

---

---

*Bakalářská práce*

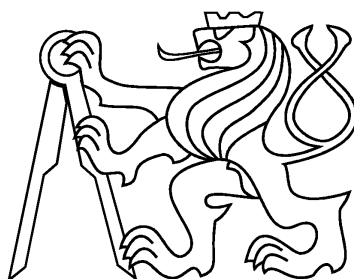
ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

**KATEDRA JADERNÉ CHEMIE**

Obor: JADERNÁ CHEMIE

**Stanovení zastoupení Uranu-236 v přírodních vzorcích**

Bakalářská práce



---

---

*Bakalářská práce*

Autor: Samanta Fischerová

Školitel: doc. Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Konzultant: Ing. Tomáš Prášek

Praha 2023

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Fischerová** Jméno: **Samanta** Osobní číslo: **503482**  
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**  
Zadávací katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**  
Studijní program: **Jaderná chemie**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Stanovení zastoupení 236U v přírodních vzorcích**

Název bakalářské práce anglicky:

**Determination of 236U in environmental samples**

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše o principech AMS a její využití pro měření přírodních vzorků
2. Přehled metod zpracování různých typů vzorků (pevné, kapalné) pro stanovení 236U včetně přípravy terčových matic. Důraz na zpracování dat a nejistoty měření 236U.
3. Zpracování vybraných vzorků (smolinec, povrchové a podzemní vody) a měření na AMS MILEA
4. Zpracování dat.

Seznam doporučené literatury:

1. Němec M.: Příprava vzorků pro urychlovačovou hmotnostní spektrometrii, habilitační práce, ČVUT v Praze, 2015
2. Kutschera W., 2013b. Applications of accelerator mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry, Elsevier B.V., 9/349-350, s. 203–218. ISSN 13873806. DOI: 10.1016/j.ijms.2013.05.023
3. Lachner J., 2013. Environmental applications of low-energy accelerator mass spectrometry, ETH Zürich, 152 s.
4. Srncik M., Hrnccek E., Steier P., Wallner A., Wallner G., A Bossew P., 2008. Vertical distribution of 238Pu, 239(40)Pu, 241Am, 90Sr and 137Cs in Austrian soil profiles. Radiochimica Acta, 96, s. 733–738. DOI: 10.1524/ract.2008.1559
5. Srncik M., Steier P., A Wallner G., 2010. Determination of the isotopic ratio 236U/238U in Austrian water samples. NIM B, 268/7-8, s. 1146–1149. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2009.10.120
6. Steier P., Bichler M., Keith Fifield L., Golser R., Kutschera W., et al., 2008. Natural and anthropogenic 236U in environmental samples. NIM B, 266/10, s. 2246–2250. ISSN 0168583X. DOI: 10.1016/j.nimb.2008.03.002

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

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

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


**Ing. Tomáš Prášek katedra jaderné chemie FJFI**


Datum zadání bakalářské práce: **20.10.2022**

Termín odevzdání bakalářské práce: **02.08.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **20.10.2024**

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

  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

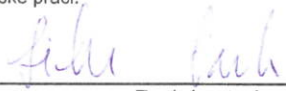
  
doc. Ing. Václav Čuba, Ph.D.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Studentka bere na vědomí, že je povinna vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

**29-10-2022**

Datum převzetí zadání

  
Podpis studentky

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, a uvedla veškeré použité zdroje v příloženém seznamu literatury.

V Praze dne 11. 8. 2024

Fischerová Samanta

## Poděkování

Mé poděkování patří vedoucím mé práce. Děkuji Ing. Tomáši Práškoví za trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování mé bakalářské práce věnoval a dále doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph. D za odborné vedení.

**Title:** Determination of Uranium-236 in environmental samples

**Abstract:** The radionuclide  $^{236}\text{U}$  in the environment comes mainly from human nuclear activities. In previous years, there has been an increasing effort to determine the abundance of radioactive elements in the environment, in order to obtain information on radioactive contamination of the environment, but based on the unique properties of uranium,  $^{236}\text{U}$  can be used not only as a tracer of nuclear contamination but also as a tracer of oceanographic and environmental processes. Due to the extremely low radioactive levels of  $^{236}\text{U}$  in the environment, the analysis of trace concentrations of  $^{236}\text{U}$  in natural samples requires the use of highly sensitive analytical methods. Accelerator mass spectrometry (AMS) meets the measurement requirements. AMS has been developed over the years; the latest system designed specifically for the determination of  $^{236}\text{U}$  is the AMS MILEA system. For determination by AMS, natural samples containing uranium must be converted to a form compatible with the measurement, and there are many techniques for conversion to AMS target materials, most of which use oxide matrices, but more recently there has been a proliferation of fluoride matrices. This paper presents an overview of methods for processing different types of liquid and solid samples for the determination of  $^{236}\text{U}$  and includes a proposed procedure for the statistical evaluation of  $^{236}\text{U}$  data measured by AMS MILEA.

**Key words:**  $^{236}\text{U}$ , AMS MILEA, environmental samples

**Název práce:** Stanovení zastoupení Uranu-236 v přírodních vzorcích

**Abstrakt:** Radionuklid  $^{236}\text{U}$  v prostředí pochází převážně z lidské jaderné činnosti. V předchozích letech sílila snaha o stanovování zastoupení radioaktivních prvků v prostředí, z důvodu získání informací o radioaktivní kontaminaci prostředí. Avšak na základě jedinečných vlastností uranu lze  $^{236}\text{U}$  využít nejen jako stopovač jaderné kontaminace, ale i jako stopovač pro zkoumání oceánografických a environmentálních procesů. Vzhledem k extrémně nízkým radioaktivním hladinám  $^{236}\text{U}$  v prostředí vyžaduje analýza stopových koncentrací  $^{236}\text{U}$  v přírodních vzorcích použití vysoce citlivých analytických metod. Požadavky na měření splňuje urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS). V průběhu let docházelo k rozvoji AMS, přičemž nejnovějším systémem navrženým právě pro stanovení  $^{236}\text{U}$  je systém AMS MILEA. Pro stanovení pomocí AMS je nutné přírodní vzorky obsahující uran převést do podoby kompatibilní s měřením. Postupů pro převedení do podoby terčových materiálů pro AMS je mnoho, přičemž většina z nich využívá oxidických matic. V nedávné době však došlo i k rozšíření matic fluoridových. Tato práce uvádí přehled metod zpracování různých typů kapalných a pevných vzorků pro stanovení  $^{236}\text{U}$  a její součástí je návrh postupu pro statistické vyhodnocení dat naměřených pomocí AMS MILEA

**Klíčová slova:**  $^{236}\text{U}$ , AMS MILEA, přírodní vzorky,

## Obsah

1. Úvod.....	1
2. Izotop $^{236}\text{U}$ .....	3
2.1. Základní vlastnosti .....	3
2.2. Výskyt a využití .....	4
2.2.1. Oceánografie .....	4
2.2.2. Zkoumání neutronových toků .....	6
2.2.3. Sledování jaderné kontaminace životního prostředí .....	6
2.3. Měření $^{236}\text{U}$ .....	7
3. AMS .....	7
3.1. Princip metody .....	9
3.2. AMS MILEA.....	9
3.2.1. Iontový zdroj .....	10
3.2.2. LE část.....	10
3.2.3. Urychlovač .....	11
3.2.4. HE část .....	12
3.2.5. Detekce.....	12
3.2.6. Stanovení aktinoidů.....	13
4. Příprava a zpracování vzorků.....	16
4.1. Obecný postup zpracování vzorků .....	16



4.2.	Zpracování vodných vzorků.....	20
4.2.1.	Metoda I .....	20
4.2.2.	Metoda II.....	21
4.2.3.	Metoda III.....	21
4.2.4.	Metoda IV .....	22
4.3.	Zpracování pevných vzorků.....	23
4.3.1.	Metoda I .....	23
4.3.2.	Metoda II.....	24
5.	Statistické zpracování dat.....	26
5.1.	Stručný postup.....	26
5.2.	Potřebné výpočty.....	27
6.	Experimentální část.....	32
6.1.	Chemikálie .....	32
6.2.	Přístroje .....	33
6.3.	Příprava roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	34
6.4.	Příprava vzorků .....	34
6.4.1.	Ladící vzorek.....	34
6.4.2.	Blank .....	34
6.4.3.	Vzorky.....	35
6.5.	Měření vzorků .....	38

6.6.	Analýza dat.....	39
6.6.1.	Stanovení pozadí .....	39
6.6.2.	Stanovení normalizačního konverzního faktoru .....	42
6.6.3.	Stanovení kontaminace .....	48
6.6.4.	Kvantifikace vzorku .....	51
7.	Výsledky a diskuse.....	55
7.1.	Zpracování vzorků.....	55
7.2.	Statistické zpracování dat.....	57
8.	Závěr.....	63
9.	Seznam zkratk .....	65
10.	Literatura .....	66

## 1. Úvod

Celosvětově prošel jaderný průmysl za předešlé půlstoletí rapidním rozvojem, který mimo civilní využití úzce souvisel s využitím vojenským. První jaderné reaktory otevřely cestu novému zdroji elektrické energie, jadernému štěpení. Paralelní rozvoj jaderných technologií a politická atmosféra doby však vyústily v závod v jaderném zbrojení, který dosáhl vrcholu během studené války.

Kromě politického prostředí měl tento intenzivní vojenský závod výrazný dopad i na životní prostředí. Velké množství radioaktivních látek bylo v období po druhé světové válce uvolněno do atmosféry v rámci jaderného testování, jehož výsledkem bylo mimo jiné globální jaderné znečištění. Radioaktivní následky těchto testů lze stále detekovat v některých oblastech a mají dlouhodobé dopady na životní prostředí. Právě ochrana životního prostředí je v posledních dekádách významným předmětem zájmu. Na monitoring odpadu vzniklého v jaderném průmyslu je kladen větší důraz než kdy jindy.

Jedním z velmi užitečných nástrojů pro sledování nejen radioaktivní kontaminace životního prostředí pocházející z jaderného zbrojení i průmyslu, ale také pro sledování některých přírodních procesů, je právě  $^{236}\text{U}$ , který se díky antropogennímu původu projevuje jako přidaný stopovač. Sledováním tohoto radionuklidu v životním prostředí lze mapovat různé druhy migrace nebo například oceánské proudění. Protože je však  $^{236}\text{U}$  zastoupen ve stopových až ultra stopových množstvích, přičemž poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  se pohybuje v rozmezí  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$ , je nutné pro jeho stanovení využít zvláště citlivé měřicí metody.

Nejvyšší citlivosti při tomto měření dosahuje urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS), která se v posledních letech výrazně rozvinula. V současnosti funguje v laboratořích po celém světě více než 150 AMS zařízení. Uran se v současnosti objevuje v terčovách materiálech ve formě oxidu nebo fluoridu, přičemž druhá možnost je podstatně méně zastoupená, neboť je stále v rané fázi svého vývoje. Postupů převodu vzorku do terčové sloučeniny je mnoho a stále se projevuje snaha tyto postupy a procesy co nejvíce zjednodušit.

Tato práce zahrnuje základní charakteristiku  $^{236}\text{U}$  a jeho využití, popis urychlovačové hmotnostní spektrometrie s důrazem na jeden z nejnovějších systémů AMS MILEA. Dále je pozornost zaměřena na několik možných způsobů zpracování pevných i kapalných přírodních vzorků pro měření na AMS MILEA. Cílem této práce je zpracování několika kapalných vzorků pro měření a navržení postupu pro zpracování výstupních dat měření.

## 2. Izotop $^{236}\text{U}$

### 2.1. Základní vlastnosti

Radionuklid  $^{236}\text{U}$  je alfa zářičem s poločasem přeměny  $2,343 \cdot 10^7$  let [NuDAT]. Mimo alfa přeměny může tento izotop podléhat i spontánnímu štěpení, avšak s malou pravděpodobností  $9,4 \cdot 10^{-8}$  [NuDAT]. Emitované záření alfa má energie 4,494 MeV (74 %) a 4,443 MeV (26 %) [NuDAT].  $^{236}\text{U}$  vzniká primárně zachytnou reakcí  $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$ , přičemž účinný průřez této reakce pro tepelné neutrony činí přibližně 99 barn [NuDAT], což je téměř šestkrát méně než účinný průřez štěpné reakce  $^{235}\text{U}(n, f)$ , který činí přibližně 585 barn [NuDAT]. K produkci tohoto izotopu může docházet také prostřednictvím reakcí  $^{238}\text{U}(n, 3n)^{236}\text{U}$  nebo v ozářeném palivu prostřednictvím alfa přeměny  $^{240}\text{Pu}$  s poločasem přeměny 6561 let [NuDAT].

Místo stanovení výrazně ovlivňuje množství přítomného izotopu  $^{236}\text{U}$ , zejména proto, že množství uranu přímo závisí na vlastnostech daného místa, konkrétně na množství dostupného uranu a na toku tepelných neutronů, což vyplývá ze způsobu, jakým tento izotop vzniká. Z toho vyplývá i závislost na přítomnosti látek a procesů, které ovlivňují množství neutronů v dané lokalitě. Jedná se například o neutronové zdroje, jako jsou  $(\alpha, n)$  reakce na lehkých jádrech (beryllium, hořčík), přičemž  $\alpha$  částice vyvolávající reakci vzniká rozpadem členů uran-radiové a thoriové řady. Dále má pozitivní vliv na množství neutronů přítomnost moderátoru, například vody. Naopak mohou neutronový tok ovlivňovat i neutronové jedy, látky s velkým účinným průřezem pro absorpci neutronů. Takové látky jsou například kadmium, bor, gadolinium nebo samarium. Neopomenutelným faktorem ovlivňujícím hustotu neutronového toku je geologické složení v daném místě, či hloubka pod povrchem Země, protože do určité míry k její hodnotě přispívá i kosmické záření. Hodnotu neutronového toku lze určit pomocí stanovení obsahu neutronových monitorů, například  $^{36}\text{Cl}$  a  $^{41}\text{Cl}$  [Steier 2008].

Cesty, kterými se antropogenní uran dostává do přírody, jsou různé. Havárie jaderných zařízení nebo testování jaderných zbraní významně přispěly k rozptylu  $^{236}\text{U}$  po téměř celé planetě. V Irském a Severním moři byla zaznamenána přítomnost tohoto izotopu, který se do těchto míst dostal vlivem hlubokomořského proudění ze závodů na přepracování vyhořelého jaderného paliva. Tyto aspekty způsobily, že je množství přírodního  $^{236}\text{U}$  ve srovnání s antropogenním zanedbatelné.

Množství přírodního  $^{236}\text{U}$  se odhaduje na přibližně 34 kg, zatímco množství uměle vyprodukovaného  $^{236}\text{U}$  přesahuje  $10^6$  kg [Steier 2008].

## 2.2. Výskyt a využití

Vlivem nízkého neutronového toku je přírodní  $^{236}\text{U}$  zastoupen v ultrastopových koncentracích. Izotopický poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  odpovídá hodnotám  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$ , přičemž v oceánech a vrstvách nacházejících se hluboko pod povrchem Země může nabývat až hodnot  $10^{-14}$  [Steier 2008, Zhao 1997].

U antropogenně produkovaného  $^{236}\text{U}$  však izotopický poměr nabývá hodnot až o šest řádů vyšších. Tato skutečnost je dána kombinací vysokých neutronových toků a vyšším obohacím uranu o izotop  $^{235}\text{U}$  v jaderných zařízeních [Němec 2015].

Nejvýznamnějším producentem  $^{236}\text{U}$  v současné době, kromě mimořádných událostí, jsou závody na přepracování jaderného paliva.

Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1, k distribuci  $^{236}\text{U}$  výrazně přispělo testování jaderných zbraní, které intenzivně probíhalo v 50. a 60. letech minulého století během Studené války mezi USA a SSSR. Tímto testováním se dostalo do stratosféry mimo jiné i značné množství  $^{236}\text{U}$ , které se následně v podobě radioaktivního spadu deponovalo na povrchu Země.

Skutečností, že je  $^{236}\text{U}$  rozptýlen po celém povrchu Země, v litosféře i hydrosféře, se využívá v analytických aplikacích. Tento uměle produkovaný nuklid je využíván k monitorování lidské činnosti spojené s manipulací s ozářeným palivem, a zároveň je možné sledovat přírodní procesy pomocí  $^{236}\text{U}$ . Je však nezbytné dbát na to, aby vzorek, zejména pokud se jeho hodnoty izotopického poměru blíží k pozadí, nebyl kontaminován z vnějších zdrojů před vlastním procesem stanovení. Je tedy nutné být při práci se vzorkem, konkrétně při odběru, manipulaci, skladování a zpracování na terčovou sloučeninu, nadměru obezřetní. Při vytváření terčové sloučeniny je žádoucí využívat ultra čisté chemikálie.

### 2.2.1. Oceánografie

Jak bylo uvedeno, i malé množství antropogenního  $^{236}\text{U}$ , které uniklo do životního prostředí, významně mění poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Tento poměr je tedy užitečným markerem pro studium

antropogenních úniků. V posledních letech se několik studií začalo zabývat  $^{236}\text{U}$  v oceánu a poukázalo na potenciál tohoto izotopu stát se novým oceánografickým stopovačem [Christl 2012, Sakaguchi 2012].

Za předpokladu, že se  $^{236}\text{U}$  chová podobně konzervativně jako přírodní uran a že tento radionuklid byl do životního prostředí zaveden po roce 1950, je zřejmé, že antropogenní signál  $^{236}\text{U}$  v oceánu ještě nedosáhl ustáleného stavu. To umožňuje, že poskytuje dynamický signál schopný označovat různé vodní masy. V důsledku toho  $^{236}\text{U}$  umožňuje studovat procesy na časových škálách mnohem kratších, než je doba míchání v oceánu [Christl 2012, Sakaguchi 2012].

Jedním z prvních výzkumů proudění v Japonském moři pomocí  $^{236}\text{U}$  byl výzkum provedený Sakaguchim a kol. [Sakaguchi 2012]. Získané výsledky byly srovnatelné s výsledky získanými pomocí  $^{137}\text{Cs}$ , který se používá jako konvenční stopovač.

Výsledky novější studie [Villa-Alfageme 2019] naznačují, že  $^{236}\text{U}$  lze použít ve spojení s izotopy  $^{14}\text{C}$  a  $^3\text{He}$  jako další nástroj, který umožňuje identifikovat a rozlišit příspěvky různých vodních mas v Tichém oceánu.

Podobně jako jiné stopovače, jako jsou  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  a freony, lze  $^{236}\text{U}$  charakterizovat jako přechodný stopovač, jehož hlavní zdroje a historie uvolňování jsou omezené.  $^{236}\text{U}$  však disponuje několika vlastnostmi, které jej odlišují od ostatních stopovačů a činí jej užitečným jako další nástroj pro sledování cirkulace vodní hmoty.

První výhodou je jeho konzervativní chování v mořské vodě, kde se vyskytuje v podobě uranylového iontu  $(\text{UO}_2)^{2+}$  v komplexu s uhličitany [Djogic 1993]. Další výhodou je, že zatímco atmosférické dodávky a spad z testování jaderných zbraní jsou společné i pro některé z ostatních stopovačů, dalšími zdroji  $^{236}\text{U}$  v mořském prostředí jsou výpusti ze závodů na přepracování jaderného paliva (NFRP; Nuclear Fuel Reprocessing Plants) nacházejících se v Severním moři. Tyto úniky jsou časově a geograficky omezené, což umožňuje získat jedinečné informace o časovém měřítku přenosu.

Díky nízkým detekčním limitům a vysoké citlivosti urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) lze  $^{236}\text{U}$  přesně stanovit v maloobjemových (<10 l) vzorcích mořské vody, což

umožňuje odběr a analýzu vhodnou pro oceánografické vzorkovací kampaně [Villa-Alfageme 2019].

Pro plné využití potenciálu  $^{236}\text{U}$  jako nového oceánského stopovače je nezbytné přesně určit zdroje antropogenního a přírodního  $^{236}\text{U}$  ve všech oceánech. Konkrétně je třeba lépe omezit vstupní funkci  $^{236}\text{U}$  z NFRP, protože je stále zatížena značnými nejistotami [Christl 2015; Periañez 2018], které vyplývají z neúplných nebo neveřejně dostupných údajů o uvolňování v čase.

### **2.2.2. Zkoumání neutronových toků**

Purser a jeho kolegové [Purser 1996] představili potenciální využití přírodního  $^{236}\text{U}$  jako vhodného nuklidu pro geofyzikální aplikace. Cílem této aplikace je odhadnout kumulativní tok neutronů v horninách v časovém horizontu 100 milionů let. Později Berkovits a jeho kolegové [Berkovits 2000] představili specifickou aplikaci této metody, která zahrnuje studium přírodních štěpných reaktorů. Nejznámější příklad takových reaktorů se nachází v oblasti Oklo v Gabonu, která leží v rovníkové Africe. Tento přístup nabízí ve srovnání s předchozími metodami možnost přesnějších výsledků, i když v současné době zůstává čistě teoretickým. Zkoumání charakteristických nuklidů přítomných v místech, kde tyto přírodní štěpné reaktory existovaly, může přinést cenné poznatky o chování aktivačních a štěpných produktů v životním prostředí. Tyto poznatky lze následně využít například při simulaci dlouhodobého vývoje ozářeného paliva a úložišť radioaktivního odpadu.

### **2.2.3. Sledování jaderné kontaminace životního prostředí**

Prostorové a časové změny koncentrací U v životním prostředí byly studovány pomocí jader sedimentů [Arnason 2003], lišejníků [Beckett 1982] a letokruhů stromů [Bellis 2001]. V těchto studiích bylo zjištěno, že vzorky odebrané v blízkosti průmyslově jaderných lokalit mají vyšší koncentrace U než vzorky odebrané v oblastech vzdálenějších od potenciálních zdrojů antropogenního vlivu. Zvýšené koncentrace U však nemusí nutně svědčit o jaderné kontaminaci. Uran je relativně mobilní v oxidačních podmínkách, ale v redukčních prostředích může být přírodními procesy odčerpáván a koncentrován [Tortorello 2013]. Proto je pro pozitivní prisouzení zvýšených koncentrací U v životním prostředí jadernému znečištění zásadní změřit izotopové poměry.



Jako potenciální indikátor jaderné kontaminace byly zkoumány poměry  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  a  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Spolu s poměrem  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  byly poměry  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  použity ke zkoumání kontaminace U v půdě [Hotchkis 2000], kůře stromů [Widom 2010] a lišejnících [Golubev 2005]. Tyto studie naznačují, že v případě přítomnosti  $^{236}\text{U}$  je  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  mnohem citlivějším stopovačem antropogenní kontaminace U než  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

Stanovení jaderné kontaminace v životním prostředí je prováděno hlavně v oblastech, ve kterých v minulosti došlo prokazatelně ke kontaminaci, například v oblasti Černobylu a Fukušimi nebo v místech jaderného testování a dále v místech kde existuje riziko uvolnění antropogenních radionuklidů, jako jsou například NFRP, jaderné elektrárny, úložiště jaderného paliva, či lokality, kde je nakládáno s radioaktivním odpadem.

### 2.3. Měření $^{236}\text{U}$

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1,  $^{236}\text{U}$  je alfa zářič, který emituje částice o energiích 4,494 MeV (74 %) a 4,443 MeV (26 %), z tohoto důvodu lze k jeho měření využít spektrometrii záření alfa. Avšak v dané oblasti energií (4,250 – 4,650 MeV) může interferovat s nuklidy  $^{235}\text{U}$ ,  $^{244}\text{Pu}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{230}\text{Th}$ , proto je nutné před měřením tyto radionuklidy ze vzorku odseparovat [Němec 2015].

Kromě alfa spektrometrie je široce využívanou metodou stanovení  $^{236}\text{U}$  urychlovačová hmotnostní spektrometrie. Tuto metodu upřednostňují laboratoře po celém světě, které mají dostatečné vybavení pro její provedení. Měření touto metodou bude popsáno níže.

## 3. AMS

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je vysoce citlivá analytická metoda, umožňující stanovit zastoupení izotopů v ultrastopovém množství.

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS) se vyvíjela od počátku 20. století. První významné využití AMS bylo v detekci izotopu  $^3\text{He}$ , pro který byla tradiční hmotnostní spektrometrie (MS) nedostatečně citlivá. V roce 1939 zkombinovali fyzikové Luis Alvarez a Frank Conrog cyklotron s MS, což jim umožnilo úspěšně změřit zastoupení  $^3\text{He}$  ve vzorku helia [Alvarez 1939]

V průběhu 20. století se metoda AMS neustále zdokonalovala. Významným krokem bylo zavedení tandemových urychlovačů. V tandemovém urychlovači dochází k urychlení negativních iontů a k jejich následné přeměně na ionty kladné. Při tomto procesu dochází k rozpadu molekulárních izobarů a ke zvýšení nábojového stavu, díky kterému je možné další urychlení, a tedy i dosažení vyšší energie iontů (MeV). Tento proces zvyšuje rozlišení a přesnost přístroje.

S rozvojem urychlovačů vzrůstaly nároky na výkonnost iontových zdrojů. V 70. letech se poprvé začaly používat cesiové iontové zdroje. Před tímto obdobím byly dominující pozitivní iontové zdroje, které nedokázaly účinně potlačit izobarické interference. Cesiové iontové zdroje se ukázaly jako velmi efektivní a jejich vývoj pokračoval v závislosti na konkrétních aplikacích. I když existují i jiné typy iontových zdrojů, cesiové zdroje stále zůstávají nejvýkonnější a nejpoužívanější volbou.



Obrázek 1. Rozložení zařízení AMS po celém světě [Kutschera 2023]

V současné době dochází k nárůstu instalovaných AMS zařízení. Ve srovnání s ostatními ultrastopovými technikami je AMS velmi citlivá. S AMS je možné stanovit izotopické poměry až v řádech  $10^{-16}$  při navážkách 1 mg. Základní oblastí využití je v současnosti radiouhlíkové datování. Negativem této metody je však vysoká pořizovací cena a provozní náklady, přesto se

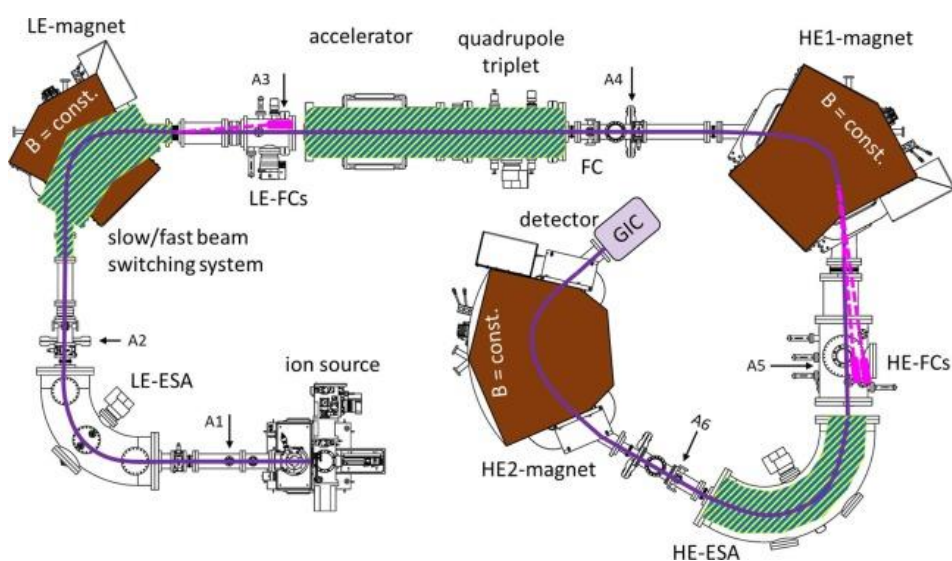
však jedná o jednu z neopomenutelných analytických metod [Kutschera 1988, Kutschera 2013, Němec 2023].

### 3.1. Princip metody

AMS se skládá z několika základních částí, první je zdroj *negativně nabitých iontů*, ze kterého je analyzovaný svazek záporně nabitých iontů směřován soustavou elektrod do další části zařízení. Svazek záporných iontů prochází prvním *hmotnostním spektrometrem*, kde jsou vybrány ionty o požadovaných parametrech a který současně spolu s vychylovačem svazku (*bouncer*) pracuje jako injektor směřující svazek do *tandemového urychlovače*. V urychlovači *ve stripperu* dochází k přeměně záporných iontů na kladné a k jejich urychlení. Urychlený svazek kladných iontů vstupuje do druhého *hmotnostního spektrometru*, pro vysoké energie, a dále do elektrostatického analyzátoru, kterým prochází do *detektoru* [Kutschera 2013, Christl 2023, Němec 2023]. Jednotlivé části budou detailněji popsány dále.

### 3.2. AMS MILEA

MILEA (Multi-Isotope-Low-Energy system) je jedním z nejnovějších kompaktních multiizotopových AMS systémů, pracujících při nízkých energiích. Tento systém byl vyvinut ve spolupráci Ionplus AG a ETH Zurych pro stanovení lehkých ( $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ) i těžkých iontů ( $^{236}\text{U}$ , Pu, aktinoidy) [Christl 2023].



Obrázek 2. Schéma systému MILEA, nastaveného pro měření aktinoidů [Christl 2023]

### 3.2.1. Iontový zdroj

Jako zdroj záporných iontů se u systému MILEA využívá zdroje typu MICADAS (Mini radiocarbon dating system). Tento zdroj byl navržen pro stejnojmenný systém AMS MICADAS. Jednou z výhod tohoto zdroje je výměník vzorků se 42 pozicemi, který umožňuje přemísťovat katody se vzorkem z kazety do iontového zdroje v operátorem zvoleném pořadí, další výhodou je oddělená vakuová komora na zemním potenciálu, což umožňuje bezpečnou a jednoduchou manipulaci výměny zásobníku bez nutnosti přerušování provozu [Christl 2023].

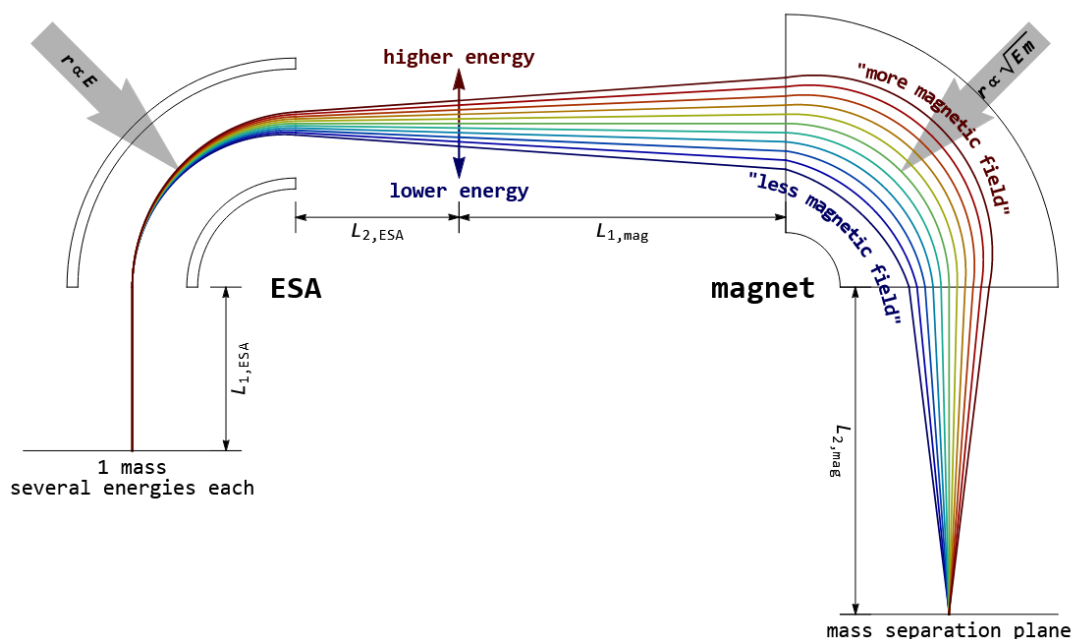
V iontovém zdroji je umístěn zásobník kovového vysoce čistého cesia, které je ve vakuu iontového zdroje zahříváno na teploty až 140 °C [Němec 2023], což umožňuje produkci par elementárního cesia. Tyto páry vstupují do sférického ionizátoru, kde dochází k jejich ionizaci, a tedy vzniku  $\text{Cs}^+$ .  $\text{Cs}^+$  vytváří svazek, který je urychlován směrem ke katodě, ve které je umístěn vzorek.  $\text{Cs}^+$  ionty dopadají na vzorek, kde dochází k jeho postupnému odprašování a ionizaci. Odprašený vzorek získává jeden nebo více elektronů od přítomného elementárního cesia. Tím vznikne svazek záporně nabitých iontů vzorku, který je soustavou horizontálních a vertikálních elektrod směřován do další části trasy [Synal 2007, Němec 2023].

Pro větší flexibilitu přijímá iontový zdroj MILEA mimo terče typu MICADAS za použití vhodného adaptéru i vzorky typu TANDY (Tandetronový urychlovač) [Christl 2023].

### 3.2.2. LE část

Po opuštění iontového zdroje svazek putuje do nízkoenergetické (**L**ow-**E**nergy) části, která slouží jako hmotnostní spektrometr a umožňuje selektovat určité frakce iontů, které jsou dále zpracovány.

V LE části se nachází 90° elektrostatický analyzátor (LE-ESA) a 90°magnet (LE magnet) [Christl 2023]. LE – ESA rozdělí svazek částic o jedné hmotnosti a několika energiích. Ionty o vybrané energii jsou směřovány do ohniska LE-magnetu [Maxeiner 2016]. Tento princip je zobrazen na Obrázek 3.



Obrázek 3. Achromatické mapování prvního řádu s použitím  $90^\circ$  ESA a  $90^\circ$  dipólového magnetu [Maxeiner 2016].

V magnetu dojde k separování iontů na základě jejich poměru  $m/z$  (hmotnost/náboj) a vybrané ionty jsou dále směřovány do další části trasy.

Tato část je opatřena Faradayovými detektory (Faraday cup – FC) umístěnými po stranách osy svazku. Komora LE magnetu pracuje také jako výše zmíněný vychylovač svazku (bouncer), který využívá elektromagnetické pole k vychýlení iontového svazku. Přivedením konstantního napětí do komory LE magnetu dojde k posunu svazku záporných iontů a jeho zacílení do Faradayova detektoru, kde dochází k měření proudu záporných iontů, nebo k zacílení svazku i o jiných  $m/z$  parametrech do urychlovače. [Maxeiner 2016, Christl 2023, Němec 2023].

### 3.2.3. Urychlovač

Vakuově izolovaný urychlovací systém dosahuje maximálního urychlovacího napětí 300 kV. Toto napětí je zprostředkováno polovodičovým vysokonapěťovým zdrojem vyrobeným společností *Heinzinger GmbH* [Christl 2023].

V ose urychlovací komory a svazku se nachází trubice stripperu, v jejímž středu se nachází elektroda, na kterou je přivedeno terminálové napětí. Toto napětí urychluje vstupující svazek

záporných iontů a směřuje jej do trubice stripperu. Stripper je komora naplněna heliem, v této části dochází ke kolizi částic svazku s částicemi plynu. Kolize způsobí přeměnu záporně nabitých iontů na kladně nabitě ionty a rozpad izobarických molekulárních iontů. Díky změně náboje dochází znovu k urychlení částic, a to směrem od elektrody s terminálovým napětím do další části zařízení. V této části zaměřuje triplet kvadrupólových čoček různé nábojové stavy a produkty molekulárního rozpadu tak, aby parametry zkoumaného izotopu splňovaly iontově optické podmínky vysokoenergetického spektrometru [Christl 2023, Němec 2023].

### 3.2.4. HE část

Konečná část zařízení se skládá z vysokoenergetického (**H**igh-**E**nergy) spektrometru. Nachází se zde 2 momentové filtry ( $90^\circ$ ,  $110^\circ$  HE1, 2 magnet) a jeden energetický filtr ( $120^\circ$  HE ESA), který je umístěn mezi nimi. Těchto filtrů se využívá k potlačení interferencí a selekci částic [Christl 2023].

Iontové proudy stabilních izotopů jsou měřeny za filtračními prvky ve Faradayových detektorech umístěných podél osy svazku. Detektory FC 1–4 jsou umístěny na pravé straně osy svazku vzácných izotopů a používají se pro detekci stabilních nuklidů při měření izotopů  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{41}\text{Ca}$  a  $^{129}\text{I}$ . Detektory FC 5–7 jsou umístěny na levé straně a využívají se pro měření izotopů uranu a  $^{26}\text{Al}$  [Christl 2023, Němec 2023].

S ohledem na prostorové oddělení různých izotopů byly navrženy dvě verze Faradayových detektorů s různou šířkou otvoru: 14 mm (HE FC 1, 2, 3 a 7) a 8 mm (HE FC 4, 5 a 6). Menší Faradayovy detektory se používají pro měření proudu izotopů  $^{127}\text{I}$ ,  $^{238}\text{U}$  a  $^{235}\text{U}$  [Christl 2023, Němec 2023].

Ionty s nechtěnou energií jsou odfiltrovány v HE ESA, zájmové ionty vstupují do HE2 magnetu, díky čemuž jsou dále směřovány do detektoru [Němec 2023].

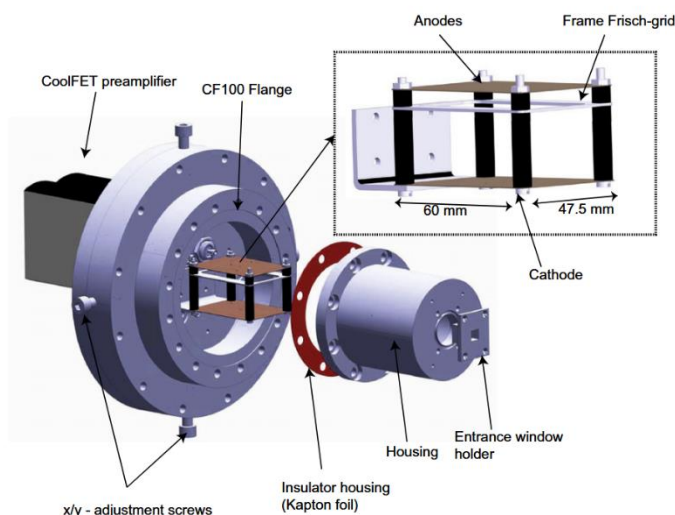
### 3.2.5. Detekce

Jak bylo zmíněno v předcházejících kapitolách, po celé trase AMS jsou rozmístěny Faradayovy detektory, které slouží k měření proudu náboje procházejícího skrz něj. Proudů procházející Faradayovým detektorem jsou přímo úměrné intenzitě svazku iontů, které vstoupily do detektoru.

Detekce vzácných radionuklidů na konci trasy se provádí pomocí plynové ionizační komory (GIC) se dvěma anodami navržené na ETH Curych [Christl 2023], která je vybavena velmi tenkými vstupními okénky z nitridu křemíku a optimalizována pro dostatečné rozlišení pozadí od iontů v nižších nábojových stavech, vzhledem k nízké energii iontů.

Procházející nabitá částice ionizuje prostředí plynového detektoru, čímž vznikají páry nosičů náboje. Procházející nabitá částice, ztratí vytvořením páru nosičů náboje určité množství energie, toto množství energie značně závisí na typu a energii částice a na plynu detektoru.

Vzniklé nosiče náboje jsou usměřovány elektrickým polem k elektrodám, kde jsou efektivně zachyceny. Pro výsledný signál je důležitý počet zachycených elektronů, které poskytují díky vyšší driftové rychlosti lepší a rychlejší odezvu. Sběrná anoda je chráněna před vlivem pole kladných iontů Frischovou mřížkou, což zajišťuje, že sběr elektronů je nezávislý na dráze částic. Klíčovou výhodou využití GIC je měření celkové energie detekovaného iontu a jeho měrné ztráty energie při průletu plynem ( $dE/dx$ ). Tato měření umožňují rozlišit izotopy analyzovaného iontu, jeho izobary a další interferující ionty [Müller 2012, Němec 2023].



Obrázek 4. ETH GIC [Müller 2012]

### 3.2.6. Stanovení aktinoidů

Stanovení aktinoidů pomocí systému MILEA popsal Christl a kol. [Christl 2023]. Izotopové poměry aktinoidů jsou stanoveny postupným injektováním vzácných izotopů do GIC, zatímco

měření stabilních izotopů probíhá v FC. Magnety (LE, HE1, HE2) jsou udržovány v konstantním poli ( $B = \text{konst.}$ ), kvůli čemuž jsou různé izotopy analyzovány při různých energiích. Změny v iontové trase při konstantním  $B$  jsou zajištěny změnami nastavení bounceru, kvadrupólové čočky, HE-ESA či malými změnami terminálového napětí. Terminálové napětí pro měření aktinoidů se pohybuje kolem 260 kV, přičemž konečná energie aktinoidových iontů je lehce nad 1 MeV. Nastavení urychlovače a HE-ESA je takové, aby byl poměr  $p/q$  pro různé izotopy konstantní.

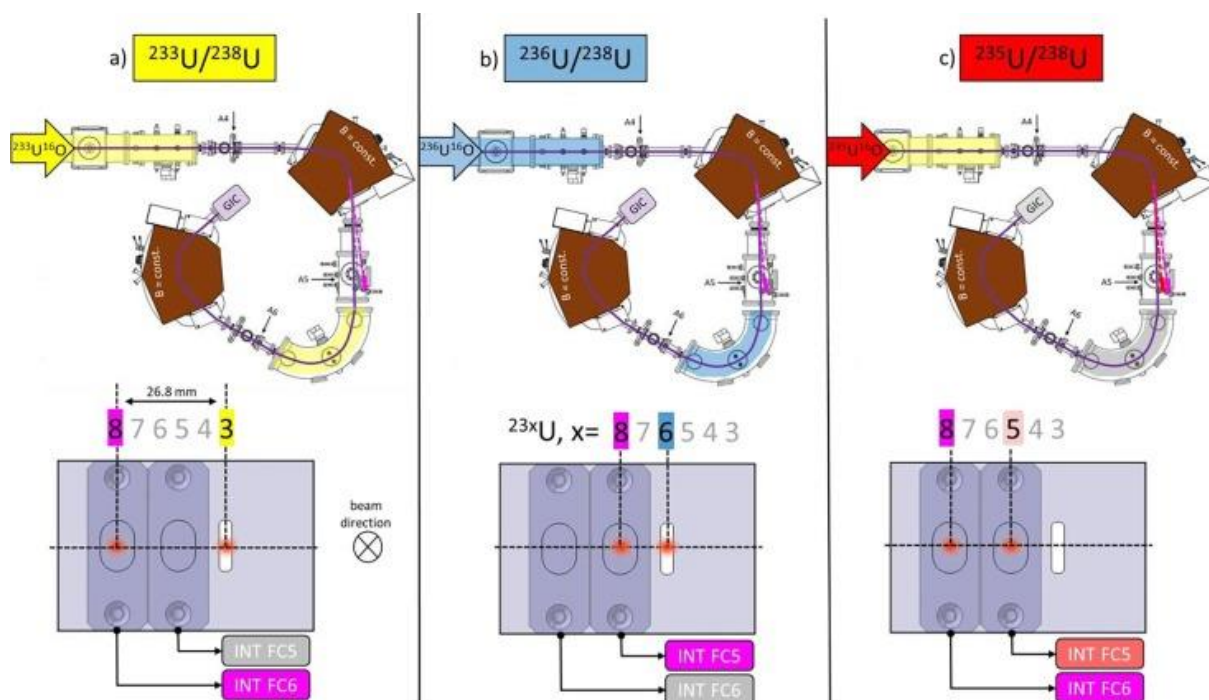
Dále Christl a kol. [Christl 2023] zavedli sekvence pro měření  $^{236}\text{U}$  a dalších vzácných izotopů uranu na systému ETH MILEA. V každé z těchto sekvencí dochází k nastavení elektrostatických členů trasy tak, aby ionty zvoleného izotopu splnily iontově optické podmínky pro zacílení do konkrétního FC nebo do GIC. Při měření izotopů uranu dochází zpravidla ke střídání dlouhých pulsů, při kterých je měřen vzácný izotop ( $^{233}\text{U}$ ,  $^{236}\text{U}$  a  $^{235}\text{U}$ ), s krátkými pulsy, při kterých je měřen hojně zastoupený izotop  $^{238}\text{U}$ .

V sekvenci měření  $^{233}\text{U}$  dochází k nastavení malého napětí na *bouncer* tak, aby byly do urychlovače injektovány ionty  $^{233}\text{U}^{16}\text{O}^-$ . Urychlovač, kvadrupólová čočka a HE-ESA jsou nastaveny tak, aby  $^{233}\text{U}^{3+}$  dosáhl GIC. Podmínky (a pozice FC) musí být také nastaveny tak, aby během této sekvence byl v průběhu krátkých pulsů měřen proud  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$  v FC na LE straně a proud  $^{238}\text{U}^{3+}$  na HE straně v FC-6.

Při sekvenci měření  $^{236}\text{U}$  je na LE straně injektován  $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^-$  a všechna elektrostatická zařízení jsou naladěna tak, aby  $^{236}\text{U}^{3+}$  dosáhl GIC. I během této sekvence je v průběhu krátkých pulsů měřen proud  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$  na LE straně a proud  $^{238}\text{U}^{3+}$  na HE straně, tentokrát v FC-5.

Ve třetí sekvenci pro  $^{235}\text{U}$  se injektuje  $^{235}\text{U}^{16}\text{O}^-$ , avšak elektrostatická zařízení (krom HE ESA) jsou naladěna na nastavení  $^{233}\text{U}$ , následkem čehož  $^{235}\text{U}^{3+}$  nedosáhne GIC, avšak může být měřen v FC-5. Proud  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$  je měřen na straně LE a proud  $^{238}\text{U}^{3+}$  opět v FC-6 na HE straně.





Obrázek 5.: Nastavení a konfigurace Faradayova detektoru pro U-izotopy: a)  $^{233}\text{U}/^{238}\text{U}$ , b)  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , c)  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  [Christl 2023]

Každý z Faradayových detektorů je připojen na vlastní integrátor měřeného proudu, díky čemuž je možné přesné měření iontových proudů. Rozsah každého integrátoru proudu lze nastavit podle očekávaných proudů vzorku. Při standardním měření  $^{236}\text{U}$  jsou integrátory proudu obvykle nastaveny na ultra citlivý režim, který poskytuje rozsah 10 nA [CHRISTL 2022]. Jednotlivá měření proudu  $^{238}\text{U}^{16}\text{O}^-$ , resp.  $^{238}\text{U}^{3+}$  se během jedné sekvence průměrují.

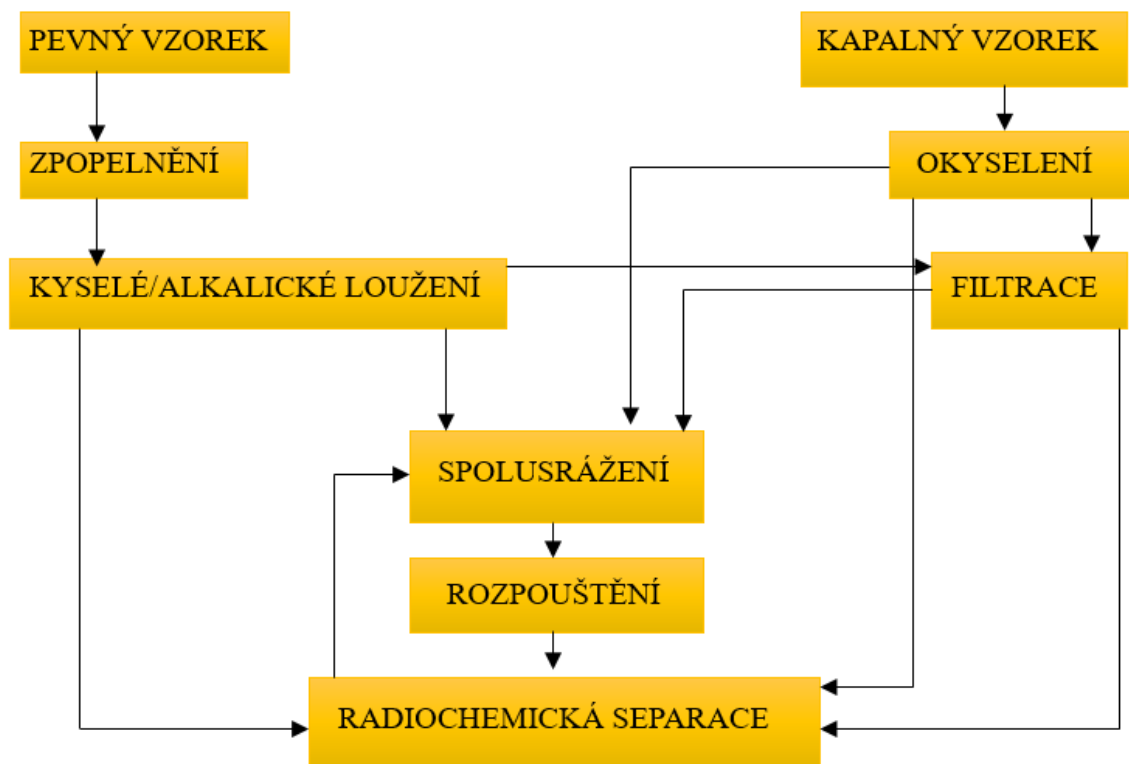
## **4. Příprava a zpracování vzorků**

V přírodních vzorcích je  $^{236}\text{U}$  zpravidla přítomen ve velmi nízkých koncentracích, což odpovídá nízkým koncentracím uranu jako prvku. Nízké koncentrace analytu vyžadují, aby detekční systémy poskytovaly dostatečnou odezvu. Při použití citlivějších detekčních metod není nutné zakoncentrování nuklidu ze vzorku nebo je možné použít vzorky o menších velikostech. [Němec 2015].

Odebrané surové vzorky se mohou výrazně lišit svou podobou, může se jednat o vodu v různých podobách (povrchové, hlubinné, podzemní, vrstvy ledu), organické vzorky (rostliny, řasy, korály) nebo vzorky pevné (půda, sedimenty). Ať už je prvotní surový vzorek v jakékoliv podobě, u všech je kladen stejný cíl, a to převést jej do podoby, ve které mohou být změřeny.

### **4.1. Obecný postup zpracování vzorků**

Obecně je nutné nejprve vzorek získat z prostředí a poté jej různými metodami zpracovat. Použité metody se značně odvíjí od vlastností surového vzorku. Na následujícím schématu je nastíněn obecný postup pro pevné a kapalné vzorky.



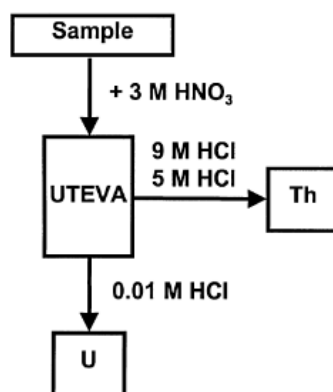
Obrázek 6. Schéma zpracování přírodních vzorků

U vodných vzorků většinou postačuje jejich okyselení, čímž dojde k převodu veškerého uranu do roztoku, dále může být provedena filtrace nerozpustných nečistot, částečné odpaření, spolusrážení, či kombinace těchto postupů. Pevné vzorky vyžadují komplikovanější postupy, a to zejména z důvodu, že je nutné uran z pevného vzorku dostat do roztoku. Toho lze docílit zpopelněním, či loužením v kyselinách nebo alkáliích. [Němec 2015]

Výsledkem těchto úprav je roztok obsahující uran, podle typu vzorku a použitých postupů mohou být přítomny i další aktinoidy. Při měření by další aktinoidy mohly vytvářet nechtěné interference, je proto nutné je odstranit.

Nejčastěji se k radiochemické separaci uranu používá extrakční chromatografie. Nejčastěji používaným extrakčně chromatografickým materiálem je Eichrom UTEVA (Uranium and Thorium Extraction by Volatile Alkyls). Tento materiál byl navržen k rychlé separaci uranu a thoria ze směsných roztoků těchto prvků při minimalizaci produkce vedlejšího odpadu [Apostolidis 1998, Pilviö 2000].

Aby došlo k selekci jednotlivých radionuklidů, je na kolonu přiveden roztok obsahující radionuklidy v 3M HNO<sub>3</sub>, což umožňuje navázání aktinoidů na kolonu a následně je kolona promyta 3M HNO<sub>3</sub>, aby došlo k odstranění nechtěných složek. Thorium je poté z kolony selektivně odstraněno promytím koncentrovanou 9M a 5M HCl, zatímco uran je eluován pomocí 0,01 M HCl. Tento postup je znázorněn na následujícím schématu [Apostolidis 1998, Pilviö 2000, Casacuberta 2012].



Obrázek 7. Schéma separace uranu a thoria [Pilviö 2000]

Převod uranu z kyselého výluhu do pevné formy se provádí srážením. Avšak kvůli často nízkým koncentracím uranu ve vzorku je třeba podpořit srážlivost uranu. K tomu se obvykle přidává neizotopický nosič, zpravidla železo (Fe), méně často vápník (Ca), titan (Ti), neodým (Nd) nebo jiné vhodné látky podle typu srážedla a chemických podmínek ve vzorku. Přidání neizotopického nosiče usnadňuje tvorbu sraženiny, která může být následně dále zpracována [Němec 2015].



Obrázek 8. Schéma finální fáze přípravy vzorku

Měřicí přístroj vyžaduje určitou chemickou formu vzorku, do této formy je nutné vzorek zpracovat. Jak je uvedeno na předchozím schématu, v tomto kroku je vzorek vysušen a do finální formy převeden za pomoci žihání při vysokých teplotách.

Před lisováním do terče mohou být do vzorku přidány zesilovače jako je uhlík ve formě grafitu, práškový kovový niob nebo oxidy železa a hliníku, za účelem zlepšení elektrické a tepelné vodivosti [Němec 2015].

Posledním krokem je vtlačení zpracovaného vzorku do terče (výměnné katody iontového zdroje), který je obvykle vyroben z hliníku nebo mědi.

V prvním odstavci této kapitoly bylo řečeno, že koncentrace uranu v přírodě může být velmi nízká, avšak v běžném životě je uran všudypřítomný a v běžných chemikáliích a vodě je ho mnoho. Aby bylo zabráněno kontaminaci vzorku je nutné při práci používat velmi čisté chemikálie. Dále je místo běžných preparátů železa používáno železo získané z předmětů vyrobených před 2. světovou válkou, čímž se minimalizuje přítomnost stop  $^{236}\text{U}$  [Němec 2015].

Výsledky analýzy množství  $^{236}\text{U}$  ve vzorcích se obvykle uvádějí ve vztahu k ostatním izotopům uranu, především jako poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Jelikož se jedná o srovnávací analytickou metodu, je nezbytné mít k dispozici vhodný standard pro vyhodnocení naměřených údajů [Němec 2015].

Jedním z příkladů takového standardu je standard uranu VKkU (Vienna Kaiserlich und königlich Uranium), který je k dispozici ve formě  $(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . Tento standard splňuje

potřebné požadavky a je široce používán. Standard VKkU pochází z uranu vytěženého a zpracovaného v Jáchymově v Čechách před rokem 1918 a byl uložen ve skleněných lahvích ve Vídni. Předpokládá se, že tento standard není kontaminován antropogenním  $^{236}\text{U}$ . Steier a kolegové stanovili poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro tento standard na  $(6,98 \pm 0,32) \times 10^{-11}$  [Steier 2002]. V současnosti se tento standard také používá pro stanovení koncentrace  $^{236}\text{U}$  [Steier 2008]

## 4.2. Zpracování vodných vzorků

V průběhu let bylo navrženo několik možných způsobů zpracování vodných vzorků obsahujících uran, jejichž chemická povaha je obdobná, liší se však v náročnosti a množství jednotlivých separačních kroků. Níže bude popsáno několik publikovaných metod na zpracování vodných vzorků pro stanovení zastoupeného množství uranu.

### 4.2.1. Metoda I

Srnčík a kol. [Srnčík 2010] vyvinuli metodu, která ve značné míře využívá kolonové separace. Ke vzorku je přidáno malé množství  $^{232}\text{U}$ , následně je vzorek odpařen na maximálně 200 ml. K odpařenému vzorku je přidáno 0,5 ml 1,25M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  a směs je přivedena k varu. Dále je přidán fenolftalein, 200  $\mu\text{l}$  3,2M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  a koncentrovaný  $\text{NH}_4\text{OH}$ , do dosažení růžového zbarvení, aby při pH 8-10 došlo ke vzniku  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Vzorek je dále 30 minut ohříván a poté je sraženina ponechána se usadit. Supernatant je odstraněn postupným odstředováním. Výsledná sraženina je důkladně promyta demineralizovanou vodou a znovu odstředěna. Sraženina je rozpuštěna v 10 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$ . K roztoku jsou přidány 4 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  a následně je roztok odpařen. Odparek je rozpuštěn v 3M  $\text{HNO}_3$  s 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a všechny nerozpustné nečistoty jsou odstředěny. Kolona naplněná materiálem UTEVA (100–150  $\mu\text{m}$ ) je promyta 3M  $\text{HNO}_3$ . Vzorek je nadávkován na kolonu a kolona je promyta 3M  $\text{HNO}_3$ . K převedení kolony do chloridové formy je kolona promyta roztoky 9M  $\text{HCl}$  a 5M  $\text{HCl}$ . Následně je kolona promyta roztokem 0,05M kyseliny šťavelové k odstranění Np, Pu a zbytků Th. Uran je eluován 0,01M  $\text{HCl}$ . Eluát je odpařen a následně odkouřen ve směsi konc.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  a konc.  $\text{HCl}$ . Odparek je rozpuštěn v 1M  $\text{HCl}$ , a dále je přidán roztok  $\text{Nd}^{3+}$  (1mg/ml), 15% roztok  $\text{TiCl}_3$  a 40%  $\text{HF}$ . Roztok je přefiltrován na celulósovém membránovém filtru a sraženina je promyta 4%  $\text{HF}$  a demineralizovanou vodou. Sraženina je opět rozpuštěna v  $\text{HNO}_3$ . Uran je

přidavky  $\text{NH}_4\text{OH}$  spolusrážen s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Sraženina je vyžihána při  $800^\circ\text{C}$  a nalisována do hliníkového terče.

#### 4.2.2. Metoda II

Ve snaze o rozšíření  $^{236}\text{U}$  jako oceánografického stopovače Eigl a kol. [Eigl 2013] navrhli metodu zpracování vzorků objemech 2 l. K okyseleným vzorkům je přidáno 10 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  o koncentraci  $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Vzorek je zahříván při  $70\text{--}80^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Přidáním roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$  do vzorků je při pH 7-8 vysrážen  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Po usazení sraženiny je roztok nad ní dekantován a zbytek sraženiny je oddělen centrifugací. Sraženina je znovu rozpuštěna v 5 ml  $\text{HNO}_3$ , poté je roztok odpařen do sucha a odparek je znovu rozpuštěn v 20 ml 1M  $\text{HNO}_3$ . K roztoku je přidáno 100 mg  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 20 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$  a 0,5 g  $\text{NaNO}_2$ . Směs je mírně zahřívána, dokud se nezastaví tvorba plynného dusíku. Kolona obsahující 0,5 g UTEVA je promyta 3M  $\text{HNO}_3$ . Vzorek je nadávkován na kolonu a kádinka je promyta 20 ml 3M  $\text{HNO}_3$ . Kolona je promyta 5 ml 9M  $\text{HCl}$  a 20 ml 5M  $\text{HCl}$ . Uran je eluován pomocí 30 ml 0,01M  $\text{HCl}$ . Eluát je odpařen do sucha a odparek je následně odkouřen pomocí 5 ml  $\text{HNO}_3$ , 0,5 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  a následně třikrát pomocí 5 ml koncentrované  $\text{HCl}$ . Poté je přidáno 7 ml demineralizované  $\text{H}_2\text{O}$  a 1 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ). Roztok je ohříván a postupně je k němu přidáván 25% roztok  $\text{NH}_3$  do vzniku sraženiny  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Poté je sraženina odstředěna. Nadbytečný roztok je dekantován a sraženina je sušena při  $100^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin. Následně jsou vzorky žihány při  $800^\circ\text{C}$  po dobu 2 hodin v peci. Vzniklé oxidy jsou lisovány do terčových katod.

#### 4.2.3. Metoda III

Později se Eigl a kol. [Eigl 2016] pokusili zlepšit stávající postupy a vyvinout takový, který by umožnil připravit konečné vzorky uranu v pouhých 100  $\mu\text{g}$  železného nosného materiálu, což by vedlo ke zkrácení doby odprašování v iontovém zdroji. Vzorky mořské vody o objemu 1 l jsou ihned po odběru okyseleny koncentrovanou  $\text{HCl}$  na  $\text{pH} = 1$ , aby došlo k rozrušení uhličitanových komplexů ve vzorku. Ke vzorkům je přidáno 200  $\mu\text{l}$  roztoku železa o koncentraci  $125 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , poté jsou vzorky zahřívány 2 h při  $80^\circ\text{C}$  za stálého míchání. Vzorky se nechají vychladnout na cca  $40^\circ\text{C}$ , následně je přidán roztok amoniaku, čímž se zvýší pH na hodnotu 8. To vede k vytvoření sraženiny hydroxidu železitého a spolusrážení uranu. Sraženina

se ponechá usadit, následně je roztok nad sraženinou dekantován, popř. odstředěn a dekantován. Sraženina je rozpuštěna v 3M HNO<sub>3</sub>. Kolona je naplněna 1,5 ml UTEVA. UTEVA je promyta 30 ml 3M HNO<sub>3</sub>. Roztok vzorku je nadávkován na kolonu a kádinka, která vzorek obsahovala, je třikrát propláchnuta 5 ml 3M HNO<sub>3</sub>. Po dvojím promytí kolony 10 ml 3M HNO<sub>3</sub> je použito 5 ml 9M HCl k převedení kolony na chloridovou formu. Poté je kolona promyta 20 ml 5M HCl, která odstraní Th a Pu. U je eluován 25 ml 0,01M HCl. Eluční roztok je shromážděn a po přidání 100 µg železa ze standardu železa (1000 mg·l<sup>-1</sup> železa z Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> v 0,1M HNO<sub>3</sub>) je eluční roztok odpařen do sucha. Vzorky jsou poté kalcinovány při 800 °C po dobu dvou hodin v elektrické peci. Výsledným produktem jsou mikropeletky oxidu železitého obsahující stopový uran. Tyto mikropeletky je nadále možné lisovat podle náležitostí daného cesiového zdroje AMS.

#### 4.2.4. Metoda IV

Jak lze vidět ve výše uvedených postupech, většina v současnosti používaných technik měření <sup>236</sup>U pomocí je založena převážně na terčových maticích, které obsahují uran ve formě oxidu. V současnosti je snaha najít další možnosti využití terčových sloučenin, které zlepší vlastnosti při měření vzorku, významnými adepty jsou fluoridové matrice. Fluoridové terčové matrice mají oproti oxidovým výhodu díky vyšším iontovým proudům a výtěžkům při odprašování vzorků v iontovém zdroji. Mimo to náhrada izotopů kyslíku (<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O) monoizotopickým fluorem (<sup>19</sup>F) snižuje výskyt izobarických molekulárních interferencí.

Prášek a kol. [Prášek 2020] navrhli postup přípravy fluoridových matic pro stanovení <sup>236</sup>U pomocí AMS. Kyselý roztok uranu, v tomto případě se jedná o UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O rozpuštěný v 1 ml 12% HCl, je ohříván na 80 °C a je k němu přidán neizotopický nosič buď ve formě 100 mg CaCl<sub>2</sub> nebo 140 mg Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rozpuštěného v 12% HCl. Následně je redukován uran za pomoci 150 mg SnCl<sub>2</sub> nebo N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·2 HCl, tento proces je katalyzován přidáním 14 mg CuCl<sub>2</sub>. Ke směsi je po 10 minutách přidán 1 ml 40% HF, díky čemuž dojde k vysrážení uranu a nosiče. Směs je následně po dobu 1 hodiny za občasného míchání udržována na 80 °C. Získaná sraženina je od roztoku oddělena odstředěním, promyta 2x 1 ml demineralizované vody a 1 ml methanolu a následně sušena ve vakuu při 30 °C přes noc. Po vysušení je vzorek vylišován do terče vhodného pro příslušný cesiový zdroj.



### 4.3. Zpracování pevných vzorků

Protože je uran často silně vázán v pevných strukturách (horninách, sedimentech, silikátech, půdách nebo minerálech), je nutné před samotnou úpravou narušit strukturu vzorku. V průběhu tohoto procesu je nezbytné přidat k vzorku činidla a použít dostatečnou energii k rozbití některých chemických vazeb a krystalické struktury pevných látek, což umožní uvolnění uranu pro následné měření nebo další zpracování. K rozkladu pevných vzorků pro stanovení obsahu uranu se využívá kyselin, jako jsou kyselina dusičná, kyselina chlorovodíková, kyselina fluorovodíková a peroxid vodíku, a jejich kombinace s mikrovlnným nebo konvenčním ohřevem. Kromě toho lze pro rozklad těchto vzorků použít i další metody, jako jsou tavení a elektrooxidační loužení [Hotchkis 2000, Mardasen 2001, Srncik 2011, Jung 2023]. Po rozkladu původní přírodní matrice je postup obdobný jako v případě zpracování vodných vzorků.

#### 4.3.1. Metoda I

Mardasen a kol. [Mardasen 2001] uvedli metodu zpracování sedimentů založenou na technice pro úpravu vodných vzorků, kterou uvedl Morris a kol. [Morris 1994], za účelem monitoringu kontaminace životního prostředí aktinoidy. Odebrané vzorky jsou sušeny na vzduchu a zhomogenizovány. Následně jsou vzorky zpopelňovány po dobu 5 hodin při 450 °C. Zpopelněné zbytky půdy jsou obohaceny o  $^{232}\text{U}$  a následně louženy varem v 30 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$  po dobu 1 h. Tímto kyselým loužením je zajištěn přechod veškerého uranu z povrchu vzorku do roztoku. Roztok je zfiltrován a získaný filtrát je odpařen do sucha pomocí IR lampy. Odparek je rozpuštěn v 30 ml 2,5M  $\text{HNO}_3$ .

Kolona TRU-Spec (EiChrom) je promyta 2,5M  $\text{HNO}_3$ . Na kolonu je nadávkován vzorek. Poté je kolona je promyta 15 ml 2,5M  $\text{HNO}_3$  a 15 ml deionizované  $\text{H}_2\text{O}$ . Uran je eluován 25 ml 10%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . K uranové frakci je přidáno 10 ml  $\text{HNO}_3$  ( $1,42 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) a 1 ml 10% nosiče  $\text{KHSO}_4$  a poté odpařeno do sucha. Odparek je rozpuštěn v 40 ml 9M  $\text{HCl}$ , vzniklý roztok je nanesen na aniontovou výměnnou kolonou Bio-Rad AG1-X8. Měníč iontů je nejprve promyt 30 ml 9M  $\text{HCl}$  a poté je uran eluován pomocí 50 ml 8M  $\text{HNO}_3$ . Frakce čistého uranu je odpařena na cca 2 ml a poté doplněna na 10 ml deionizovanou vodou.

Uranová frakce (0,5 ml) je smíchána s 1 ml  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  ( $5 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1} \text{ Fe}$ ), a výsledný roztok je odpařen do sucha. K odparku je přidáno 15 ml 1M  $\text{HNO}_3$ , čímž dojde k odstranění

zbytkových chloridů. Roztok je odpařen a sraženina je vysušena. Sraženina je na 1 h umístěna do pece při 300 °C a poté žihána při teplotě 450 °C po dobu nejméně 4 h, čímž dochází k úplné přeměně dusičnanu na oxid. Výsledný produkt je smíchán s hliníkovým práškem v poměru 1:1 a vlisován do příslušného terče pro měření pomocí AMS.

#### 4.3.2. Metoda II

Jedna z nejnovějších studií od Jung a kol. [Jung 2023] srovnává dvě metody, a to metodu vícenásobného kyselého rozkladu a metodu alkalického rozkladu. Před samotným rozkladem pomocí kyselin, je vzorek zpopelněn při 550 °C po dobu 24 hodin, aby došlo k odstranění veškerých organických zbytků. Navážka 5 g zpopelněného vzorku je smíchána s 15 ml koncentrované HNO<sub>3</sub> na 1 g vzorku. Směs je vařena při 150-180 °C po dobu 4 h, pod zpětným chladičem, poté je ochlazena. Směs je rozdělena odstředěním a supernatant dekantován. Nerozpuštěné látky jsou rozpuštěny v 40 ml koncentrované HF, aby došlo k získání veškerého uranu. Směs je vařena při 150-180 °C po dobu 4 h, pod zpětným chladičem, poté je ochlazena. Po vychladnutí je HF odpařena dosucha. Tento postup je zopakován dvakrát. Odparek je rozpuštěn v 30 ml koncentrované HCl a je přidáno 300 mg kyseliny borité k odstranění zbytkového HF.

Pro alkalický rozklad je v platinových kelímcích smícháno 0,8 g vzorku, 1,2 g LiBO<sub>2</sub> a 0,3 g LiBr. Poté je směs tavena při teplotě 700-1000 °C po dobu 30 min pomocí tavicího zařízení (K2 prime, Katanax<sup>TM</sup>). Taveniny jsou automaticky přeneseny do teflonové kádinky obsahující 80 ml 5% HNO<sub>3</sub>.

Po rozkladu v kyselině nebo alkalickém tavení je do roztoku přidáno 10 mg Fe v 1 M HCl. pH roztoku je zvýšeno na hodnotu 8 pomocí 2 M NaOH a vzniklá sraženina je po odstředění odebrána a rozpuštěna ve 20 ml 10 M HCl.

Radionuklidy interferující s uranem, jako jsou izotopy Pu, Am, Po a Th na měniči aniontů. Kolona naplněná 10 ml Bio-Rad AG1 X8, je promyta 50 ml 9M HCl. Na kolonu je nadávkován vzorek. Kolona je postupně promyta 50 ml 9 M HCl a 20 ml 3 M HCl, čímž dojde k odstranění Pu, Am, Po, Fe a Th. Poté je použito 50 ml 0,01 M HCl k eluci U a výsledný eluát je odpařen do sucha. Odpařené frakce uranu jsou rozpuštěny v 10 ml 3M HNO<sub>3</sub> a nadávkovány na druhou kolonu naplněnou 2 ml UTEVA. Poté je kolona promyta 15 ml 3M HNO<sub>3</sub>, 10 ml 9M HCl a 20

ml 5M HCl-0,05 M kyseliny šťavelové. Uran je eluován 20 ml 0,01M HCl. Konečný roztok je odpařen do sucha a následně žihán. Výsledný produkt je lisován do terče.

## 5. Statistické zpracování dat

V následující kapitole se zaměřím na navržení efektivního postupu zpracování dat z měření  $^{236}\text{U}$  pomocí AMS.

Data získaná z měření obsahují informace o náboji sebraném na FC-5, z proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  a signál  $^{236}\text{U}$  zaznamenaný v GIC.

Cílem zpracování dat je eliminace co největšího počtu nejistot a chyb. Chyby a nejistoty mohou vznikat už od chvíle, kdy je vzorek získán. Od získání vzorku až po vložení do iontového zdroje může dojít ke kontaminaci vzorku. Z tohoto důvodu je zpracováván slepý vzorek, který podstoupí stejnou úpravu jako neznámý vzorek. Po umístění do měřicího systému však není vyhráno; i zde může docházet k nechtěnému šumu a zkreslení výsledků, proto se připravuje další slepý vzorek, obsahující například čistý zesilovač. Ačkoliv se pokusíme potlačit veškerý šum a minimalizovat možnou kontaminaci, stále není měření úplně přesné. Změřená data je třeba normalizovat na standard. K tomu se využívá výše zmíněného standardu VKkU o stanovené hodnotě poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $(6,98 \pm 0,32) \times 10^{-11}$  [Steier 2002]. Standardní vzorek je změřen a následně je možné porovnat naměřenou hodnotu s hodnotou stanovenou. Díky této informaci je možné určit faktor, který ukazuje, jak se změřená data liší od reálných dat. Tento faktor je poté možné použít na neznámá data korigovaná na pozadí.

Z předchozího odstavce vyplývá, že aby mohlo dojít ke správnému zpracování dat neznámých vzorků je nutné změřit i vzorky standardní a slepé, které jsou též přítomny v měřicí kazetě.

### 5.1. Stručný postup

1. Získání měřených dat z FC-5 a GIC
2. Převod dat z FC-5
3. Korekce standardu na pozadí
4. Získání normalizačního konverzního faktoru
5. Korekce vzorku na pozadí

6. Normalizace vzorků pomocí konverzního faktoru – kvantifikace vzorku

7. Kvantifikace nejistot

## 5.2. Potřebné výpočty

Jak bylo uvedeno, zastoupení  $^{236}\text{U}$  se udává v poměru k  $^{238}\text{U}$ , proto je nutné naměřené hodnoty iontového proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  upravit na virtuální počet impulsů, který by odpovídal času měření, po který byl měřen počet částic  $^{236}\text{U}^{3+}$  v GIC.

	$N_{238} = \frac{I_{[A]238} \cdot t}{3 \cdot e},$	(1)
--	---	-----

kde  $t$  je čas, po který byl měřen počet částic  $^{236}\text{U}^{3+}$  a  $e$  je hodnota elementárního náboje. A nejistota je obdobně

	$\sigma_{N_{238}} = \frac{\sigma_{I[A]238} \cdot t}{3 \cdot e}.$	(2)
--	--	-----

Četnost impulsů pro  $^{236}\text{U}^{3+}$ , resp.  $^{238}\text{U}^{3+}$  je vypočtena z celkového počtu impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$  ( $N_{236}$ ), resp. celkového virtuálního počtu impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  ( $N_{238}$ ), za celkový čas měření  $^{236}\text{U}^{3+}$  ( $t$ )

	$I_{236U} = \frac{\sum_i^n N_{236i}}{\sum_i^n t_i},$	(3)
--	--	-----

s nejistotou

	$\sigma_{I_{236U}} = \frac{\sqrt{\sum_i^n \sigma_{N_{236i}}^2}}{\sum_i^n t_i},$	(4)
--	---	-----

resp.

	$I_{238U} = \frac{\sum_i^n N_{238i}}{\sum_i^n t_i},$	(5)
--	--	-----

s nejistotou

	$\sigma_{I_{238}} = \frac{\sqrt{\sum_i^n \sigma_{N_{238i}}^2}}{\sum_i^n t_i},$	(6)
--	--	-----

přičemž platí, že  $n$  je celkový počet naměřených dat a  $i \in \langle 1, n \rangle$ .

Poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  činí

	$P = \frac{I_{236}}{I_{238}},$	(7)
--	--------------------------------	-----

nejistota tohoto poměru je

	$\sigma_P = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_{236}}}{I_{236}}\right)^2 + \left(-\frac{P \cdot \sigma_{I_{238}}}{I_{238}}\right)^2}.$	(8)
--	---	-----

Takto je získána četnost impulsů pro pozadí pro jednotlivé izotopy je  $I_{236poz.}$ , resp.  $I_{238poz.}$ . A četnost impulsů pro standard pro jednotlivé izotopy je  $I_{236stand.}$ , resp.  $I_{238stand.}$ .

Korekce standardu na pozadí je provedena odečtením četností pozadí od četnosti standardu

	$I_{236stand.kor.} = I_{236stand.} - I_{236poz.}$	(9)
--	---	-----

s nejistotou

	$\sigma_{I_{236stand.kor}} = \sqrt{\sigma_{I_{236stand.}}^2 + \sigma_{I_{236poz.}}^2},$	(10)
--	---	------

resp.

	$I_{238stand.kor.} = I_{238stand.} - I_{238poz.},$	(11)
--	--	------

s nejistotou

	$\sigma_{I_{238stand.kor}} = \sqrt{\sigma_{I_{238stand.}}^2 + \sigma_{I_{238poz.}}^2}.$	(12)
--	---	------

Poměr 236/238 pro standard je

	$P_{stand.} = \frac{I_{236stand.kor.}}{I_{238stand.kor.}},$	(13)
--	---	------

s nejistotou

	$\sigma_{P_{stand.}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_{236stand.kor.}}}{I_{238stand.kor.}}\right)^2 + \left(-\frac{P \cdot \sigma_{I_{238stand.kor.}}}{I_{238stand.kor.}}\right)^2}.$	(14)
--	--	------

Nadále je potřeba kalibrovat data na známý standard, ze změřených a upravených dat standardu a tabelované hodnoty pro VKkU, lze získat konverzní faktor  $F$ , který umožňuje určit transmissi svazku v poslední části iontové trasy, tedy kolik procent původního svazku neprojde do detektoru

	$F = \frac{P_{stand.}}{P_{VKkU}},$	(15)
--	------------------------------------	------

s nejistotou

	$\sigma_F = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{P_{sp}}}{P_{VKku}}\right)^2 + \left(-\frac{F \cdot \sigma_{P_{VKku}}}{P_{VKku}}\right)^2}$	(16)
--	--	------

Dále je stanovena četnost impulsů pro vzorek pro jednotlivé izotopy je  $I_{236vzor.}$ , resp.  $I_{238vzor.}$

Korekce vzorku na pozadí je provedena odečtením četností pozadí od četnosti vzorku

	$I_{236vzor.kor.} = I_{236vzor.} - I_{236poz.}$	(17)
--	---	------

s nejistotou

	$\sigma_{I_{236vzor.kor.}} = \sqrt{\sigma_{I_{236vzor.}}^2 + \sigma_{I_{236poz.}}^2}$	(18)
--	---	------

resp.

	$I_{238vzor.kor.} = I_{238vzor.} - I_{238poz.}$	(19)
--	---	------

s nejistotou

	$\sigma_{I_{238vzor.kor.}} = \sqrt{\sigma_{I_{238vzor.}}^2 + \sigma_{I_{238poz.}}^2}$	(20)
--	---	------

Poměr 236/238 pro vzorek je

	$P_{vzor.} = \frac{I_{236vzor.kor.}}{I_{238vzor.kor.}}$	(21)
--	---	------



s nejistotou

	$\sigma_{P_{vzor.}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{I_{236vzor.kor.}}}{I_{238vzor.kor.}}\right)^2 + \left(-\frac{P \cdot \sigma_{I_{238vzor.kor.}}}{I_{238vzor.kor.}}\right)^2}$	(22)
--	--	------

Nakonec je aplikován konverzní faktor, díky čemuž je získána skutečná hodnota izotopového poměru pro daný vzorek.

	$P_{v,real} = \frac{P_{vzor.}}{F},$	(23)
--	-------------------------------------	------

s nejistotou

	$\sigma_{P_{v,real}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{P_{vzor.}}}{F}\right)^2 + \left(-\frac{P_{v,real} \cdot \sigma_F}{F}\right)^2}$	(24)
--	--	------

Výsledný izotopový poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  vzorku činí

	$P_{v,real} \pm \sigma_{P_{v,real}}$	(25)
--	--------------------------------------	------

## **6. Experimentální část**

### **6.1. Chemikálie**

H<sub>2</sub>O – demineralizovaná voda TYP 1

HCl - 34-37 %, VWR, Normatom, For trace metal analysis

HNO<sub>3</sub> - 67-69 %, VWR, Normatom, For trace metal analysis

NH<sub>4</sub>OH - 20-22 %, ANALYTIKA, Analpure, Pro stopovou analýzu

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O – Lachema

Nb – práškový, Lachema

UTEVA – TRISKEM

FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O – p.a. PENTA

## **6.2. Přístroje**

Výsledné produkty byly žíhány v laboratorní peci s řízenou atmosférou **Clasic**, s regulátorem teploty **Clare 4.0**.

Sušení bylo prováděno ve vakuové sušárně **Goldbrunn 1450 W**.

Oddělení pevných fází bylo realizováno prostřednictvím centrifugy **MPW-352**.

K usnadnění rozpuštění sraženin byla použita Ultrazvuková vana **VGT-1200** a termoblok **DryBlockHeater** od firmy **OHAUS**.

K zahřívání a míchání roztoků byly použity magnetické míchačky **Stuart CD162** a **Cole-Parmer HS10**.

K navážení vodného vzorku byly použity laboratorní váhy **A&D HF-61006** a pro navážení niobu byly použity analytické váhy **Mettler toledo XSR304**.

Pro lisování vzorku do katod pro AMS měření byl použit lis **Ionplus PSP** (Pneumatic Sample Press).

### 6.3. Příprava roztoku $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Navážka 24,2 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  byla rozpuštěna v 20 ml 8M  $\text{HNO}_3$ . Byla připravena kolona naplněna přibližně 2 ml UTEVA. Vzniklý roztok byl gravitačně překapán přes kolonu, čímž došlo k odstranění přítomného uranu z roztoku. Překapaný roztok byl doplněn ultračistou 8M  $\text{HNO}_3$  na 100 ml. Takto bylo připraveno 100 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  iontů o koncentraci  $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

Z takto připraveného roztoku byly odebrány 4 ml, tyto 4 ml byly doplněny ultračistou 8M  $\text{HNO}_3$  na celkový objem 100 ml. Tímto způsobem bylo připraveno 100 ml roztoku  $\text{Fe}^{3+}$  iontů o koncentraci  $2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

### 6.4. Příprava vzorků

Celkem bylo zpracováno 8 vodných vzorků, pocházejících z vrtů pozorovací sítě podzemních vod monitorovaných ČHMÚ na územích Čech, dále 1 vzorek vody z vrtu ve Slovenské republice. K dispozici bylo přibližně 20 l jednotlivých vzorků. Mimo tyto vzorky byl nadále připraven vzorek blanku a vzorek k nalezení optimálního nastavení iontové trasy.

#### 6.4.1. Ladící vzorek

Navážka 30 mg smolince byla zhomogenizována a rozpuštěna v přibližně 1 ml ultračisté koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Byl připraven roztok dusičnanu uranylu, rozpuštěním 25,1 mg  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  v 3 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Z takto vzniklého roztoku bylo odebráno 50  $\mu\text{l}$ , ke kterým bylo přidáno 5 ml konc.  $\text{HNO}_3$ . Roztok smolince byl odpařován, zatímco k němu byl postupně přikapán 1 ml připraveného roztoku dusičnanu uranylu. Po dokončení přikapávání byla směs odpařena do sucha. Vysušený vzorek byl následně žihán v laboratorní peci při teplotě  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 3 hodin.

#### 6.4.2. Blank

Do dvou 5l kádinek bylo nalito 3846 g a 4028 g demineralizované vody. Jednotlivé kádinky byly opatřeny magnetickým míchadlem a umístěny na topnou míchačku. Oba roztoky byly okyseleny 12 ml 65%  $\text{HNO}_3$ . Roztok byl za stálého míchání (150 RPM) ohříván na  $70^\circ\text{C}$ , zatímco byly do každé kádinky přidány 4 ml  $\text{Fe}^{3+}$  ( $50 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ ), dále bylo do každé kádinky přidáno 35 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , po vzniku sraženiny byla směs míchána 30 minut a poté ponechána

usadit min. 12 h. Poté byla kapalina nad sraženinou dekantována a zbytek roztoku byl oddělen za pomoci centrifugy (4000 RPM po dobu 10 minut). Sraženina byla rozpuštěna v 20 ml 8M HNO<sub>3</sub>.

Byla připravena kolona obsahující přibližně 2 ml Eichrom UTEVA, která byla promyta 10 ml 8M HNO<sub>3</sub>. Rozpuštěný vzorek byl nadávkován na kolonu, zkumavka, která původně obsahovala vzorek byla promyta 2x3 ml 8M HNO<sub>3</sub>, promývací roztok byl rovněž propuštěn přes kolonu, takto došlo k sorpci uranu na kolonu. Kolona byla promyta 20 ml 8M HNO<sub>3</sub>, čímž došlo k odstranění nechtěných složek, a 15 ml 6M HCl, díky čemuž bylo odstraněno thorium, které mohlo být ve vzorku obsaženo. Následně byl z kolony eluován uran pomocí 20 ml 0,01M HCl. Všechny roztoky byly přes kolonu prokapány gravitačně, rychlostí přibližně 1 ml/min.

Eluát byl odpařen do sucha a rozpuštěn v 10 ml 0,1M HCl, rozpouštění bylo urychleno umístěním vzorku do ultrazvukové lázně. Roztok byl za stálého míchání (150 RPM) přiveden na 50°C. Do roztoku byl přidán 1 ml Fe<sup>3+</sup> (2 mg·ml<sup>-1</sup>), po deseti minutách byly po kapkách přidány přibližně 2 ml NH<sub>4</sub>OH, dokud nevznikla sraženina, směs byla míchána po dobu 10 minut. Směs byla centrifugována (4000 RPM po dobu 10 minut), poté byla sraženina důkladně promyta demineralizovanou vodou a znovu centrifugována (4000 RPM po dobu 10 minut). Následně byla sraženina přenesena do křemenného kelímku a sušena přibližně 12 hodin na 80°C ve vakuové sušárně. Vysušená sraženina byla následně žíhána v laboratorní peci při teplotě 800 °C po dobu 3 hodin.

### 6.4.3. Vzorky

Postup přípravy jednotlivých vzorků je obdobný a liší se jen míra přítomných nečistot, hmotnost výchozího vzorku, množství přidávaných chemikálií, doba usazování sraženiny a potřeba filtrace, z tohoto důvodu bude postup popsán dohromady pro všechny vzorky a náležitosti jednotlivých vzorků budou shrnuty v Tabulce 1 a 2

Jednotlivé kroky přípravy byly prováděny paralelně pro více vzorků. Jednotlivé vzorky byly již předem okyseleny (2 ml 8M HNO<sub>3</sub> na 1 l vzorku), nebylo proto nutné přidávat více HNO<sub>3</sub>.

Vzorky byly nality do dvou 5l nádob a každá nádoba byla vybavena magnetickým míchadlem. Tyto nádoby byly poté umístěny na topnou míchačku a obsah byl za stálého míchání (150 RPM)

ohříván na teplotu 70 °C. Během ohřevu bylo do každé nádoby přidáno 4 ml  $\text{Fe}^{3+}$  (50 mg·ml<sup>-1</sup>) a  $\text{NH}_4\text{OH}$  do vzniku sraženiny. Směs byla míchána po dobu 30 minut a poté ponechána usadit. Supernatant byl dekantován a zbylá sraženina byla oddělena centrifugací (4000 RPM po dobu 10 minut).

Sraženiny byly poté rozpuštěny v 8M  $\text{HNO}_3$  a umístěny do topného stojanu ( $t=60$  °C). Vzorky obsahující mechanické nečistoty byly před dalším zpracováním přefiltrovány pomocí nitrocelulóзовého filtru. Rozpuštěný vzorek byl následně převeden přes kolonu naplněnou UTEVA, přičemž zkumavka původně obsahující vzorek byla promyta dvakrát 3 ml 8M  $\text{HNO}_3$  a promývací roztok byl převeden přes kolonu, uran z roztoku byl nasorbován na kolonu. Kolona byla poté promyta 20 ml 8M  $\text{HNO}_3$ , čímž došlo k vymytí možných nečistot a dalších aktinoidů (kromě thoria) a 15 ml 6M  $\text{HCl}$ , čímž došlo k odstranění přítomného thoria. Uran byl z kolony eluován pomocí 20 ml 0,01M  $\text{HCl}$ . Všechny roztoky byly přes kolonu prokapány gravitačně, rychlostí přibližně 1 ml/min.

Eluát byl odpařen do sucha na magnetické topné míchačce při nastavení teploty 90-120 °C a odparek byl znovu rozpuštěn v 10 ml 0,1M  $\text{HCl}$ , přičemž rozpuštění bylo usnadněno ultrazvukovou lázní. Roztok byl za stálého míchání (150 RPM) ohříván na teplotu 50 °C. Do roztoku bylo přidán 1 ml  $\text{Fe}^{3+}$  (2 mg·ml<sup>-1</sup>) a po deseti minutách byly postupně přikapány přibližně 2 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dokud nevznikla sraženina. Směs byla míchána po dobu 10 minut. Poté byla směs centrifugována (4000 RPM po dobu 10 minut) a sraženina byla důkladně promyta demineralizovanou vodou. Následně byla znovu centrifugována (4000 RPM po dobu 10 minut). Sraženina byla přenesena do křemenného kelímku a sušena přibližně 12 hodin při teplotě 80 °C ve vakuové sušárně. Vysušená sraženina byla následně žihána v laboratorní peci při teplotě 800 °C po dobu 3 hodin.

Tabulka 1. Přehled množství jednotlivých vzorků, množství přidaného  $\text{NH}_4\text{OH}$ , doby usazování sraženin a množství  $\text{HNO}_3$ , ve které byla sraženina rozpuštěna.

VZOREK	m [g]	V( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [ml]	Doba stání [h]	V ( $\text{HNO}_3$ ) [ml]
J1MICHL	3862	65	2,5	20
	3925	65	2,5	
J2MICH	3807	10	12	20
	4436	10	12	
VP1903 (16.5.23)	4317	15	2	20
	4238	15	2	
VP8313 (15.5.23)	3933	15	12	25
	3814	15	12	
VP1873 (15.5.23)	3978	15	2	50
	3889	15	2	

Tabulka 1. Přehled množství jednotlivých vzorků, množství přidaného  $\text{NH}_4\text{OH}$ , doby usazování sraženin a množství  $\text{HNO}_3$ , ve které byla sraženina rozpuštěna.

VZOREK	m [g]	V( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [ml]	Doba stání [h]	V ( $\text{HNO}_3$ ) [ml]
VRT-SK	4109	15	2	35
	4289	15	2	
VP1115	4064	15	12	20
	4425	15	12	
VP1626 (18.5.23)	4084	15	2	20
	4111	15	2	
VP1034 (17.5.23)	4434	20	2	20
	4165	15	2	

Takto vyžíhané vzorky byly zhomogenizovány a smíchány s přibližně 3 mg práškového niobu.

Do držáku lisu byla umístěna podkladová keramická kulička, na tuto kuličku byla umístěna hliníková katoda, do které byl umístěn vzorek smísený s niobem a hliníková kulička. Takto připravený vzorek byl vlisován do katody pomocí pneumatického lisu.

### 6.5. Měření vzorků

Vzorky byly změřeny na AMS MILEA v Řeži, v rámci únorové kampaně dne 23. 2. 2024.



Magazín s katodami byl umístěn do iontového zdroje. Bouncer byl nastaven tak, aby byl  $^{236}\text{U}^{16}\text{O}^-$  injektován do urychlovače. Urychlovač, kvadrupólová čočka a HE-ESA byly nastaveny tak, aby  $^{236}\text{U}^{3+}$  dosáhl GIC. V průběhu krátkých pulsů byl v LE části měřen iontový proud  $^{238}\text{UO}^-$ , v HE části v FC-5 byl měřen iontový proud  $^{238}\text{U}^{3+}$ .

## 6.6. Analýza dat

Postup navržený v kapitole 5 byl aplikován na získaná data.

### Použité konstanty:

Hodnota elementárního náboje činí  $e = 1,602\,176\,634 \cdot 10^{-19}$  C [CODATA]

Hodnota izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  je stanovena na  $(6,98 \pm 0,32) \cdot 10^{-11}$  [Steier 2008].

Surová data získaná z měřicího záznamu byla v podobě počtu impulsů  $^{236}\text{U}^{3+} N_{236}$  za čas měření  $t_{236}$ , proudu  $^{238}\text{U}^{3+} I_{238}$  zaznamenaného v FC-5 a času měření  $t_{236}$ .

Celkově byly získány série dat pro 9 vzorků vod z vrtů v České a Slovenské republice, vzorek standardu VKkU, 2 slepé vzorky obsahující pouze Nb, a dále vzorek blanku. Blank byl připraven z demineralizované vody, která prošla stejným procesem zpracování jako neznámé vzorky. Při měření bylo zjištěno, že připravený vzorek blanku vykazuje vysokou odezvu, způsobenou kontaminací použité demineralizované vody uranem. Z dat získaných měření blanku byla proto určena míra kontaminace, která byla do vzorků vnesena prostřednictvím použité demineralizované vody. Dále bude tento vzorek pro jasnost označován jako KONT (kontaminovaný vzorek).

Zpracování naměřených dat je dále demonstrováno na vzorku VP1034. Pro přehlednost jsou uvedeny jen 3 hodnoty vybraných dat, na tyto data jsou aplikovány uvedené postupy.

### 6.6.1. Stanovení pozadí

Ze 2 vzorků Nb je stanoven příspěvek četnosti impulsů daný přístrojem, možnou kontaminací v trase, použitou katodou a samotným použitým niobem, tento příspěvek bude dále označen jako pozadí měření.

Tabulka 2. Data  $t_{236}$  a  $N_{236Nb1}$  pro vybrané hodnoty vzorku Nb1 a získaná data četnosti impulsů

$t_{236}$ [s]	$N_{236Nb1}$	$\sigma_{N_{236Nb1}} = \sqrt{N_{236Nb1}}$	$I_{236U} = \frac{\sum N_{236Nb1}}{\sum t}$
55,5	0	0	
55,4	1	1	
55,4	2	1,4	
$\sum t = 166,3$	$\sum N_{236Nb1} = 3$	$\sigma_{\sum N_{236Nb1}} = 1,7$	$I_{236U} = 0,02$ cps

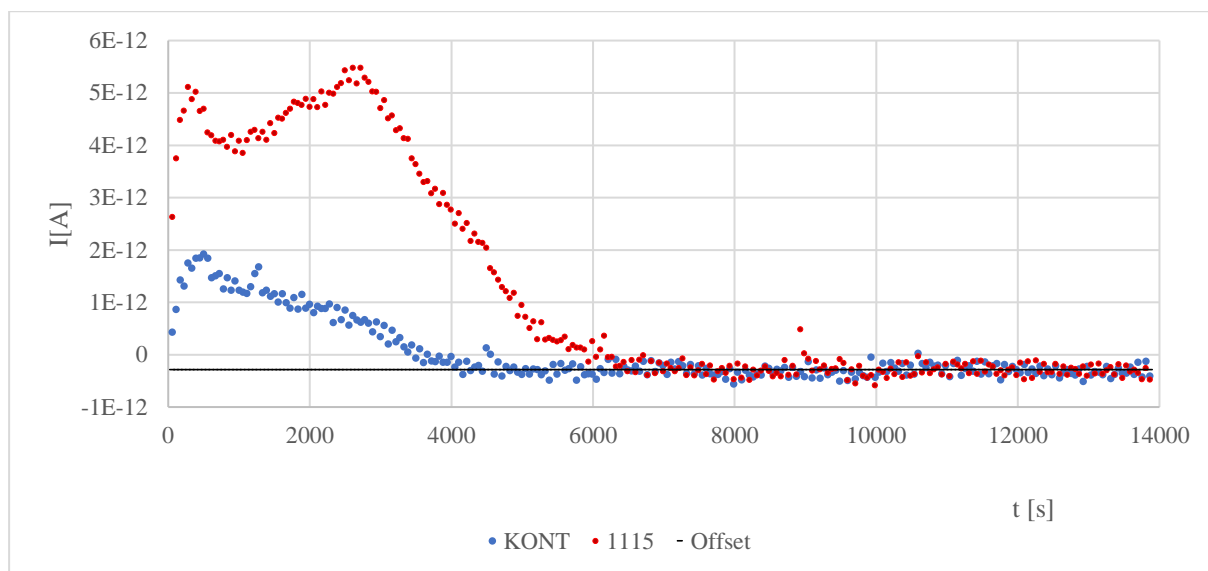
Celková četnost impulsů, zjištěná pomocí všech dat činí

	$I_{236UNb1} = (17,3 \pm 3,5) \cdot 10^{-4}$ cps	(26)
	$I_{236UNb2} = (19,5 \pm 3,8) \cdot 10^{-4}$ cps	(27)

Celkový příspěvek  $^{236}\text{U}^{3+}$  pozadí byl stanoven jako průměr měření Nb1 a Nb2

	$\overline{I_{236UNb}} = (18,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-4}$ cps	(28)
--	--	------

Data měření pro  $^{238}\text{U}^{3+}$  byla ovlivněna offsetem Faradayova detektoru. Vlivem offsetu byla naměřená data nižší než skutečná hodnota. Hodnota offsetu byla odhadnuta z naměřených dat pro vzorek Kont.v. a vzorek VP1115.



Graf 1. Závislost naměřeného iontového proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  na čase pro vzorky VP1115 a KONT, s odhadem offsetu

Ze vzorku KONT. a VP115 byla odhadnuta hodnota offsetu jako  $-2,93 \cdot 10^{-13}$  A. Tato hodnota ovlivňuje především hodnoty iontového proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  pozadí, vzorku KONT, vzorku VP1115 a vzorku VRTSK, pro ostatní vzorky je tato hodnota zanedbatelná.

Tabulka 3. Data  $t_{236}$  a  $I_{238}$  pro vybrané hodnoty vzorku Nb1, upravená data  $I_{238}$  na základě odhadu offsetu, virtuální počet impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  za  $t_{236}$  a četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$

$t_{236}$ [s]	$(I_{238}[\text{A}]) \cdot 10^{-14}$	$(I_{238}[\text{A}]-\text{offset}) \cdot 10^{-14}$	$(N_{238\text{Nb}1}) \cdot 10^6$ $N_{238\text{Nb}} = \frac{I_{238} \cdot t_{236}}{3 \cdot e}$	$(I_{236\text{U}}) \cdot 10^5$ $I_{236\text{U}} = \frac{\sum N_{238\text{Nb}1}}{\sum t}$
55,5	-1,7	27,6	31,8	
55,4	-11,1	18,2	21,0	
55,4	-20,9	8,4	9,7	
$\sum t = 166,3$			$\sum N_{238\text{Nb}} = 62,5$	$I_{236\text{U}} = 3,8 \text{ cps}$

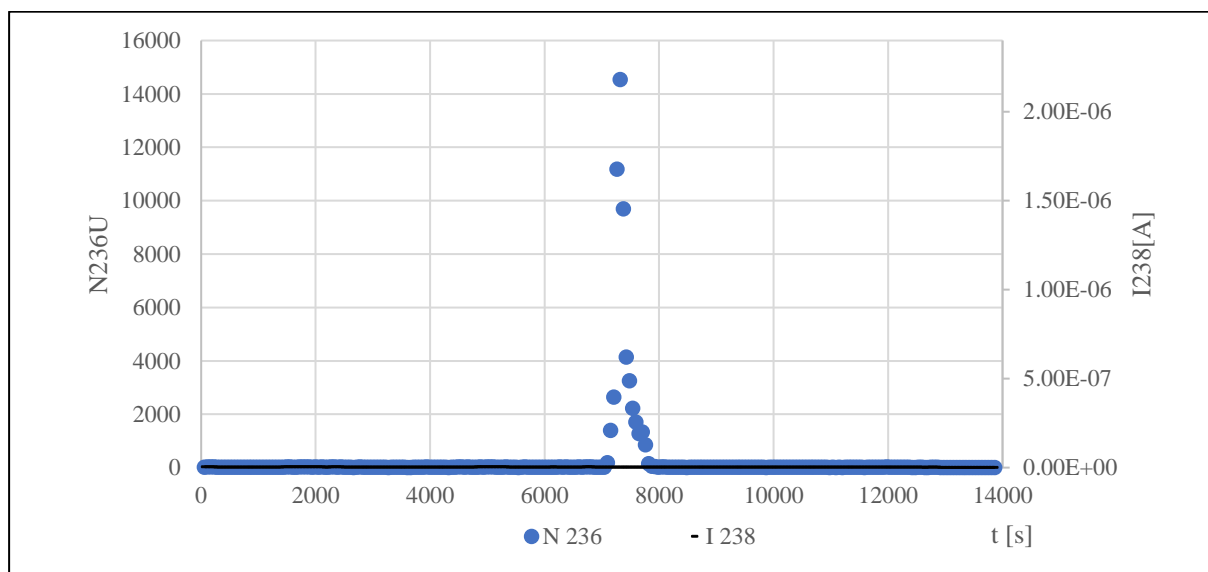
Celková četnost impulsů, zjištěná pomocí všech dat činí

	$I_{238\text{UNb}1} = 3,14 \cdot 10^5 \text{ cps}$	(29)
	$I_{238\text{UNb}2} = 2,11 \cdot 10^5 \text{ cps}$	(30)

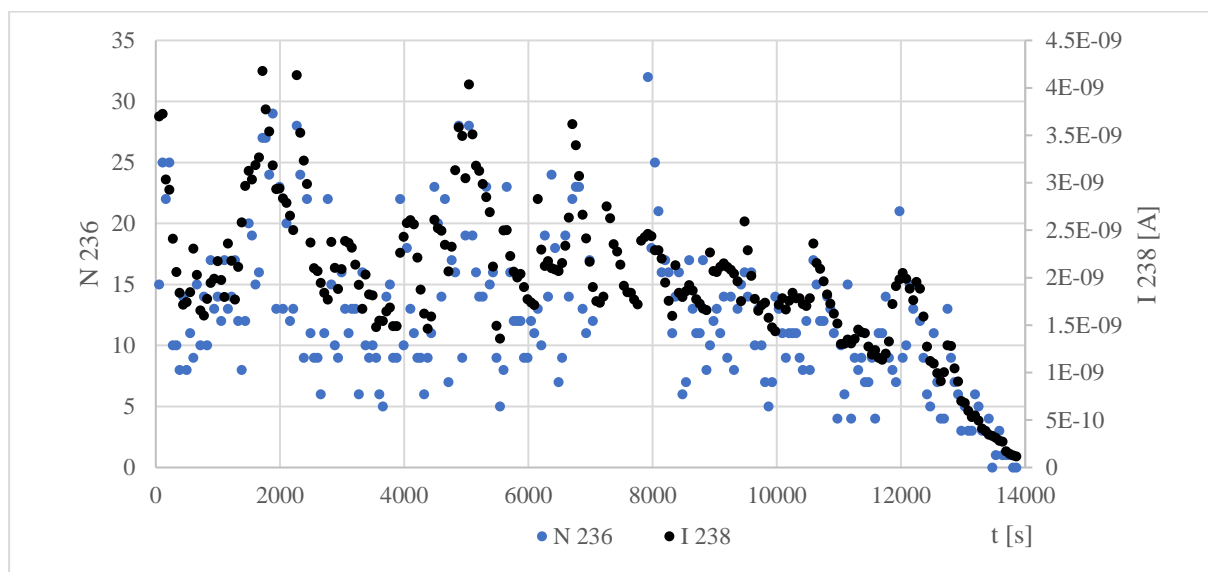
Z důvodu velmi nízké hodnoty nejistoty četnosti impulsů lze její příspěvek do výpočtu celkových nejistot zanedbat.

### 6.6.2. Stanovení normalizačního konverzního faktoru

Naměřená data počtu impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$   $N_{236\text{stand.}}$  vykazovala význačný pík, který se však neprojevil při měření proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$ , to mohlo být způsobeno například nečistotou s vysokým obsahem  $^{236}\text{U}$  přítomnou ve vzorku, ve zdroji nebo v trase, či zakolísáním na některém z napájecích zařízení.



Graf 2. Hodnoty počtu částic  $N_{236\text{stand.}}$  a iontového proudu  $I_{238\text{stand.}}$  v závislosti na čase



Graf 3. Hodnoty počtu částic  $N_{236stand.}$  a iontového proudu  $I_{238stand.}$  v závislosti na čase, přibližné

Velmi odlehlé hodnoty, které pík tvoří, byly z datového souboru vyřazeny.

Byla zpracována data standardu pro  $^{236}\text{U}^{3+}$

Tabulka 4. Data  $t_{236}$  a  $N_{236\text{stand.}}$  pro vybrané hodnoty standardu a získaná data četnosti impulsů

$t_{236}$ [s]	$N_{236\text{stand.}}$	$\sigma_{N_{236\text{stand.}}} = \sqrt{N_{236\text{stand.}}}$	$I_{236U} = \frac{\sum N_{236\text{stand.}}}{\sum t}$
55,5	15	3,9	
55,4	25	5	
55,5	22	4,7	
$\sum t = 166,4$	$\sum N_{236\text{stand.}} = 62$	$\sigma_{\sum N_{236\text{stand.}}} = 7,9$	$I_{236U} = 0,37 \text{ cps}$

Výsledná četnost impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$  pro standard činí

	$I_{236\text{stand.}} = (22,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ cps.}$	(31)
--	--	------

Dále byla zpracována data získaná pro iontový proud  $^{238}\text{U}^{3+}$ .

Tabulka 5. Data  $t_{236}$  a  $I_{238}$  pro vybrané hodnoty standardu, virtuální počet impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  za  $t_{236}$  a četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$

$t_{236}$ [s]	$(I_{238}[\text{A}]) \cdot 10^{-9}$	$(N_{238\text{stand}}) \cdot 10^{11}$ $N_{238\text{stand.}} = \frac{I_{238} \cdot t_{236}}{3 \cdot e}$	$(I_{236U}) \cdot 10^9$ $I_{238U} = \frac{\sum N_{238\text{stand}}}{\sum t}$
55,5	3,7	4,3	
55,4	3,7	4,3	
55,5	3,0	3,5	
$\sum t = 166,4$		$\sum N_{238\text{stand}} = 12,1$	$I_{238U} = 7,3 \text{ cps}$

Výsledná četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro standard činí

$I_{238\text{stand.}} = 4,13 \cdot 10^9 \text{ cps}$	(32)
--	------

Z důvodu velmi nízké hodnoty nejistoty četnosti impulsů lze její příspěvek do výpočtu celkových nejistot zanedbat.

Byla provedena korekce četnosti  $^{236}\text{U}^{3+}$  na pozadí

$I_{236\text{stand.kor.}} = (22,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2} \text{ cps.}$	(33)
--	------

Z důvodu velmi nízké hodnoty četnosti impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$ , se v korekci na pozadí tato hodnota neprojevuje a může být, proto zanedbána.



Ze získaných hodnot četností byl získán poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ .

	$P_{stand.} = (5,36 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$	(34)
--	---	------

Ze získaného poměru standardu byl získán konverzní faktor  $F$  vydělením zjištěného poměru stanovenou hodnotou standardu.

	$F = (76,8 \pm 3,8) \cdot 10^{-2}$	(35)
--	------------------------------------	------

### 6.6.3. Stanovení kontaminace

Četnost impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$ KONT byla získána stejně jako v předchozích případech.

Tabulka 6. Data  $t_{236}$  a  $N_{236KONT.v.}$  pro vybrané hodnoty KONT a získaná data četnosti impulsů

$t_{236}$ [s]	$N_{236KONT}$	$\sigma_{N_{236KONT}} = \sqrt{N_{236KONT}}$	$I_{236U} = \frac{\sum N_{236KONT}}{\sum t}$
55,4	299	17,3	
55,4	567	23,8	
55,4	772	27,8	
$\sum t = 166,2$	$\sum N_{236KONT} = 1638$	$\sigma_{\sum N_{236KONT}} = 40,5$	$I_{236U} = 0,99 \text{ cps}$

Výsledná četnost impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$  pro KONT činí

	$I_{236KONT} = (28,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ cps.}$	(36)
--	---	------

Tabulka 7. Data  $t_{236}$  a  $I_{238}$  pro vybrané hodnoty KONT, upravená data  $I_{238}$  na základě odhadu offsetu, virtuální počet částic  $^{238}\text{U}^{3+}$  za  $t_{236}$  a četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$

$t_{236}$ [s]	$(I_{238}[\text{A}]) \cdot 10^{-13}$	$(I_{238}[\text{A}]-\text{offset}) \cdot 10^{-13}$	$(N_{238\text{KONT}}) \cdot 10^7$ $N_{238\text{KONT}} = \frac{I_{238} \cdot t_{236}}{3 \cdot e}$	$(I_{236U}) \cdot 10^5$ $I_{236U} = \frac{\sum N_{238\text{KONT}}}{\sum t}$
55,4	4,3	4,1	4,7	
55,4	8,7	1,4	1,7	
55,5	14,3	3,0	3,5	
$\sum t = 166,3$			$\sum N_{238\text{KONT}} = 9,9$	

Výsledná četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro KONT činí

	$I_{238\text{KONT}} = 68,2 \cdot 10^4 \text{ cps.}$	(37)
--	---	------

Z důvodu velmi nízké hodnoty nejistoty četnosti impulsů lze její příspěvek do výpočtu celkových nejistot zanedbat.

Tento vzorek obsahoval celkem 7940 ml vody, která jej kontaminovala, byla tedy stanovena vnesená kontaminace na 1 ml přidané demineralizované vody.

	$I_{236\text{KONT}/\text{ml}} = 35,4 \cdot 10^{-3} \text{ cps.}$	(38)
--	--	------

	$I_{238KONT/ml} = 85,9 \text{ cps.}$	(39)
--	--------------------------------------	------

Dále bylo nutné zjistit kolik bylo do jednotlivých vzorků vneseno kontaminované vody, následující tabulka uvádí, kolik ml vody bylo vneseno do vzorku při přidání 1 ml jednotlivých kyselin.

Tabulka 8. Množství vnesené kontaminované vody, při přidání 1 ml dané kyseliny.

Kyselina	V [ml] vody vnesené při přidání 1 ml příslušné kyseliny
8M HNO <sub>3</sub>	0,467
0,01M HCl	0,999
0,1M HCl	0,991
6M HCl	0,485

Následující tabulka uvádí, kolik bylo do jednotlivých vzorků vneseno vody.

Tabulka 9. Množství vnesené kontaminované vody pro jednotlivé vzorky

Vzorek	V [ml]	Vzorek	V [ml]	Vzorek	V [ml]
J1MICHL	57	VP8313	60	VRTSK	64
J2MICH	57	VP1626	57	VP1903	57

VP1034	57	VP1873	71	VP1115	57
--------	----	--------	----	--------	----

Takto získaná data a faktory je možné aplikovat na neznámé vzorky a dojít tak výsledků. Zde popíšu, jak byla upravena data pro vzorek VP1034, data ostatních vzorků byla zpracována obdobně.

#### 6.6.4. Kvantifikace vzorku

Byla zpracována data vzorku VP1034 pro  $^{236}\text{U}^{3+}$

Tabulka 10. Data  $t_{236}$  a  $N_{236(1034)}$  pro vybrané hodnoty vzorku VP1034 a získaná data četnosti impulsů

$t_{236}$ [s]	$N_{236(1034)}$	$\sigma_{N_{236(1034)}} = \sqrt{N_{236(1034)}}$	$I_{236U} = \frac{\sum N_{236(1034)}}{\sum t}$
55,4	15	3,9	
55,5	4	2	
55,5	21	4,6	
$\sum t = 166,4$	$\sum N_{236(1034)} = 40$	$\sigma_{\sum N_{236(1034)}} = 6,3$	$I_{236U} = 0,24 \text{ cps}$

Výsledná četnost impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$  pro VP1034 činí

	$I_{236(1034)} = (61,3 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ cps.}$	(40)
--	---	------

Dále byla zpracována data získaná pro iontový proud  $^{238}\text{U}^{3+}$ .

Tabulka 11. Data  $t_{236}$  a  $I_{238}$  pro vybrané hodnoty vzorku VP1034, virtuální počet částic  $^{238}\text{U}^{3+}$  za  $t_{236}$  a četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$

$t_{236}$ [s]	$(I_{238}[\text{A}]) \cdot 10^{-13}$	$(N_{238(1034)}) \cdot 10^7$ $N_{238(1034)} = \frac{I_{238} \cdot t_{236}}{3 \cdot e}$	$(I_{236U}) \cdot 10^7$ $I_{238U} = \frac{\sum N_{238(1034)}}{\sum t}$
55,4	5,9	6,8	
55,5	1,6	1,9	
55,5	7,0	8,1	
$\sum t = 166,4$		$\sum N_{238(1034)} = 16,8$	$I_{238U} = 0,1 \text{ cps}$

Výsledná četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro vzorek VP1034 činí

$I_{238(1034)} = 2,9 \cdot 10^6 \text{ cps}$	(41)
--	------

Z důvodu velmi nízké hodnoty nejistoty četnosti impulsů lze její příspěvek do výpočtu celkových nejistot zanedbat.

Byla provedena korekce četnosti  $^{236}\text{U}^{3+}$  na pozadí

$I_{236(1034)kor.} = (61,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{ cps.}$	(42)
---	------

Z důvodu nízkých hodnot pro četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  pozadí, byla příslušná korekce zanedbána.

Kontaminace vzorku VP1034 byla stanovena jako

	$I_{236(1034)kont.} = V_{kont.} \cdot I_{236KONT/ml}$	(43)
	$I_{238(1034)kont.} = V_{kont.} \cdot I_{238KONT/ml}$	(44)

kde  $V_{kont.}$  je množství kontaminované vody vnesené do vzorku, vnesená četnost impulsů, kvůli kontaminaci činí

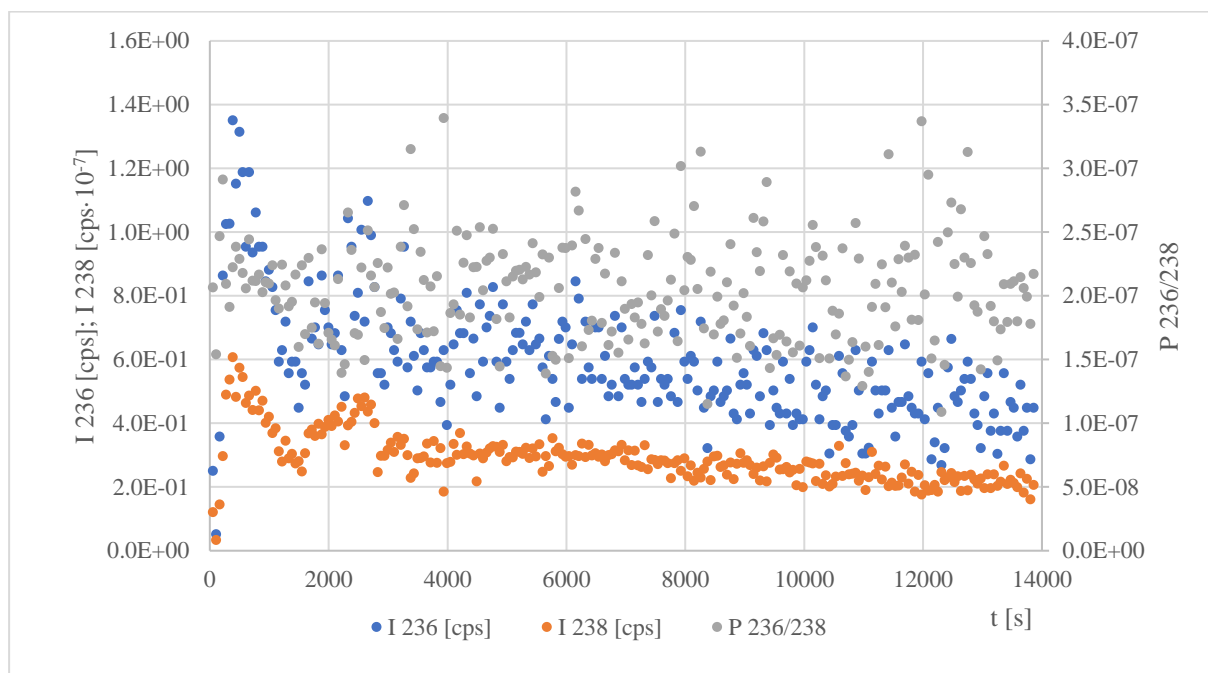
	$I_{236(1034)kont.} = (20,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{cps}$	(45)
	$I_{238(1034)kont.} = 48,9 \cdot 10^2 \text{cps}$	(46)

Korekce kontaminace je provedena odečtením jednotlivých četností, což činí

	$I_{236(1034)kor.,před kont.} = (59,1 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \text{cps.}$	(47)
	$I_{238(1034),před kont.} = 2,9 \cdot 10^6 \text{cps}$	(48)

Z těchto dat je získán poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

	$P_{1034} = (20,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}.$	(49)
--	--	------



Graf 4. Hodnoty četnosti impulsů  $I_{236(1034)}$  před kont., četnosti impulsů  $I_{238(1034)}$  před kont.  $\cdot 10^{-7}$  a poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  v závislosti na čase

Posledním krokem pro získání reálné hodnoty poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro vzorek VP1034 je normalizace. Normalizován byl poměr  $P_{1034}$  vydělením získaným normalizačním faktorem.

	$P_{1034,real.} = (26,5 \pm 1,4) \cdot 10^{-8}.$	$(50)$
--	--	--------



Tabulka 12. Poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro jednotlivé vzorky

Vzorek	$P \cdot 10^{-9}$	Vzorek	$P \cdot 10^{-9}$	Vzorek	$P \cdot 10^{-9}$
J1MICHL	$(9,4 \pm 0,5)$	VP8313	$(2,3 \pm 0,1)$	VRTSK	$(128 \pm 6)$
J2MICH	$(4,9 \pm 0,2)$	VP1626	$(3,9 \pm 0,2)$	VP1903	$(3,46 \pm 0,2)$
VP1034	$(265 \pm 14)$	VP1873	$(0,9 \pm 0,0)$	VP1115	$(353 \pm 17)$

## 7. Výsledky a diskuse

### 7.1. Zpracování vzorků

Vzorky byly zpracovány na katedře Jaderné chemie na ČVUT v Praze. Vzorky pocházely z vrtů pozorovací sítě podzemních vod monitorovaných ČHMÚ na území Čech, dále 1 vzorek vody pocházel z vrtu ve Slovenské republice.

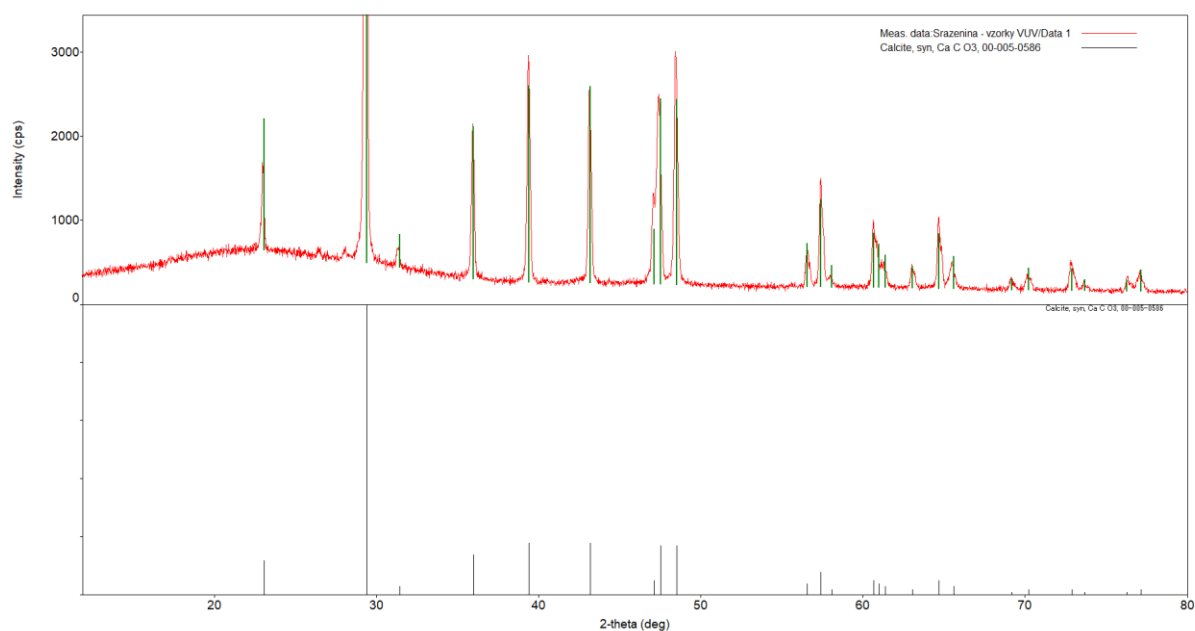
Vzorek VRT-SK obsahoval velké množství mechanických nečistot, konkrétně písku, zároveň v tomto vzorku byla obsažena neznámá feromagnetická látka. Mechanické nečistoty byly nerozpustné v kyselině dusičné, byly proto odstředěny po tom, co byl zredukován objem vzorku a před tím, než došlo k sorpci vzorku na koloně.

Vzorky VP1626 a VP1034 obsahovaly nečistoty, které se zdály být organického původu, ačkoliv se zdálo, že se tyto nečistoty rozpustily v přítomnosti kyseliny, došlo k ucpaní kolony s UTEVA, což značně prodloužilo proces sorpce, z tohoto důvodu byly zbylé vzorky přefiltrovány. Filtrováno bylo nejprve přes injekční stříkačku s teflonovým filtrem, tento proces však nebyl efektivní. Další filtrační technikou bylo využití vakuové aparatury a nitrocelulózoového filtru, ačkoliv byl tento postup přijatelnější než předchozí možnost, byl rovněž poměrně zdlouhavý a vyžadoval častou výměnu filtrů. Použití filtračního papíru či skelné vaty nebylo možné, neboť se v laboratoři nenacházely v dostatečné čistotě.

Při srážení vzorků VP1903, VP1873, a VP1626 pomocí roztoku  $\text{NH}_4\text{OH}$ , došlo ke vzniku bílé sraženiny. Předpokladem bylo, že se sraženina skládala z uhličitanů, při jejím rozpouštění došlo k vývinu plynu. Pomocí rentgenové difrakce byla sraženina identifikována jako uhličitan vápenatý.



Obrázek 9. Vysrážený vzorek obsahující  $\text{CaCO}_3$



Obrázek 10. Difraktogram bílé sraženiny  $\text{CaCO}_3$

## 7.2. Statistické zpracování dat

V 5. kapitole byl navržen postup pro statistické vyhodnocení dat získaných měřením izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  na AMS MILEA. Takto navržený postup zahrnuje získání surových dat v podobě proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  a počtu impulsů v odezvě detektoru z  $^{236}\text{U}^{3+}$ , za čas, po který je  $^{236}\text{U}^{3+}$  měřeno. Klíčovými částmi ve statistickém vyhodnocení dat, jsou nadále korekce na pozadí a normalizace na standard. Pro měření  $^{236}\text{U}$  se běžně jako standard používá Vienna-KkU, o známém izotopovém poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ , který byl stanoven jako  $(6,98 \pm 0,32) \cdot 10^{-11}$  [Steier 2008]. Využití standardu pro normalizaci naměřených hodnot je nezbytné pro získání informací o transmisi iontového svazku v poslední části iontové trasy. Korekce na pozadí se provádí pomocí slepého vzorku, díky čemuž je možné odhalit kontaminaci, která mohla být vnesena do vzorku při jeho přípravě či skladování a zároveň je takto možné odhalit vlastní šum, vytvářený přístrojem.

Navržený postup zpracování dat byl aplikována na data získaná 23.2.2024 na AMS MILEA na ÚJF AV ČR v Řeži.

Datový soubor obsahoval dva slepé vzorky niobu a 1 vzorek blanku/KONT (tj. vzorek který byl zpracován stejným způsobem jako neznámé vzorky, avšak výchozí vzorek obsahoval pouze demineralizovanou vodu), 1 standardní vzorek a 8 vodních vzorků, pocházejících z vrtů pozorovací sítě podzemních vod monitorovaných ČHMÚ na územích Čech, dále 1 vzorek vody z vrtu ve Slovenské republice.

Protože došlo k významné kontaminaci (bude popsáno dále) blanku, byl vzorek dále označován jako KONT (kontaminovaný vzorek), aby bylo možné jasně rozlišit hodnotu blanku/KONT od hodnot pozadí.

Z dat pro slepé vzorky obsahující pouze niob, byla vypočtena průměrná četnost impulsů pro izotop  $^{236}\text{U}^{3+}$ .

$$\overline{I_{236UNb}} = (18,4 \pm 2,6) \cdot 10^{-4} \text{cps.}$$

Data měření pro  $^{238}\text{U}^{3+}$  byla ovlivněna offsetem Faradayova detektoru. Vlivem offsetu byla naměřená data nižší než skutečná hodnota. Hodnota offsetu bylo odhadnuta z naměřených dat pro vzorek blanku/KONT a vzorek VP1115 a odhad byl stanoven jako  $-2,93 \cdot 10^{-13}$  A. Tato hodnota ovlivňuje především hodnoty iontového proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  pozadí, blanku/KONT, vzorku VP1115 a vzorku VRTSK, pro ostatní vzorky je tato hodnota zanedbatelná.

Odečtením odhadu offsetu od naměřeného proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro vzorky samotného niobu bylo možné stanovit virtuální počet impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  za čas měření  $^{236}\text{U}^{3+}$  a následně četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$

$$\overline{I_{238UNb}} = 2,63 \cdot 10^5 \text{ cps},$$

Z důvodu nízkých hodnot pro četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  pozadí, byla příslušná korekce zanedbána.

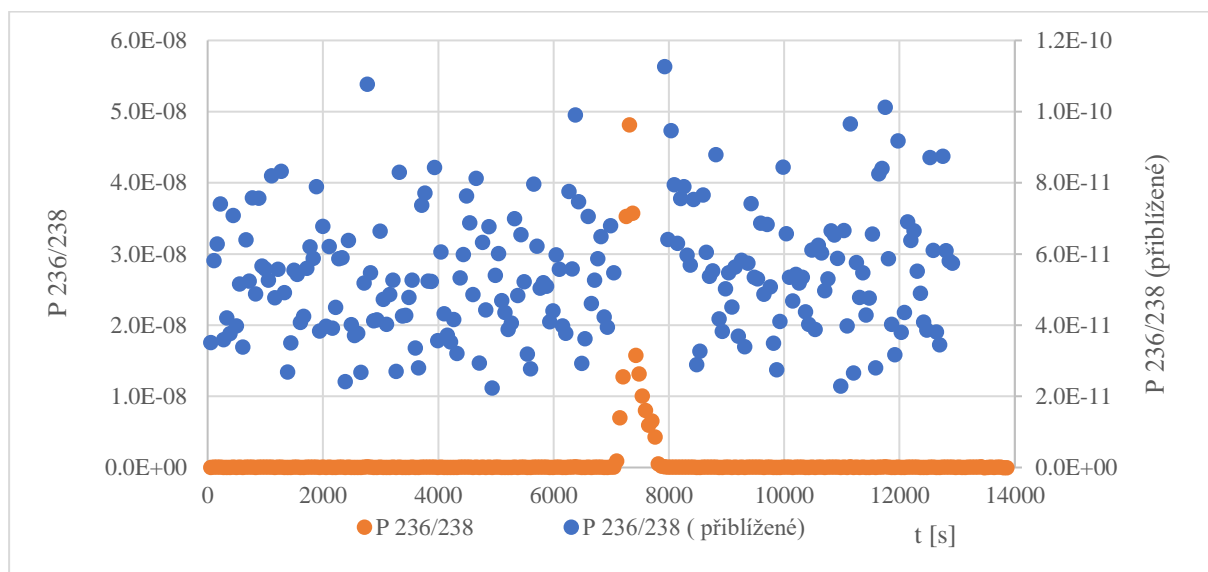
Měření blanku/KONT poskytlo vysokou hodnotu poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$   $P_{\text{blank/KONT}} = (41,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$ . V porovnání se známou hodnotou standardu je zřejmý rozdíl přibližně 5 řádů. Takto vysoká hodnota pro blank/KONT byla pravděpodobně způsobena kontaminací použité demineralizované vody uranem. Protože byla stejná voda použita pro všechny vzorky, byla z dat blanku určena míra kontaminace, která byla do jednotlivých vzorků vnesena 1 ml demineralizované vody

$$I_{236KONT/ml} = 35,4 \cdot 10^{-3} \text{ cps},$$

$$I_{238KONT/ml} = 85,9 \text{ cps}.$$

Dále bylo zjištěno kolik vody bylo do jednotlivých vzorků vneseno, tuto skutečnost uvádí Tabulka 9.

Naměřené hodnoty počtu impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$  pro standard vykazovaly velmi vysoký pík, který se projevil i u poměrů  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

Graf 5. Poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro standard v závislosti na čase

Vysoké hodnoty mohly být způsobeny například nečistotou s vysokým obsahem  $^{236}\text{U}$  přítomnou ve vzorku, ve zdroji nebo v trase, či zakolísáním na některém z napájecích zařízení. Velmi odlehlé hodnoty, které pík tvoří, byly z datového souboru vyřazeny.

Po vyřazení odlehlých hodnot byly zjištěny četnosti impulsů pro jednotlivé izotopy pro standard. Na těchto četnostech byla provedena korekce na pozadí a byl stanoven poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$

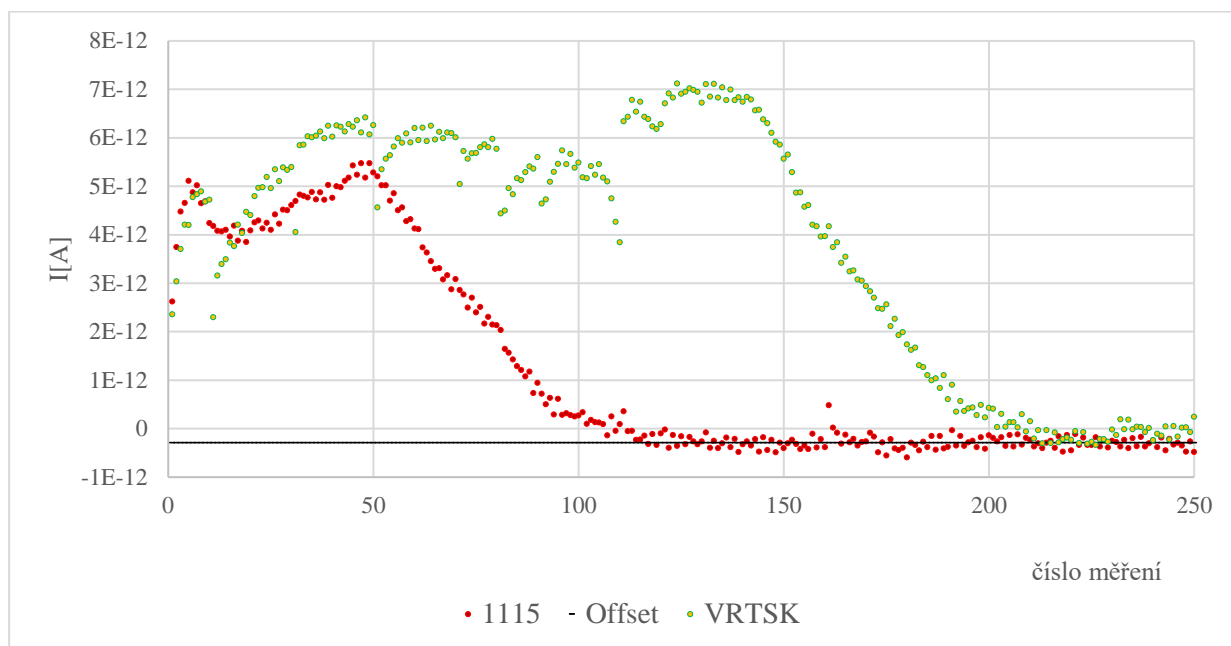
$$P_{stand.} = (5,36 \pm 0,10) \cdot 10^{-11}$$

Porovnáním s hodnotou standardu bylo možné určit konverzní faktor, který udává kolik procent svazku se dostane do detektoru. Hodnota konverzního normalizačního faktoru činí

$$F = (76,8 \pm 3,8) \cdot 10^{-2},$$

tedy přibližně 77% měřeného iontového svazku je zaznamenáno detektorem.

Hodnoty proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  vzorků VP1115 a VRTSK byly ovlivněny hodnotou offsetu



Graf 6. Naměřený iontový proud  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro jednotlivé měřicí cykly pro vzorky VP 1115 a VRTSK, s odhadem offsetu

Hodnoty proudu  $^{238}\text{U}^{3+}$  pro jednotlivé vzorky VP 1115 a VRTSK byly upraveny podle hodnot offsetu, z upravených hodnot byla zjištěna četnost impulsů  $^{238}\text{U}^{3+}$  a byla provedena korekce na kontaminaci. Dále byla provedena korekce na pozadí a na kontaminaci pro data četnosti impulsů  $^{236}\text{U}^{3+}$ . Z hodnot četností byl získán izotopový poměr, který byl normalizován pomocí faktoru  $F$ . Výsledný poměr činil

$$(1,28 \pm 0,06) \cdot 10^{-7} \text{ pro VRT SK,}$$

$$(3,53 \pm 0,17) \cdot 10^{-7} \text{ pro VP 1115.}$$

U zbylých vzorků bylo možné offset zanedbat, neboť téměř neovlivnil výsledky měření. Byly získány četnosti impulsů pro neznámé vzorky, tyto četnosti byly upraveny na pozadí a na základě míry kontaminace, následně byl zjištěn izotopový poměr. Izotopový poměr byl dále upraven pomocí zjištěného faktoru na standard. Výsledné izotopové poměry neznámých vzorků jsou

$$(2,65 \pm 0,14) \cdot 10^{-7} \text{ pro VP 1034,}$$

$$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ pro VP1903,}$$

$$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} \text{ pro VP8313,}$$

$$(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ pro VP 1626,}$$

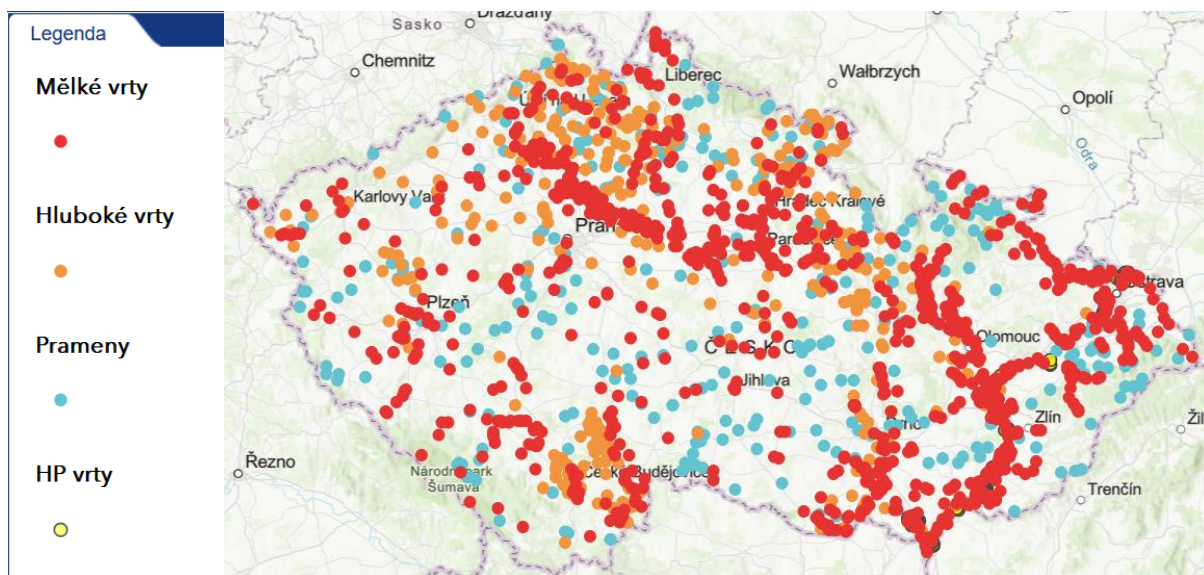
$$(8,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ pro VP 1873,}$$

$$(9,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-9} \text{ pro J1 MICHL,}$$

$$(4,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ pro J2 MICH.}$$

Hodnoty poměrů  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  pro vzorky se pohybovaly v řádech od  $10^{-7}$  do  $10^{-10}$ , jak bylo uvedeno v úvodu, uvedený poměr se v přírodních vzorcích v prostředí pohybuje v řádech  $10^{-8}$  až  $10^{-12}$ . Vyšší hodnoty poměru jsou způsobeny vyšší koncentrací  $^{236}\text{U}$  v daných místech a hodnoty významně nad  $10^{-11}$  jsou způsobeny antropogenní činností i když na nižších úrovních mohou zároveň působit i další faktory, jako například vyšší zrudnění uranu v okolí vrtu, a zvýšená míra neutronového toku v daném místě. Vzorek VP 1873 vykazoval nejnižší hodnotu poměru, avšak stále se jedná o vysokou hodnotu v porovnání s přírodním zastoupením, či například se standardem VKkU. Nejvyšší hodnoty izotopového poměru byly stanoveny pro vzorky VRT SK, VP 1115 a VP 1034. Ve všech případech je zvýšená koncentrace  $^{236}\text{U}$  způsobena pravděpodobně spadovou antropogenní kontaminací.

Umístění vrtů bylo zjištěno pomocí map ČHMÚ [CHMI].



Obrázek 11. Mapa umístění vrtů ČHMÚ [CHMI]



## 8. Shrnutí a závěr

V teoretické části byl popsán princip urychlovačové hmotnostní spektrometrie a zároveň zde byly nastíněny klady jejího využití, podrobněji byl popsán systém AMS MILEA, jeho konstrukce a využití pro měření izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ . Další pasáž teoretické části se zabývala zpracováním přírodních vzorků pro stanovení izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  na AMS. Bylo popsáno několik metod pro přípravu jak pevných, tak i kapalných vzorků. Byly popsány metody velmi nové (z roku 2023) i metody starší, ne však méně významné (2001).

V další části práce byl nastíněn možný postup zpracování dat získaných měření izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  na AMS MILEA. Navržený postup byl aplikován na data získaná z měření přírodních vzorků z únorové měřicí kampaně 2024. V budoucnu by bylo příhodné tento postup více otestovat a například porovnat s postupy používanými jinými laboratořemi.

V rámci praktické části byly paralelně zpracovány vzorky pocházející z vrtů pozorovací sítě podzemních vod monitorovaných ČHMÚ na území Čech a dále vzorek vody pocházející z vrtu ve Slovenské republice. Vzorky obsahovaly od 10 l do 20 l, na zpracování však postačilo 8 l od každého. Vzorky byly vyžihány, smíšeny s nosičem a vylisovány do příslušného terče. Takto připravené vzorky byly změřeny měřicí kampaní, která proběhla v lednu až v únoru 2024.

Po změření vzorků bylo zjištěno, že došlo k významné kontaminaci demineralizované vody, ze které byly vzorky připravovány. Míra kontaminace byla kvantifikována a odečtena od jednotlivých vzorků.

Po korekci kontaminace se izotopový poměr jednotlivých vzorků pohyboval v řádech  $10^{-7}$ - $10^{-10}$ . Takto vysoké hodnoty izotopového poměru převyšují hodnoty přírodního pozadí ( $10^{-8}$ - $10^{-14}$ ). Ve všech případech je zvýšená koncentrace  $^{236}\text{U}$  způsobena pravděpodobně spadovou antropogenní kontaminací, či v menší míře dalšími faktory, které jsou dané lokalitou, ze které byly vzorky odebrané. Opakované odběry vzorků a opakovaná měření, spolu s výzkumem okolních zdrojů vod by mohly potvrdit antropogenní kontaminaci v oblasti, či jinak objasnit zvýšenou hodnotu zastoupení sledovaného izotopu v daných místech. Zároveň by nové sady přinesly možnost efektivněji otestovat navržený postup zpracování dat na dalších vzorcích, neboť uvedený postup musel být v této studii alternativován z důvodu korekce přítomné

kontaminace. I přes provedené úpravy se navržený postup ukázal jako efektivní při zpracování dat, čímž umožnil jejich přehlednou organizaci a analýzu.

## **9. Seznam zkratk**

AMS – Accelerator Mass Spectrometry

ČHMÚ – Český hydrometeorologický ústav

FC – Faraday cup

GIC – Gas ionization chamber

MICADAS – Mini Carbon Dating System

MILEA – Multi-Isotope Low-Energy AMS

MS – Mass Spectrometry

NFRP – Nuclear Fuel Reprocessing Plants

PSP – Pneumatic Sample Press

UTEVA – Uranium and Thorium Extraction by Volatile Alkyls

VKkU – Vienna Kaiserlich und königlich Uranium

## 10.Literatura

- **Alvarez L.W., 1939;** He-3 in Helium, *Physical Review*, vol. 56, pp. 379.
- **Apostolidis C., Molinet R., Richir P.,1998;** Development and Validation of a Simple, Rapid and Robust Method for the Chemical Separation of Uranium and Plutonium, *Radiochimica Acta*, Vol. 83, pp. 21-25
- **Arnason John G., Fletcher Barbara A., 2003;** A 40+ year record of Cd, Hg, Pb, and U deposition in sediments of Patroon Reservoir, Albany County, NY, USA, *Environmental Pollution*, Vol. 123, pp. 383-391,
- **Beckett P.J., Boileau L.J.R., Padovan D., et. al., 1982;** Lichens and mosses as monitors of industrial activity associated with uranium mining in northern Ontario, Canada—Part 2: Distance dependent uranium and lead accumulation patterns, *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, Vol. 4, pp. 91-107,
- **Bellis D., Ma R., Bramall N., et. al, 2001;** Airborne uranium contamination — as revealed through elemental and isotopic analysis of tree bark, *Environmental Pollution*, Vol. 114, pp. 383-387,
- **Berkovits D., Feldstein H, Ghelberg S., 2000;** <sup>236</sup>U in uranium minerals and standards, *Nuclear Instruments and methods in Physics Research B*, Vol. 172, pp. 372-376
- **Casacuberta N., Lehritani M., Mantero J., et. al, 2012;** Determination of U and Th  $\alpha$ -emitters in NORM samples through extraction chromatography by using new and recycled UTEVA resins, *Applied Radiation and Isotopes*, Vol. 70, pp. 568-573,
- **Djogic, R., Branica, M., 1993;** Uranyl mixed-ligand complex formation in artificial seawater. *Chemical Speciation & Bioavailability*, Vol. 5(3), pp. 101–105.
- **Donohue D. L., 1998;** Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 271-273, pp. 11-18,

- **Eigl R.**, Srncik M., Steier P., et al., **2013**;  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  and  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$  isotopic ratios in small (2 L) sea and river water samples, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 116, pp. 54-58
- **Eigl R.**, Steier P., Winkler S.R., et al., **2016**; First study on  $^{236}\text{U}$  in the Northeast Pacific Ocean using a new target preparation procedure for AMS measurements, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 162-163, pp. 244-250,
- **Chaplin J. D.**, Warwick P. E., Candy A.B., et al., **2021**; Novel DGT Configurations for the Assessment of Bioavailable Plutonium, Americium, and Uranium in Marine and Freshwater Environments, *Analytical chemistry*, Vol. 93, pp. 11937-11945
- **Chaplin J. D.**, Christl M., Cundy A.B., et al., **2022**; Bioavailable actinide fluxes to the Irish Sea from Sellafield-labelled sediments, *Water Research*, Vol. 221,
- **CHMI** (online); Map of groundwater observation sites, retrieved 10.8.2004, from <https://chmi.maps.arcgis.com/apps/webappviewer/index.html?id=ccb8ecca6e5c4c87abd57d071519d8f8>
- **Christl M.**, Lachner J., Vockenhuber C., et. al.; **2012**; A depth profile of uranium-236 in the Atlantic Ocean, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 77, pp. 98-107,
- **Christl M.**, Casacuberta N., Vockenhuber C., 2015, Reconstruction of the  $^{236}\text{U}$  input function for the Northeast Atlantic Ocean: Implications for  $^{129}\text{I}/^{236}\text{U}$  and  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ -based tracer ages, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, Vol. 120, pp. 7282-7299,
- **Christl M.**, Gautschi P., Maxeiner S., et. al.; **2023**;  $^{236}\text{U}$  analyses with the ETH Zurich MILEA prototype system,
- **CODATA** (online); Values of fundamental physical constants, retrieved 1. 1. **2004**, from [https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?e|search\\_for=charge](https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?e|search_for=charge)
- **Golubev A.V.**, Golubeva V.N., Krylov N.G., et. al, **2005**; On monitoring anthropogenic airborne uranium concentrations and  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  isotopic ratio by Lichen – bio-indicator technique, *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 84, pp. 333-342,

- **Hotchkis M.A.C.**, Child D., Fink D., et. al, **2000**; Measurement of  $^{236}\text{U}$  in environmental media, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 172, pp. 659-665,
- **Jung Y.**, Lee S.H., Lee M.J., **2023**; Development of reference material for quality control of uranium analysis in marine sediments, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 200,
- **Kutschera W.**, **1988**. Present and future prospects of accelerator mass spectrometry. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, Vol. 268(2-3), pp. 552–560.
- **Kutschera W.**, **2013**; Applications of Accelerator Mass Spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry, Vol. 349-350, pp. 203-218,
- **Kutschera W.**, **2023**; An overview of world-wide AMS facilities, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 538, pp. 87-94
- **Mardasen O. J.**, Livens F. R., Day J. P., et al., **2001**; Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry, The Analyst, Vol. 126, pp. 633-636
- **Maxeiner S.**; **2016**; Optimizing the designs of next-generation AMS systems, A thesis submitted to attain the degree of DOCTOR OF SCIENCES, ETH Zurich
- **Morris H. W.**, Livens F.R., Nolan L., et al., **1994**; Determination of thorium-234/uranium-238 disequilibrium in freshwater systems, The Analyst, Vol. 119, pp. 2403-2406
- **Müller A.M.**, Döbeli M., Suter M., Synal H.-A.; **2012**; Performance of the ETH gas ionization chamber at low energy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 287, pp. 94-102,

- **Němec M.; 2015;** Příprava vzorků pro urychlovačovou hmotnostní spektrometrii, habilitační práce, ČVUT v Praze,
- **Němec M.; 2023;** Principles and Applications of Accelerator Mass Spectrometry, Chemické listy
- **NuDAT 3.0 (online);** Ground and isomeric state information for  $^{236}\text{U}$ , retrieved 1. 1. **2024**, from <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>
- **Periáñez R.,** Suh Kyung-Suk, Min Byung-II, Villa-Alfageme M., **2018,** The behaviour of  $^{236}\text{U}$  in the North Atlantic Ocean assessed from numerical modelling: A new evaluation of the input function into the Arctic, Science of The Total Environment, Vol. 626, pp. 255-263,
- **Pilviö R.,** Bickel M., **2000;** Actinoid separations by extraction chromatography, Applied Radiation and Isotopes, Vol. 53, pp. 273-277,
- **Prášek T.;** Němec M. (supervisor); **2019;** TERČOVÉ MATERIÁLY PRO STANOVENÍ  $^{236}\text{U}$  METODOU AMS, diplomová práce, ČVUT v Praze,
- **Prášek T.,** Němec M., Steier P., et al.; **2020;** New fluoride target matrix preparation procedure for determination of  $^{236}\text{U}$  with accelerator mass spectrometry, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 472, pp. 64-71
- **Sakaguchi A.,** Kadokura A., Steier P.; **2012;** Uranium-236 as a new oceanic tracer: A first depth profile in the Japan Sea and comparison with caesium-13
- **Srncik M.,** Steier P., Wallner G., **2010;** Determination of the isotopic ratio  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  in Austrian water samples, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 268, pp. 1146-1149
- **Srncik M.,** Hrnccek E., Steier P., et al., **2011;** Determination of U, Pu and Am isotopes in Irish Sea sediment by a combination of AMS and radiometric methods, Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 102, pp. 331-335,

- **Steier P.**, Golser R., Kutschera W., et al., **2002**; Heavy ion AMS with a "small" accelerator, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 188, pp. 283-287,
- **Steier P.**, Bichler M., Fifield K. L., et al., **2008**; Natural and anthropogenic <sup>236</sup>U in environmental samples, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 266, pp. 2246-2250,
- **Synal H. A.**, Stocker M., Suter M., **2007**; MICADAS: A new compact radiocarbon AMS system, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 259, pp. 7-13,
- **Tortorello R.**, Widom E., Renwick W.H., **2013**, Use of uranium isotopes as a temporal and spatial tracer of nuclear contamination in the environment, Journal of Environmental Radioactivity, Vol. 124, pp. 287-300,
- **Villa-Alfageme M.**, Chamizo E., Kenna T.C., et. al, **2019**; Distribution of <sup>236</sup>U in the U.S. GEOTRACES Eastern Pacific Zonal Transect and its use as a water mass tracer, Chemical Geology, Vol. 517, pp. 44-57
- **Vockenhuber C.**, Christl M., Hofmann C., et al., Accelerator mass spectrometry of <sup>236</sup>U at low energies, **2011**; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 269, pp. 3199-3203,
- **Widom, E.**, Kuentz, D. C., **2010**; Tracing sources of uranium contamination using minor isotopes. In *GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA*, Vol. 74, pp. A1130-A1130,
- **Zhao X.-L.**, Nadeau M.-J., Kilius L.R., et al.; **1994**; Detection of naturally occurring <sup>236</sup>U in uranium ore, Earth and Planetary Science Letters, Volume 124, Issues 1–4
- **Zhao X.-L.**, Francisco B.B.A., **2022**; Matrix-assisted production of actinide molecular anions for AMS, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 510, pp. 10-19



