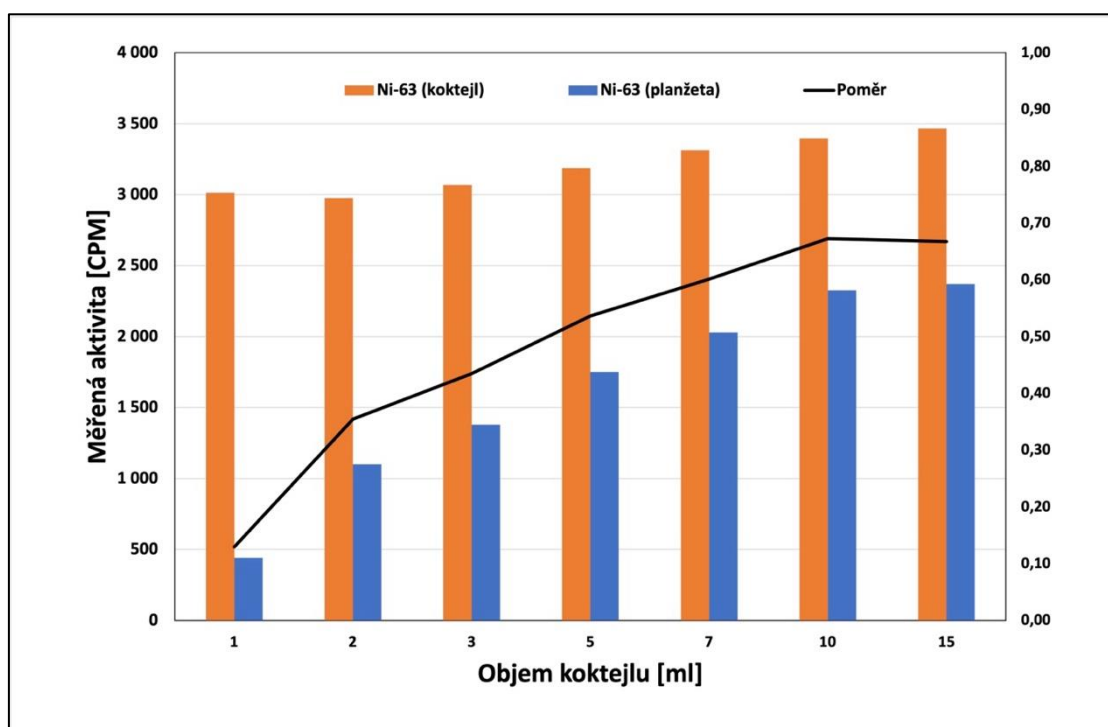


Obrázek 46 - Závislost relativního zastoupení nikelnatých kationtů na čase pro koncentraci  $1,03 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ni}^{2+}$  a  $2,43 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2$  v elektrodepoziční cele pro spektrofotometrické a radiometrické stanovení.

### 13.3.2 Stanovení účinnosti detekce a samoabsorpce

Před měřením aktivity  $^{63}\text{Ni}$  deponovaného na planžetě bylo nezbytné stanovit účinnost detekce a míru samoabsorpce jako funkci objemu scintilačního koktejlu pro danou geometrii měření. Z níže uvedeného sloupcového diagramu měřené aktivity  $^{63}\text{Ni}$ , [Obrázek 47], je zřejmé, že s narůstajícím objemem scintilačního koktejlu dochází k navýšení účinnosti měření jak pro nikl rozpuštěný v koktejl, tak pro nikl deponovaný na nerezové planžetě. Z diagramu lze rovněž vidět, že účinnost měření se při objemu nad 10 ml scintilačního koktejlu významně nezvyšuje, a proto byl tento objem zvolen k měření. Poměrem naměřené hodnoty četnosti impulsů a původní aktivity roztoku v 10 ml scintilačního koktejlu byla stanovena účinnost měření pro nikl na planžetě jako 38,2 % a pro nikl v koktejl jako 55,8 %. Poměrem měřených aktivit niklu v koktejl a na planžetě bylo zjištěno, že relativní účinnost měření niklu na planžetě oproti niklu v koktejl nabývá 67 %.

Planžeta s deponovaným niklem označeným  $^{63}\text{Ni}$  byla změřena podle popisu v kapitole 10.4. Ze změřených dat byl stanoven koeficient samoabsorpce v uvedených podmínkách jako 93,5 % poměrem měřené aktivity deponitu na planžetě a původního známého množství deponované aktivity standardu. z experimentu v kapitole 13.3.1.



Obrázek 47 - Sloupcový diagram měřené aktivity  $^{63}\text{Ni}$  v koktejl (oranžová) a na planžetě (modrá) a jejich poměr (černá křivka).



## 14 Závěr

V rešeršní části diplomové práce byly shrnuty obecné informace o chemicko-fyzikálních vlastnostech prvků studovaných obtížně měřitelných izotopů, posléze jaderné vlastnosti těchto izotopů a způsoby měření převážně z radioanalytického a hmotnostně-spektrometrického hlediska. Následně bylo krátce pojednáno o detekčních zařízeních, jejich principu, výhodách a nevýhodách z hlediska využitelnosti pro měření a stanovení DTM radionuklidů. Závěrem bylo krátce pojednáno o významu matic v hmotnostně-spektrometrických analyzátoch.

### 14.1 Hmotnostní spektrometrie – Tandetron 4130 MC

Z hlediska závěru měření hmotnostních spekter pomocí Tandetronu 4130 MC lze konstatovat následující závěry. V případě analýzy **vápníku** společně s izobarickým interferentem draslíkem byla potvrzena možnost využít iontovou formu  $[^{40}\text{CaF}_3]^-$  pro hmotnostně-spektrometrickou detekci vápníku, neboť v případě draslíku nedochází ke tvorbě téže iontové formy  $[^{39}\text{KF}_3]^-$  na úrovni detekčních možností systému Tandetron 4130 MC. Další teoretickou možností je využití iontové formy  $[^{40}\text{CaF}_4]^-$ , která je v porovnání s  $[^{40}\text{CaF}_3]^-$  méně intenzivní, avšak na druhou stranu nebylo ani v jednom měření zjištěno, že by docházelo ke tvorbě interferující iontové formy  $[^{39}\text{KF}_4]^-$ . Z hlediska samotné přípravy prvků v příslušných fluoridických maticích se zdá užití  $\text{PbF}_2$  a  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  vhodnou a robustní možností.

V případě vzorku **niklu** a jeho izobarického interferentu kobaltu bylo zjištěno, že oba prvky tvoří velmi podobné iontové struktury s fluoridickými ionty  $[\text{NiF}_x/\text{CoF}_x]^-$ , kde  $x$  nabývá hodnot 1 až 6 (mimo 5 u niklu). To bohužel vede k závěru, že za podmínek tohoto experimentu nelze odlišit iontové struktury niklu od struktur kobaltu. Jedna z možností pro jejich možnou separaci je využití vysokoenergetické části hmotnostního analyzátoru, kdy vložením vysokého napětí na urychlovači (řádově jednotky MV) by bylo možné iontové struktury oddělit.

Z hmotnostních analýz **selenu** a jeho izobarického interferentu bromu bylo zjištěno, že pro vzorky v oxidické matici nebylo dosaženo využitelných výsledků z hlediska rozlišitelnosti iontových forem. Pro případ fluoridické matrice bylo zjištěno, že dochází ke tvorbě dobře identifikovatelných iontů  $[\text{SeF}]^-$ , nicméně brom v této hmotnostní oblasti tvoří pás píků, které náleží pravděpodobně  $[\text{BrF}]^-$  či  $[\text{BrO}]^-$ . Pro další práci se nabízí užití vhodnějších výchozích sloučenin, které budou poskytovat vyšší ionizační výtěžky, či analogicky k niklu a kobaltu, použít vysokoenergetickou část hmotnostního analyzátoru.

Poslední měřenou dvojici prvků představovaly **palladium** a stříbro. Z těchto experimentů plyne závěr, že za podmínek tohoto měření není možné jednoduše identifikovat iontové formy náležící právě palladiu. Avšak, v některých případech je ze spekter zřejmé, že tyto formy s největší pravděpodobností vznikají (např.  $[\text{PdCu}]^-$  ad.), avšak jsou překryty mnohem intenzivnějšími ionty náležícími mědi a cesiu. Z tohoto důvodu bude v příštích kampaních zapotřebí vycházet z jiných sloučenin nebo využít tandemového urychlovače a důraz bude mimo jiné kladen na přesnou detekci iontových forem  $[\text{PdCu}]^-$  a  $[\text{AgCu}]^-$ .

## 14.2 Hmotnostní spektrometrie – MILEA

V závislosti na výsledcích vápníkových experimentů z Tandetronu 4130 MC byl proveden experiment na urychlovačovém hmotnostním spektrometru MILEA. Z důvodů velkého množství neznámých softwarových a hardwarových parametrů zařízení bylo zprvu zapotřebí nalézt takové hodnoty, při kterých bude možné bezpečně v rámci podmínek měření rozlišit izotopy  $^{41}\text{K}$  a  $^{40}\text{Ca}$  (nastavené parametry vizte v **kapitole 9.3**). V rámci optimalizačních pokusů bylo zjištěno, že při známých parametrech užívaných pro podobně hmotné izotopy ( $^{26}\text{Al}$  a  $^{129}\text{I}$ ) je získávána odezva ve formě impulsů, která odpovídá očekávané míře znečištění měřených vzorků. Z diagramu [**Obrázek 42**] je zřejmé, že v rámci podmínek měření bylo dosaženo pozadových izotopových poměrů  $^{41}\text{K}/^{40}\text{Ca}$  v řádech  $10^{-10}$  až  $10^{-9}$ . Další snížení tohoto poměru je teoreticky možné úpravou softwarových a hardwarových parametrů na urychlovači, výběrem čistších výchozích sloučenin pro přípravu  $\text{CaF}_2$  nebo užitím alternativních vápníkových sloučenin – např.  $\text{CaH}_2$ . Nicméně, pro stanovení relativního izotopického zastoupení  $^{41}\text{Ca}$  v reálném vzorku bude nejprve zapotřebí stanovení kalibrační závislosti izotopového poměru  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  na odezvě detektoru, nalezení optimálních parametrů zařízení a stanovení míry rozlišení izotopů  $^{41}\text{Ca}$  a  $^{41}\text{K}$ . Na tuto problematiku budou navazovat **další experimenty**, které budou zprvu cílit mimo jiné právě na sestavení kalibrační křivky izotopového poměru  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  a odezvy AMS pomocí sady standardů o přesně známých izotopových poměrech  $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  a v neposlední řadě na metodiku přípravy a radioanalytické stanovení reálného vzorku s neznámým množstvím  $^{41}\text{Ca}$ .

## 14.3 Elektrodepozice

V případě výběru a optimalizace elektrodepozičního systému bylo zjištěno, že kombinace elektrolytického a bezproudového vylučování poskytuje lepší výsledky v porovnání se samotným elektrolytickým nebo bezproudovým vylučováním. V závislosti na tomto zjištění bylo zapotřebí nalézt vhodné složení elektrodepozičního systému, při kterém dochází

k rychlému, kvalitativnímu a reprodukovatelnému vylučování niklu na katodě. Z tohoto důvodu byla zkoumána závislost rychlosti poklesu relativního množství nikelnatých kationtů na výchozím složení roztoku – tedy výchozí koncentraci nikelnatých kationtů a  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ , včetně dalších důležitých parametrů, které byly z větší míry zjištěny a optimalizovány již v předchozí práci, [14], mj. proudová hustota, pH, doba elektrodepozice ad. Z optimalizačních experimentů bylo zjištěno, že s narůstající **koncentrací nikelnatých kationtů** [Obrázek 44] je výtěžek depozice vyšší, avšak z hlediska zamýšleného cíle tohoto experimentu není zvyšování výtěžku zvýšením koncentrace vhodnou cestou, neboť je zapotřebí nalézt co nejnižší koncentraci, při které bude stále docházet ke kvantitativní redukci v rozumném čase. Těmto podmínkám vyhovovala koncentrace 1,03 mM, při které byl obdržen reprodukovatelný výtěžek 96 % (spektrofotometrické stanovení) a 100 % (LSC stanovení) v rámci 75 až 90 minut. Dalším důležitým parametrem byla **koncentrace  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$**  [Obrázek 45], tedy koncentrace průvodce autokatalytické redukce nikelnatých kationtů. Z výsledných závislostí bylo zjištěno, že s poklesem jeho koncentrace roste rychlost a hodnota výtěžku. Nicméně, při určité hraniční koncentraci dochází k zisku méně vhodného depozitu, který špatně drží na katodě a navíc na ní není homogenně rozvrstven. To by mohlo být způsobeno upřednostněním redukce nikelnatých kationtů elektrolytickou cestou, skrze kterou, jak je zřejmé z teorie a výsledků z předchozích prací, dochází ke vzniku méně kvalitního depozitu. Z těchto zjištění byla proto vybrána koncentrace 2,43 mM. S takto optimalizovaným systémem byl následně proveden **aktivní experiment** s přidavkem definovaného množství radionuklidu  $^{63}\text{Ni}$  o známé měrné aktivitě. Ze závislosti měřených aktivit postupně odebíraných alikvotů byla sestrojena závislost, z níž je zřejmé, že pokles relativního zastoupení nikelnatých kationtů je o něco strmější vůči závislostem sestrojených ze spektrofotometrického stanovení – (vizte **Obrázek 46**). Tento rozdíl je pravděpodobně dán mimo jiné podstatou spektrofotometrického stanovení, kdy vedle již zmíněných příčin může docházet k inkorporaci další kationtů, např. Fe, Co, do komplexu s DMG.

**Budoucí práce** v rámci tohoto experimentu bude zaměřena na elektrodepozici radioaktivně označených roztoků o ještě nižších výchozích koncentracích nikelnatých kationtů a modifikaci geometrického uspořádání, při které bude dosaženo vyšší detekční účinnosti. Za aktuálních podmínek nabývá účinnost detekce niklu na planžetě 38,2 % a niklu v koktejlů 55,8 %. Předpokládá se, že stanovením výtěžků pomocí měření aktivity by bylo potenciálně možné deponovat kvantitativně nikl i v beznosičové formě. Užití beznosičové formy by mimo minimalizaci izotopového zředění vedlo rovněž k minimalizaci koeficientu samoabsorpce, který při aktuálním experimentálním uspořádání dosahuje 93,5 %.

## 15 Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie (z angl. Atomic absorption spectrometry)
AMS	Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (z angl. Accelerator mass spectrometry)
DMG	Dimethylglyoxim ( $C_4H_8N_2O_2$ )
DTM	Obtížně měřitelné radionuklidy (z angl. Difficult to measure radionuclides)
ETM	Jednoduše měřitelné radionuklidy (z angl. Easy to measure radionuclides)
EW	Neaktivní odpad (z angl. Exempt waste)
FC	Faradayův detektor (z angl. Faraday detector)
GM	Geiger-Müllerův čítač (z angl. Geiger-Müller tube)
GS	Gama spektrometrie (z angl. Gamma spectrometry)
HLW	Vysokoaktivní opad (z angl. High level waste)
IAEA	Mezinárodní agentura pro atomovou energii (z angl. International Atomic Energy Agency)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (z angl. Inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-OES	Indukčně vázané plazma s optickým emisním spektrometrem (z angl. Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry)
ILW	Středně aktivní odpad (z angl. Intermediate level waste)
ITM	Nestanovitelné radionuklidy (z angl. Impossible to measure radionuclides)
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	Fehlingovo činidlo

KR	Klíčový radionuklid (z angl. Key radionuclide)
LEGS	Nízkoenergetická gama spektrometrie (z angl. Low energy gamma spectrometry)
LLW	Nízkoaktivní odpad (z angl. Low level waste)
LSC	Kapalinová scintilační spektrometrie (z angl. Liquid scintillation spectrometry)
MILEA	Multi-isotope low energy accelerator
RAO	Radioaktivní odpad
RIMS	Rezonančně ionizační hmotnostní spektrometrie (z angl. Resonance ionization mass spectrometry)
SF	Škálovací faktor (z angl. Scaling factor)
TIMS	Termálně ionizační hmotnostní spektrometrie (z angl. Thermal ionization mass spectrometry)
VLLW	Velmi nízko aktivní odpad (z angl. Very low lived waste)
VSLW	Krátce žijící odpad (z angl. Very short lived waste)

## 16 Literatura

- [1] I. A. E. Agency, „Classification of radioactive waste : safety guide“, International Atomic Energy Agency, Vienna, Text, 2009. [Online]. Dostupné z: [https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1419\\_web.pdf](https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1419_web.pdf)
- [2] I. A. E. Agency, „Determination and Use of Scaling Factors for Waste Characterization in Nuclear Power Plants“, International Atomic Energy Agency, Text, 2009. Viděno: 3. říjen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://www.iaea.org/publications/7985/determination-and-use-of-scaling-factors-for-waste-characterization-in-nuclear-power-plants>
- [3] B. Zaffora, M. Magistris, J.-P. Chevalier, C. Luccioni, G. Saporta, a L. Ulrici, „A new approach to characterize very-low-level radioactive waste produced at hadron accelerators“, *Appl. Radiat. Isot.*, roč. 122, s. 141–147, dub. 2017, doi: 10.1016/j.apradiso.2017.01.019.
- [4] S. J. Rosenberg, *Nickel and its alloys*. Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington D.C. 20234, 1968.
- [5] G. Genchi, A. Carocci, G. Lauria, M. S. Sinicropi, a A. Catalano, „Nickel: Human Health and Environmental Toxicology“, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, roč. 17, č. 3, s. 679, úno. 2020, doi: 10.3390/ijerph17030679.
- [6] M. Griffiths, „Chapter 9 - Ni-Based Alloys for Reactor Internals and Steam Generator Applications“, in *Structural Alloys for Nuclear Energy Applications*, G. R. Odette a S. J. Zinkle, Ed., Boston: Elsevier, 2019, s. 349–409. doi: 10.1016/B978-0-12-397046-6.00009-5.
- [7] IARC, *Arsenic, Metals, Fibres, and Dusts*, 100C vyd. World Health Organization, 2010. Viděno: 1. říjen 2023. [Online]. Dostupné z: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>
- [8] „National Nuclear data Center (NNDC)“, NuDat 3.0 [online]. Viděno: 18. prosinec 2022. [Online]. Dostupné z: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>
- [9] M. Taddei, J. Macacini, R. Vicente, J. Marumo, S. Sakata, a L. Terremoto, „Determination of Ni-63 and Ni-59 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. 77C, s. 50–55, úno. 2013, doi: 10.1016/j.apradiso.2013.02.014.
- [10] C. Wittington a I. Rose, *NICKEL PLATING HANDBOOK*. Nickel Institute, 2014. Viděno: 10. únor 2024. [Online]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/NICKEL-PLATING-HANDBOOK/cbe59862b9bb314bb95fcb7faba1d1fae4febdc1>

- [11] M. Mieszkowska a M. Grdeń, „Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: a review”, *J. Solid State Electrochem.*, roč. 25, č. 6, s. 1699–1725, čer. 2021, doi: 10.1007/s10008-021-04950-w.
- [12] H. A. ABDELKARIM, N. Mohd Yusof, S. Izman, a D. Kurniawan, „Quantitative Analysis of Electroplated Nickel Coating on Hard Metal”, *ScientificWorldJournal*, roč. 2013, s. 631936, led. 2013, doi: 10.1155/2013/631936.
- [13] D. Sobha Jayakrishnan, „5 - Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials”, in *Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials*, V. S. Saji a R. Cook, Ed., in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. , Woodhead Publishing, 2012, s. 86–125. doi: 10.1533/9780857095800.1.86.
- [14] F. Babčický, „Separační metody pro stanovení obtížně měřitelných radionuklidů”, Výzkumný úkol, ČVUT, FJFI, Praha, 2023.
- [15] R. Djouani a X. Qian, „MECHANISM OF ELECTRODEPOSITION OF NICKEL IN AQUEOUS SOLUTION”, *Int. J. Curr. Res.*, roč. 10, 2018.
- [16] W. Sha, X. Wu, a K. G. Keong, „15 - Applications of electroless nickel–phosphorus (Ni–P) plating”, in *Electroless Copper and Nickel–Phosphorus Plating*, W. Sha, X. Wu, a K. G. Keong, Ed., in Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering. , Woodhead Publishing, 2011, s. 263–274. doi: 10.1533/9780857090966.2.263.
- [17] C. A. Loto, „Electroless Nickel Plating – A Review”, *Silicon*, roč. 8, č. 2, s. 177–186, dub. 2016, doi: 10.1007/s12633-015-9367-7.
- [18] V. Dvorský, „Nanášení kovové vrstvy na keramické substráty pro úpravu povrchových vlastností”, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Brno, 2019. [Online]. Dostupné z: [https://www.vut.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=188980](https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=188980)
- [19] N. N. Greenwood a A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Second edition. School of Chemistry, University of Leeds, U.K.: Pergamon Press, 1997.
- [20] *Encyclopedia of the elements: technical data, history, processing, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- [21] C. Lécuyer, „Calcium”, in *Encyclopedia of Geochemistry*, W. M. White, Ed., in Encyclopedia of Earth Sciences Series. , Cham: Springer International Publishing, 2016, s. 1–5. doi: 10.1007/978-3-319-39193-9\_254-1.
- [22] D. Perrone a M. Monteiro, „The Chemistry of Calcium”, in *Food and Nutritional Components in Focus*, 2016, s. 67–74. doi: 10.1039/9781782622130-00067.
- [23] G. Jörg, Y. Amelin, K. Kossert, a C. Lierse v. Gostomski, „Precise and direct determination of the half-life of  $^{41}\text{Ca}$ ”, *Geochim. Cosmochim. Acta*, roč. 88, s. 51–65, čvc. 2012, doi: 10.1016/j.gca.2012.03.036.

- [24] D. Hampe, B. Gleisberg, S. Akhmadaliev, G. Rugel, a S. Merchel, „Determination of  $^{41}\text{Ca}$  with LSC and AMS: method development, modifications and applications", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 296, č. 2, s. 617–624, kvě. 2013, doi: 10.1007/s10967-012-2145-8.
- [25] Taneli Johannes Iso-Markku, „Difficult-to-measure beta active radionuclides in nuclear decommissioning waste", Diplomová práce, University of Helsinki, Finsko, 2019.
- [26] S. Fairweather-Tait *et al.*, „Selenium in Human Health and Disease", *Antioxid. Redox Signal.*, roč. 14, s. 1337–83, dub. 2011, doi: 10.1089/ars.2010.3275.
- [27] J. E. Hoffmann a M. G. King, „Selenium and Selenium Compounds", in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, s. 1–36. doi: 10.1002/0471238961.1905120508150606.a01.pub3.
- [28] D. Perrone, M. Monteiro, a J. Nunes, „The Chemistry of Selenium", in *Selenium: Chemistry, Analysis, Function and Effects*, 1. vyd., in Food and Nutritional Components in Focus, no. Vol. 9. , The Royal Society of Chemistry, 2015, s. 16.
- [29] C. Frechou, S. Aguerre, J.-P. Degros, G. Kerlau, a T. Grangeon, „Improvement of a radiochemical separation for selenium 79: Applications to effluents and nuclear wastes", *Talanta*, roč. 72, č. 3, s. 1166–1171, kvě. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2007.01.011.
- [30] J. Comte, P. Bienvenu, E. Brochard, J.-M. Fernandez, a G. Andreatti, „Determination of selenium-79 in solutions of fission products after pre-treatment by ion exchange chromatography and ETV-ICP-MS", *J. Anal. At. Spectrom.*, roč. 18, č. 7, s. 702–707, čvc. 2003, doi: 10.1039/B209253K.
- [31] W. Wang *et al.*, „Absolute determination of  $^{79}\text{Se}/^{80}\text{Se}$  with AMS", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 268, č. 7, s. 764–768, dub. 2010, doi: 10.1016/j.nimb.2009.10.025.
- [32] O. T. Hogdahl, *The Radiochemistry of Palladium*. in Nuclear science series. Los Alamos, Scientific Laboratory, 1961. [Online]. Dostupné z: <https://lib-www.lanl.gov/cgi-bin/getfile?rc000009.pdf>
- [33] A. Weller *et al.*, „Detection of the Fission Product Palladium-107 in a Pond Sediment Sample from Chernobyl", *Environ. Sci. Technol.*, roč. 8, s. 656–661, srp. 2021, doi: 10.1021/acs.estlett.1c00420.
- [34] S. Asai *et al.*, „Determination of  $^{107}\text{Pd}$  in Pd purified by selective precipitation from spent nuclear fuel by laser ablation ICP-MS", *Anal. Bioanal. Chem.*, roč. 411, č. 5, s. 973–983, úno. 2019, doi: 10.1007/s00216-018-1527-3.
- [35] X. Hou a P. Roos, „Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples", *Anal. Chim. Acta*, roč. 608, č. 2, s. 105–139, úno. 2008, doi: 10.1016/j.aca.2007.12.012.



- [36] D. Friedecký a K. Lemr, „Úvod do hmotnostní spektrometrie“, *Klin Biochem Metab*, č. 3, s. 152–157, 2012.
- [37] P. L. Urban, „Quantitative mass spectrometry: an overview“, *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.*, roč. 374, č. 2079, s. 20150382, říj. 2016, doi: 10.1098/rsta.2015.0382.
- [38] Z. Perutka a M. Šebela, „Chapter Two - Basis of Mass Spectrometry: Technical Variants“, in *The Use of Mass Spectrometry Technology (MALDI-TOF) in Clinical Microbiology*, F. Cobo, Ed., Academic Press, 2018, s. 19–45. doi: 10.1016/B978-0-12-814451-0.00002-2.
- [39] W. E. Kieser, „Accelerator mass spectrometry: an analytical tool with applications for a sustainable society“, *EPJ Tech. Instrum.*, roč. 10, č. 1, Art. č. 1, pro. 2023, doi: 10.1140/epjti/s40485-023-00088-3.
- [40] R. Hellborg a G. Skog, „Accelerator mass spectrometry“, *Mass Spectrom. Rev.*, roč. 27, č. 5, s. 398, 2008.
- [41] R. Golser *et al.*, „Experimental and Theoretical Evidence for Long-Lived Molecular Hydrogen Anions H<sub>2</sub><sup>-</sup> and D<sub>2</sub><sup>-</sup>“, *Phys. Rev. Lett.*, roč. 94, s. 223003, čvc. 2005, doi: 10.1103/PhysRevLett.94.223003.
- [42] M. Němec, K. Čubová, M. Semelová, a P. Bartl, *Praktikum z jaderné chemie a radiochemie I*, 1. vydání. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2020.
- [43] K. Buchtela, „RADIOCHEMICAL METHODS | Gamma-Ray Spectrometry“, in *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005, s. 72–79. doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00525-2.
- [44] M. J. Kessler, *Liquid scintillation analysis*. PerkinElmer, Inc., 2015.
- [45] M. Ceconello, „Liquid Scintillators Neutron Response Function: A Tutorial“, *J. Fusion Energy*, roč. 38, srp. 2019, doi: 10.1007/s10894-019-00212-w.
- [46] W. E. Kieser, X.-L. Zhao, J. Eliades, a A. E. Litherland, „Fluoride sample matrices and reaction cells — new capabilities for isotope measurements in accelerator mass spectrometry“, *EPJ Web Conf.*, roč. 24, s. 07007, 2012, doi: 10.1051/epjconf/20122407007.
- [47] X.-L. Zhao, A. E. Litherland, J. Eliades, W. E. Kieser, a Q. Liu, „Studies of anions from sputtering I: Survey of MF<sub>n</sub><sup>-</sup>“, *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.
- [48] K. Fenclová *et al.*, „Initial tests of <sup>26</sup>Al fluoride target matrix on MILEA AMS system“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, roč. 503, s. 45–52, zář. 2021, doi: 10.1016/j.nimb.2021.07.008.
- [49] F. Babčický, „Stanovení obtížně měřitelných radionuklidů ve vzorcích z vyřazování jaderných zařízení z provozu“, Bakalářská práce, ČVUT, FJFI, Praha, 2022.

- [50] S. Masatada, „Spectrophotometric determination of nickel by adsorption of nickel dimethylglyoximate on naphthalene“, Memoirs of the faculty of engineering, Fukui University, 1979.

## Přílohy

Tabulka 12 - Tabulka vybraných významných izotopů sledovaných prvků společně s jejich izotopovými hmotnostmi a relativním izotopovým zastoupením.

Prvek	Izotop	Hmotnost	Izotopové zastoupení
Ni	<sup>58</sup> Ni	57,935	0,68
	<sup>60</sup> Ni	59,930	0,26
	<sup>61</sup> Ni	60,931	0,01
	<sup>62</sup> Ni	61,928	0,03
Co	<sup>59</sup> Co	58,933	1,00
Ca	<sup>40</sup> Ca	39,962	0,97
	<sup>44</sup> Ca	43,955	0,02
K	<sup>39</sup> K	38,963	0,93
	<sup>41</sup> K	40,961	0,06
Se	<sup>74</sup> Se	73,922	0,01
	<sup>76</sup> Se	75,919	0,09
	<sup>77</sup> Se	76,919	0,07
	<sup>78</sup> Se	77,917	0,24
	<sup>80</sup> Se	79,916	0,49
	<sup>82</sup> Se	81,916	0,09
Br	<sup>79</sup> Br	78,918	0,51
	<sup>81</sup> Br	80,916	0,49
Ag	<sup>107</sup> Ag	106,905	0,52
	<sup>109</sup> Ag	108,904	0,48
Pb	<sup>204</sup> Pb	203,973	0,01
	<sup>206</sup> Pb	205,974	0,24
	<sup>207</sup> Pb	206,975	0,18
	<sup>208</sup> Pb	207,976	0,51
F	<sup>19</sup> F	18,998	1,00
Eu	<sup>151</sup> Eu	150,919	0,48
	<sup>153</sup> Eu	152,921	0,52
Cu	<sup>63</sup> Cu	62,929	0,691
	<sup>65</sup> Cu	64,927	0,309

<b>Pd</b>	<sup>102</sup> Pd	101,906	0,01
	<sup>104</sup> Pd	103,904	0,11
	<sup>105</sup> Pd	104,905	0,22
	<sup>106</sup> Pd	105,903	0,27
	<sup>108</sup> Pd	107,904	0,26
	<sup>110</sup> Pd	109,905	0,12