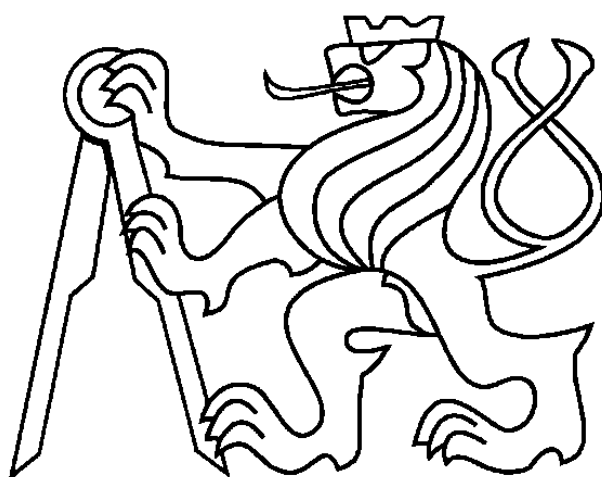


České vysoké učení technické v Praze

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra jaderné chemie



Separční postupy pro AMS měření transuranů ve fluoridových maticích

Diplomová práce

Autor: Bc. Maryana Bilous

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

Konzultant: Mgr. Kateřina Fenclová

2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Maryana Bilous**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Separční postupy pro AMS měření transuranů ve fluoridových matricích**
(česky)

Název práce: **Separation procedures for AMS measurement of transuranium elements in fluoride matrices**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Vypracování přehledu o současném stavu problematiky stanovení transuranů metodou AMS se zaměřením na trojmocné aktinoidy a jejich analogy.
2. Zavedení metody pro separaci transuranů z přírodních vzorků se zaměřením na separaci americia, případně jeho trojmocných analogů.
3. Součástí metody bude také koncový krok převádějící zájmový prvek do fluoridové matrice PrF_3 nebo NdF_3 .
4. Otestování metody na modelových roztocích s koncovkou spektrometrie záření alfa a gama včetně stanovení výtěžků.

Doporučená literatura:

- [1] Wang, Z., Lin, J., Li, S., Guo, Q. et al. (2018). Rapid method for accurate determination of actinides (U, Th, Pu and Am) in water samples for emergency response. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 315(1), 103-110.
- [2] Cornett, R. J., Kazi, Z. H., Zhao et al. (2015). Actinide measurements by AMS using fluoride matrices. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 361, 317-321.
- [3] Christl, M., Dai, X., Lachner, J. et al. (2014). Low energy AMS of americium and curium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 331, 225-232. doi:10.1016/j.nimb.2013.11.045
- [4] Dai, X., Christl, M., Kramer-Tremblay, S. et al. (2016). Determination of atto- to femtogram levels of americium and curium isotopes in large-volume urine samples by compact accelerator mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 88(5), 2832-2837.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

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

Jméno a pracoviště konzultanta:

Mgr. Kateřina Fenclová, Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Datum zadání diplomové práce: 21. 10. 2019

Termín odevzdání diplomové práce: 4. 5. 2020

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.


.....
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.


.....
Vedoucí katedry

V Praze dne 21. října 2019



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.


.....
Děkan

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne _____

Poděkování

Poděkovat bych chtěla především vedoucímu své diplomové práce, doc. Ing. Mojmíru Němcovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady a ochotu. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Kateřině Fenclové za dohled, nápomocné připomínky a trpělivost. V neposlední řadě děkuji také Ing. Tomáši Práškoví za užitečné rady a za pomoc s instrumentací.

Název práce:

Separáční postupy pro AMS měření transuranů ve fluoridových maticích

Autor: Bc. Maryana Bilous

Obor: Jadern chemie

Druh práce: Diplomov práce

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

Katedra jadern chemie, Fakulta jadern a fyzikln inženýrsk,
esk vysok učení technick v Praze

Konzultant: Mgr. Kateřina Fenclov

Abstrakt:

Transurany se během posledních sedmdesáti let široce rozšířily do životního prostředí v důsledku lidsk jadern činnosti. Tato práce se zaměřuje na stanoven americia ve vzorcích životního prostředí, kde jeho aktivity jsou obvykle nížší než úroveň detekce běžných metod, a tak samotnému stanoven musí převážně předcházet metody zakoncentrování a izolace od velkého množství neaktivních složek a potenciálních interferencí. V teoretick části jsou shrnuty separační postupy vhodné pro americium, mezi kter patří např. srážení, využití iontových měničů a extrakční chromatografie. Pro stanoven transuranů byla vyvinuta velk řada analytických metod, z nichž urychlovačov hmotnostn spektrometrie (AMS) patří mezi jednu z nejcitlivších metod vhodných pro stanoven ²⁴¹Am. V experimentln části je popsán vyvinut postup přípravy fluoridových matic pro AMS měření jako koncov krok zpracování vzorku, kter navazuje na testování separačních postupů americia metodou extrakční chromatografie za užití materiálů DGA Resin a TODGA-PAN. Také jsou testovány metody koncentrování americia z vodnch roztoků pomocí měniče aniontů Dowex v CO₃²⁻ cyklu a metodou spolusrážení s hydratovanm oxidem titaničitm.

Klčov slova: americium, transurany, extrakční chromatografie, DGA Resin, TODGA-PAN, urychlovačov hmotnostn spektrometrie, fluoridov matrice

Title:

Separation procedures for AMS measurement of transuranium elements in fluoride matrices

Author: Bc. Maryana Bilous

Branch: Nuclear Chemistry

Type of thesis: Diploma Thesis

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

Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague

Consultant: Mgr. Kateřina Fenclová

Abstract:

Transuranic elements have become widespread in the environment over the last seventy years due to human nuclear activity. This paper is focused on the determination of americium in the environmental samples, where its activities are usually lower than the detection level of the common methods, and so the determination itself must be preceded by methods of concentration and isolation from a large number of inactive components and potential interferences. The theoretical part of the paper summarizes the separation procedures suitable for americium, which include, for example, precipitation, the use of ion exchangers and extraction chromatography. A large number of analytical methods have been developed for the determination of transuranic elements, where accelerator mass spectrometry (AMS) is one of the most sensitive methods suitable for the determination of ^{241}Am . In the experimental part of the work, there is described a developed procedure for preparation of fluoride matrices for AMS measurements as a final step following the testing of separation procedures for americium by extraction chromatography using DGA Resin and TODGA-PAN materials. Methods for concentration of americium from aqueous solutions using a Dowex anion exchanger in the CO_3^{2-} cycle and the co-precipitation with hydrated titanium oxide are also used.

Key words: americium, transuranic elements, extraction chromatography, DGA Resin, TODGA-PAN, accelerator mass spectrometry, fluoride matrices

Obsah

1	Úvod	3
2	Transurany.....	5
2.1	Objev	5
2.2	Vznik, příprava a výskyt.....	5
2.3	Chemické a fyzikální vlastnosti americia.....	7
3	Separční metody zaměřené na Am	8
3.1	Předúprava vzorků	8
3.2	Srážení a spolusrážení	8
3.3	Kapalinová extrakce	9
3.4	Využití měničů iontů.....	9
3.5	Extrakční chromatografie	10
3.5.1	DGA Resin	12
3.5.2	TODGA-PAN.....	14
3.5.3	Kombinovaný postup separace	14
4	Stanovení americia	17
4.1	Spektrometrie záření gama	17
4.2	Spektrometrie záření alfa	17
4.3	LSC	18
4.4	Hmotnostně spektrometrické metody.....	18
5	Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS)	21
5.1	Princip a konstrukce	21
5.2	Stanovení transuranů pomocí AMS	22
5.2.1	Stanovení americia	22
5.2.2	Účel stanovení	23
5.3	Fluoridové matrice	24
6	Návrh separačního postupu pro AMS stanovení americia.....	26

6.1	Předkoncentrace	26
6.2	Separace Am a U	27
6.3	Příprava fluoridové matrice pro Am.....	28
7	Experimentální část.....	29
7.1	Chemikálie.....	29
7.2	Materiály	29
7.3	Instrumentální vybavení.....	30
7.4	Předkoncentrace	33
7.5	Extrakční chromatografie	35
7.5.1	Separace ²⁴¹ Am.....	35
7.5.2	Separace ²³³ U.....	37
7.5.3	Separace ²³³ U a ²⁴¹ Am.....	37
7.6	Příprava fluoridové matrice	37
7.7	Vzorce použité k výpočtům a statistickému vyhodnocení dat.....	40
7.7.1	Stanovení výtěžku spolusrážení	40
7.7.2	Procento eluce	41
8	Výsledky a diskuze.....	42
8.1	Stanovení výtěžku spolusrážení americia.....	42
8.2	Separace metodou EC na kolonce s TODGA-PAN a DGA	42
8.3	Předkoncentrace – Dowex	58
8.4	Celý postup separace	61
9	Shrnutí a závěr.....	63
10	Seznam zkratk	66
11	Literatura.....	67

1 Úvod

Zkoumání chování transuranů v životním prostředí je nutné k posouzení jejich radiologických a ekologických účinků. Transuranové prvky Np, Pu a Am se v průběhu posledních sedmdesáti let široce rozšířily v životním prostředí důsledkem lidské činnosti.

Izotop americia ^{241}Am ($t_{1/2} = 432,2$ r) je α zářič a do životního prostředí se rozšířil především jako součást stratosférického spadu a emisí z reaktorů a přepracování jaderného paliva. Nejvíce se však do životního prostředí dostává jako produkt rozpadu ^{241}Pu . Aktivita americia jsou obvykle nižší než úroveň detekce běžnými radiometrickými i hmotnostně spektrometrickými metodami a samotnému stanovení musí předcházet metody zakoncentrování a izolace od velkého množství neaktivních složek a potenciálních interferencí. Pro transurany, včetně americia, tak byla vyvinuta řada účinných separačních a předkoncentračních metod, mezi něž patří hlavně srážení a spolusrážení, iontová výměna, kapalinová extrakce, extrakční chromatografie a jejich různé kombinace.

Nejčastěji používanou technikou pro separaci americia je extrakční chromatografie (EC), konkrétně za použití materiálu DGA Resin. Mezi hlavní výhody separace metodou EC patří rychlá kinetika výměny, efektivnější separace než u většiny technik kapalinové extrakce a ekonomičnost celého procesu.

Pro detekci americia (obvykle izotopu ^{241}Am) ve vzorcích životního prostředí se používá řada měřících metod. Mezi bezkonkurenčně nejcitlivější patří urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS), hmotnostně spektrometrická metoda s detekčním limitem v rozsahu $10^{-6} - 10^{-16}$. AMS se během posledních let vyvíjela jako jedna z nejvíce citlivých, selektivních a robustních technik pro stanovení transuranů. Zatímco analýzy izotopů U a Pu už se staly rutinními, narůstá poptávka po vysoce citlivých analýzách těžších aktinoidů jako Am, Cm a Cf.

Jednou z možností, jak citlivost AMS měření navýšit, aniž by bylo třeba použít urychlovač o vysokém terminálovém napětí, je stanovení požadovaného radionuklidu za použití terčových matric na bázi fluoridů. Užitím fluoridových matric místo běžně používaných oxidů jsou extrahovány intenzivnější iontové svazky a zároveň dochází k výraznému snížení interferencí, jelikož fluor je na rozdíl od kyslíku monoizotopní prvek.

Cílem této práce je vypracování přehledu o současném stavu problematiky stanovení transuranů metodou AMS se zaměřením na americium. V experimentální části je cílem zavedení metody pro separaci americia z přírodních vzorků a doplnění této metody koncovým krokem převádějícím americium do fluoridové matrice s PrF_3 a PbF_2 . Otestování metody je provedeno na modelových roztocích pomocí kapalinové scintilační spektrometrie, včetně stanovení výtěžků.

2 Transurany

Pojmem transurany jsou nazývány prvky, které v periodické tabulce následují za uranem, tedy jejich protonové číslo je větší než 92. Prvky, které mají protonové číslo 93 až 103, patří do skupiny aktinoidů [1]. Transurany s protonovým číslem 104 až 118 nazýváme transaktinoidy nebo také „supertěžké prvky“ (Superheavy Elements, SHE) [2].

2.1 Objev

Objev transuranů se ze začátku potýkal se dvěma hlavními problémy. Prvním problémem bylo chemické chování těchto prvků a druhým byla metoda stanovení transuranových nuklidů vznikajících jadernými reakcemi, jelikož identifikace daného nuklidu vyžadovala izolaci nuklidu od velkého množství nečistot, zejména od štěpných produktů, ještě před jeho rozpadem [3].

Prvním objeveným transuranovým prvkem bylo neptunium. O jeho přípravu se pokoušel Fermi a jeho spolupracovníci již v roce 1934 ozařováním uranu neutrony [1]. Tyto pokusy ovšem byly neúspěšné, jelikož se předpokládalo, že neptunium bude homologem rhenia [4]. Skutečný objev neptunia učinili v roce 1940 McMillan a Abelson, kteří ozařovali uran pomalými neutrony na cyklotronu v Berkeley [5]. Po objevu neptunia následovaly objevy dalších transuranů a v roce 1961 byl objeven poslední prvek skupiny aktinoidů – lawrencium, s protonovým číslem 103 [3].

2.2 Vznik, příprava a výskyt

Transurany jsou, s výjimkou ^{239}Pu a ^{237}Np , zcela antropogenního původu. ^{239}Pu a ^{237}Np se v přírodě vyskytují přirozeně v některých uranových rudách z toho důvodu, že neustále vznikají jadernými reakcemi ^{238}U s neutrony.

Získávat transurany ve větších množstvích lze pouze uměle [4]. Hlavní metodou přípravy je ozařování ^{238}U ve speciálních reaktorech, kde postupným zachytem neutronů a následnými přeměnami β^- lze získávat významná množství transuranů [1]. Limitujícím izotopem tohoto procesu je ^{257}Fm , jelikož jeho produktem při následném zachytu neutronu je ^{258}Fm , které rychle podléhá spontánnímu štěpení. Jedním ze způsobů, jak tento limitující krok obejít, je příprava účinkem mohutného toku neutronů na ^{238}U při termojaderných explozích. Při tomto procesu u produktů jako ^{258}Fm dojde k zachytu neutronu dříve, než se objeví spontánní štěpení [6]. Jiná vhodná metoda je ostřelování terče urychlenými mnohonásobně nabitými ionty těžkých prvků, např. ^{11}B , ^{12}C , ^{16}O , ^{48}Ca ^{56}Fe atd. Touto metodou se připravují zejména

nejtěžší aktinoidy a transaktinoidy [1]. Dalším způsobem přípravy transuranů je reakce částic α nebo deutronů s terčem, jehož protonové číslo je o jednu nebo dvě jednotky nižší, než připravovaný prvek. [1], [3].

Transuranové prvky Np, Pu a Am se v průběhu posledních sedmdesátilet široce rozšířily v životním prostředí důsledkem lidské činnosti [7]. Jejich hlavním zdrojem v přírodě je jaderný průmysl – výroba jaderné energie, skladování a přepracování vyhořelého jaderného paliva, jaderný odpad a testování jaderných zbraní [6], [8].

^{237}Np ($t_{1/2} = 2,14 \cdot 10^6$ r) je jediný α zářič neptunia, jehož přítomnost v životním prostředí je velmi rozšířená a dobře studována. Tento izotop je přítomen v stratosférickém spadu a je produkován v jaderných reaktorech. Výskyt plutonia v přírodě sestává hlavně z pěti izotopů: ^{238}Pu ($T_{1/2} = 87,74$ r), ^{239}Pu ($T_{1/2} = 24110$ r), ^{240}Pu ($T_{1/2} = 6563$ r), ^{241}Pu ($T_{1/2} = 14,4$ r) a ^{242}Pu ($T_{1/2} = 3,73 \cdot 10^5$ r), všechny tyto izotopy, kromě ^{241}Pu , jsou α zářiče. ^{241}Pu je β zářič produkující ^{241}Am . ^{241}Am ($T_{1/2} = 432,2$ r), také α zářič, je součástí stratosférického spadu a emisí z reaktorů a přepracování jaderného paliva. Nejvíce se však do životního prostředí dostává jako produkt rozpadu ^{241}Pu usazeného v sedimentech [7].

Zkoumání chování transuranů v životním prostředí je nutné k posouzení jejich radiologických a ekologických účinků [9]. Izotopy americia a plutonia patří mezi nejvíce zastoupené dlouhodobé aktinoidy uvolněné do životního prostředí z testování jaderných zbraní a náhodných nebo povolených úniků z jaderné činnosti. Na většině lokalit se Am a Pu vyskytují v převažujícím množství v půdách a sedimentech [10]–[13].

Velkou roli pro určení chování transuranů v životním prostředí hraje jejich mechanismus migrace v sedimentech a pozemních vodách, jelikož definuje dlouhodobou dynamiku radioaktivní kontaminace. Migrační procesy závisí na výchozích fyzikálních a chemických vlastnostech radioaktivního spadu, vlhkosti a kyselosti půdy a efektech způsobených vegetací a půdní faunou. Čím jemnější jsou uvolněné radioaktivní částice, tím dostupnějšími jsou radionuklidy pro rostliny, zvířata a lidi. Studium distribuce transuranů v různých půdách jsou vhodné pro předpověď chování a důsledků radioaktivního spadu v kontaminovaných oblastech [13]. Stanovení Am a Pu v matricích z životního prostředí pomocí radiometrických technik je problematické kvůli nízké koncentraci stanovovaného nuklidu a interferencím z matrice. Pro měření stopových množství aktinoidů je tedy nezbytné čištění vzorků a citlivé analytické techniky [9].

2.3 Chemické a fyzikální vlastnosti americia

Transurany neptunium, plutonium a americiium vystupují jako prvky polyvalentní a podobně jako uran mohou být troj-, čtyř-, pěti- a šestimocné; u neptunia a plutonia byla navíc prokázána existence sedmimocenství. S rostoucím atomovým číslem klesá u těchto prvků stabilita vyšších mocenství, a naopak roste stálost mocenství nižších [1]. Curium se již chová jako typický aktinoid a ve vodných roztocích vystupuje jako prvek trojmocný [4].

Nejstabilnější oxidační stav americia je +III. Růžový Am^{3+} ion se tak stává nejdůležitější specii ve vodných roztocích, jelikož Am^{IV} je v nepřítomnosti komplexačních činidel nestabilní. Pětimocenství u AmO_2^+ iontu lze dosáhnout oxidací v alkalických roztocích (např. pomocí O_3 nebo peroxodisíranu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), ovšem to následně vede k jeho disproportionaci [6]. Stejně tak do šestimocenství lze americiium převést jen nejsilnějšími oxidačními činidly, např. peroxodisíranem za katalytického působení iontů Ag^+ . Vzniklý roztok je žlutý, není stálý a snadno podléhá redukcii účinkem vlastního α -záření [1].

Nejvýznamnějšími izotopy americia jsou ^{241}Am ($T_{1/2} = 433$ r), což je zároveň dceřiný produkt přeměny ^{241}Pu , a ^{243}Am ($T_{1/2} = 7380$ r) [14]. Oba tyto izotopy jsou 100% alfa zářiče s malým zastoupením spontánního štěpení ($\sim 10^{-9}$ %), emitují také několik měkkých linek gama. Radiometrické charakteristiky obou izotopů jsou uvedeny v **Tab. 1**.

Tab. 1: Přehled jaderných vlastností ^{241}Am a ^{243}Am [14].

Hmotnostní číslo	$T_{1/2}$	Způsob přeměny	Energie záření
241	432,7 r	α	α 5,486 MeV (84 %)
	$1,15 \cdot 10^{14}$ r	SF	α 5,443 MeV (13,1 %)
			γ 59 keV (35,7 %)
243	$7,38 \cdot 10^3$ r	α	α 5,277 MeV (88 %)
	$2,0 \cdot 10^{14}$ r	SF	α 5,234 MeV (10,6 %)
			γ 75 keV (68 %)

Nejrozšířenější použití má ^{241}Am v detektorech kouře a v neutronových zdrojích, kde poskytuje alfa částice pro (α, n) reakci na beryliu. Jelikož je zdrojem téměř monoenergetického alfa (5,44 a 5,49 MeV) a měkkého záření gama, tento izotop americia se také široce využívá pro radiografické měření tloušťky a hustoty. Je také vhodný pro produkci ^{242}Cm (až 0,65 g ^{242}Cm na gram ^{241}Am) aktivací tepelnými neutrony [14].

3 Separční metody zaměřené na Am

Přesné a spolehlivé separační a detekční metody jsou pro stanovení transuranů v biologických vzorcích a vzorcích životního prostředí velmi důležité. Důvodem je jejich často pouze stopová koncentrace, která vyžaduje zakoncentrování z větších objemů a izolaci od velkého množství neaktivních složek a potenciálních interferencí. Pro transurany tak byla vyvinuta řada účinných separačních a předkoncentračních metod, mezi něž patří hlavně srážení a spolusrážení, iontová výměna, kapalinová extrakce, extrakční chromatografie a jejich různé kombinace [15].

3.1 Předúprava vzorků

Samotnému separačnímu procesu předchází předúprava vzorku – sada postupů, které upraví vzorek do podoby vhodné k separaci jednotlivých prvků. Základním požadavkem úpravy vzorků je jejich převedení do roztoku, v němž již například není přítomný žádný interferující organický či anorganický materiál a kde je zároveň obsažen analyt bez významných ztrát. Pevné materiály jako půdy a sedimenty je třeba nejprve vysušit, zhomogenizovat, prosít a vyžítat při středně vysokých teplotách (500-600 °C) [16]. Poté následuje úprava a rozklad nejčastěji mokrou cestou, kdy směsí oxidačních činidel a minerálních kyselin – dusičné, chlorovodíkové a fluorovodíkové – dochází k úplnému rozpuštění materiálu. Obdobně je možné pevné minerální vzorky převádět žiháním s tavidly (suchou cestou), kdy je vzniklá tavenina po vychladnutí rozpuštěna ve vhodném roztoku [16], [17].

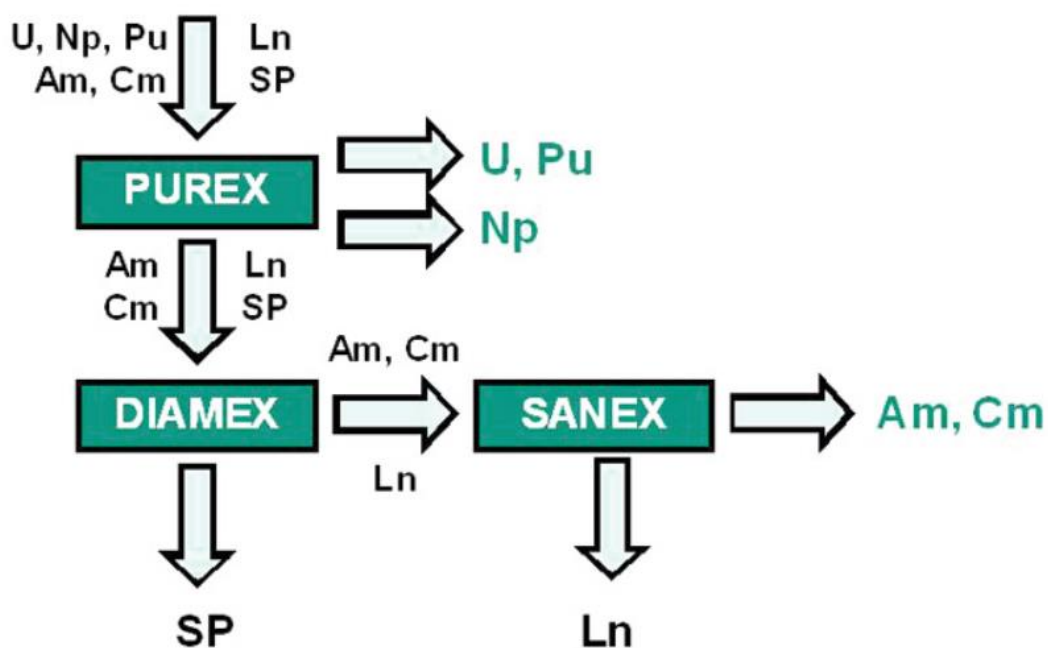
3.2 Srážení a spolusrážení

Americium je z vodných vzorků a roztoků připravených rozkladem pevného materiálu obvykle zakoncentrováváno metodou spolusrážení s nerozpustnou sloučeninou. Chování americia při spolusrážení závisí na jeho oxidačním stavu. Am v trojmocném stavu se dobře spolusráží s řadou hydroxidů, včetně lanthanoidových, železnatých a železitých, s fluoridy lanthanoidů, stejně tak se spolusráží se šťavelany alkalických zemin, fosforečnany a sírany. Sraženiny utvořené v kyselém prostředí se obecně lépe separují od matrice než sraženiny utvořené v neutrálních nebo bazických roztocích [16]. Fluorid vápenatý a zejména málo rozpustné fluoridy lanthanoidů tvoří s americiem v prostředí 4 – 5M HF sraženiny. Americium se bez ztrát spolusráží s malým množstvím fluoridů La, Ce, Nd atd. [18], [19].

3.3 Kapalinová extrakce

Čtyř a šestivalentní aktinoidy, konkrétně U, Np a Pu, jsou snadno extrahovány jako iontové nebo neutrální komplexy pomocí široké škály organických extrahentů, jež tvoří základní princip extrakčních technologií, např. REDOX, TRIGLY, BUTEX a PUREX procesy využívající methyl-i-butyl keton, triglykoldichlorid, dibutylkarbitol a tri-butylfosfát. Tyto organické sloučeniny – zvláště za podmínek v uvedených procesech – extrahují trojmocné aktinoidy včetně Am jen málo nebo vůbec [16].

Aktinoidy v trojmocném stavu jsou dobře extrahovány například v DIAMEX-SANEX procesu, který následuje procesu PUREX (Obr. 1) využívaného při zpracování jaderného paliva. Nejběžnější používaná extrakční činidla pro tento proces je DMDOHEMA a DMDBTDMA, kterými lze při procesu SANEX separovat frakci Am/Cm [20].



Obr. 1: Schéma separačního procesu PUREX, DIAMEX a SANEX [21].

3.4 Využití měničů iontů

Iontová chromatografie je metoda, která za účelem separace iontů či iontových sloučenin v roztoku využívá jejich rozdílnou interakci s měniči iontů [22]. Měníče iontů jsou vysokomolekulární organické polymery, např. styrenové a divinylbenzenové kopolymery obsahující různé funkční skupiny, které jsou kovalentně vázány k polymerové síti.

Měníče kationtů – katexy

Nejčastěji jsou využívány silně kyselé měniče (katexy) obsahující $-\text{SO}_3\text{H}^-$ skupiny a slabě kyselé měniče kationtů se skupinami $-\text{COOH}$. Nevýhodou při využití měničů iontů pro separaci americia je jejich nedostatečná selektivita, hodí se proto zejména pro předkoncentraci iontů z velkých objemů.

Chování americia na měničích kationtů bylo studováno v různých roztocích a kyselinách – HClO_4 , HBr , HCl , HNO_3 atd. Am v trojmocném stavu se dobře sorbuje (vysoké D) při nízké kyselosti a snadno se vymývá koncentrovanými kyselinami [16]. Katexy jsou využívány pro předkoncentraci aktinoidů z velkých objemů naředěných kyselých roztoků, např. z pozemních vod a kapalných radioaktivních odpadů [23].

Jedna z nejstarších metod separace Am od lanthanoidů je založena na kationtové výměnné chromatografii za použití komplexujících elučnicích činidel, často hydroxy-karboxylových kyselin, například α -hydroxy-isomáselná kyselina (α -HIBA), která byla prokázána jako jedna z nejúčinnější elučnicích činidel pro selektivní separaci Am [16].

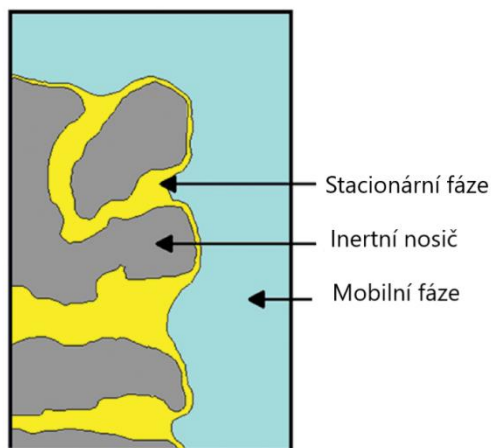
Měníče aniontů – anexy

Funkčními skupinami měničů aniontů (anexy) jsou různé aminy – materiály se substituovanými kvartérními aminy patří mezi silně bazické měniče aniontů. Čtyř- a pětivalentní aktinoidy jsou obvykle silně sorbovány z koncentrované kyseliny dusičné či chlorovodíkové. Na rozdíl od nich trojmocné aktinoidy mají mnohem nižší afinitu k tvorbě komplexů. Trojmocné Am netvoří silné komplexy s dusičnými nebo chloridovými ionty, Separace Am od lanthanoidů je tak obecně na měničích aniontů méně účinná [16].

3.5 Extrakční chromatografie

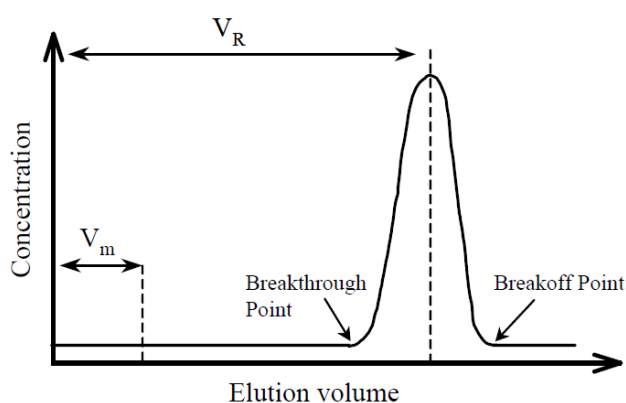
Nejčastěji používanou technikou vhodnou pro separaci transuranů je extrakční chromatografie (EC). Základem extrakce na pevné fázi je depozice extrakčního činidla na povrch inertního pevnolátkového materiálu a to ve formě roztoku ve vhodném organickém rozpouštědle nebo přímo činidla v pevné fázi [24]. Na **Obr. 2** je zjednodušené zobrazení řezu rozhraní kapaliny a částice extrakčně chromatografického materiálu, jež se skládá ze tří hlavních složek: stacionární fáze, inertní nosič a mobilní fáze. Stacionární fáze může být tvořena činidlem rozpuštěným s vodou nemísitelným rozpouštědlem nebo přímo čistým pevným či kapalným činidlem. Mobilní fáze je obvykle roztok kyseliny, např. HNO_3 nebo HCl [25]. Inertní nosič může být silika gel, nebo polymerní materiál, jako např. kopolymer polystyrenu

a divinylbenzenu, polyakrylonitril nebo polymethylmethakrylát o velikosti částic 50 – 150 μm . Tyto makroporézní polymerové materiály mající pevnou 3D strukturu jsou nejvhodnější pro impregnaci velkým množstvím extrakčních činidel, jelikož mají vysoký měrný povrch (150 – 900 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), vysokou mechanickou odolnost a při impregnování jen nepatrně mění objem [26].



Obr. 2: Řez rozhraní kapaliny a částice extrakčně chromatografického materiálu [25].

Extrakční chromatografie probíhá na skleněné nebo plastové kolonce naplněné extrakčně chromatografickým materiálem s vhodným činidlem a o vhodném zrnění částic tohoto materiálu. Radionuklidy jsou z kolonky eluovány použitím vhodné mobilní fáze, obvykle kyseliny. Na **Obr. 3** je znázorněna modelová eluční křivka, tj. závislost koncentrace eluovaného radionuklidu na elučním objemu [26].



Obr. 3: Eluční křivka EC kolonky [26].

EC systém je charakterizován veličinou hmotnostního rozdělovacího koeficientu D_g [$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$] a retenčním faktorem k' . D_g [$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$] je pro radiochemické účely charakterizován vztahem 1,

kde A_0 [Bq] je aktivita ve známém objemu V [mL] roztoku před extrakcí, A [Bq] je aktivita stejného roztoku po extrakci a m [g] je hmotnost pevného extrahentu [25], [26]. Vztah mezi D_g a k' je uveden ve vzorci 2, kde V_m [mL] je volný objem kolonky.

$$D_g = \frac{A_0 - A}{A} \cdot \frac{V}{m} \quad 1$$

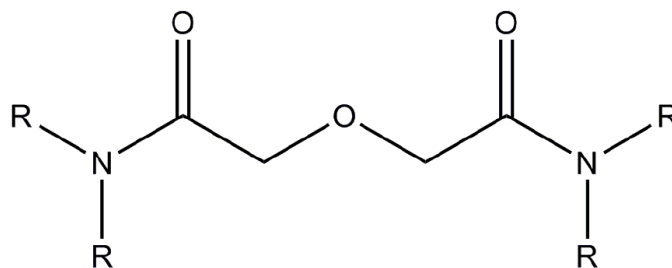
$$k' = D_g \cdot \frac{m}{V_m} \quad 2$$

EC má v porovnání s kapalinovou extrakcí a iontovou výměnou značné výhody. Hlavní výhodou je to, že extrakční proces probíhá na tenké povrchové vrstvě, čímž je na rozdíl od iontové výměny umožněn dobrý kontakt reagentů a rychlá kinetika výměny. Separací chromatografickou technikou je také dosaženo efektivnější separace než u většiny technik kapalinové extrakce. Používá se méně reagentů a chemikálií, je produkováno méně odpadu, a tak celý proces je ekonomičtější. Pokud nelze požadované nuklidy odseparovat použitím jednoho materiálu kvůli nedostatečné selektivitě, je možné použít tandemové uspořádání více kolonek, ve kterém eluent jedné kolonky slouží jako vstupní roztok pro následující kolonku [16].

Již od 60. let byly prováděny pokusy o nahrazení extrakce rozpouštědlem metodou extrakční chromatografie [27]. V 90. letech Horwitz a jeho kolegové vyvinuli v Argonne National Laboratory, USA, novou řadu EC materiálů pro separaci aktinoidů, jež se později staly komerčně dostupnými ve firmě EiChrom Co. Pro separaci americia jsou využívány např. materiály TEVA, TRU a DGA Resin. Pro účely této práce budou v následující kapitole popsány DGA Resin a TODGA-PAN [16].

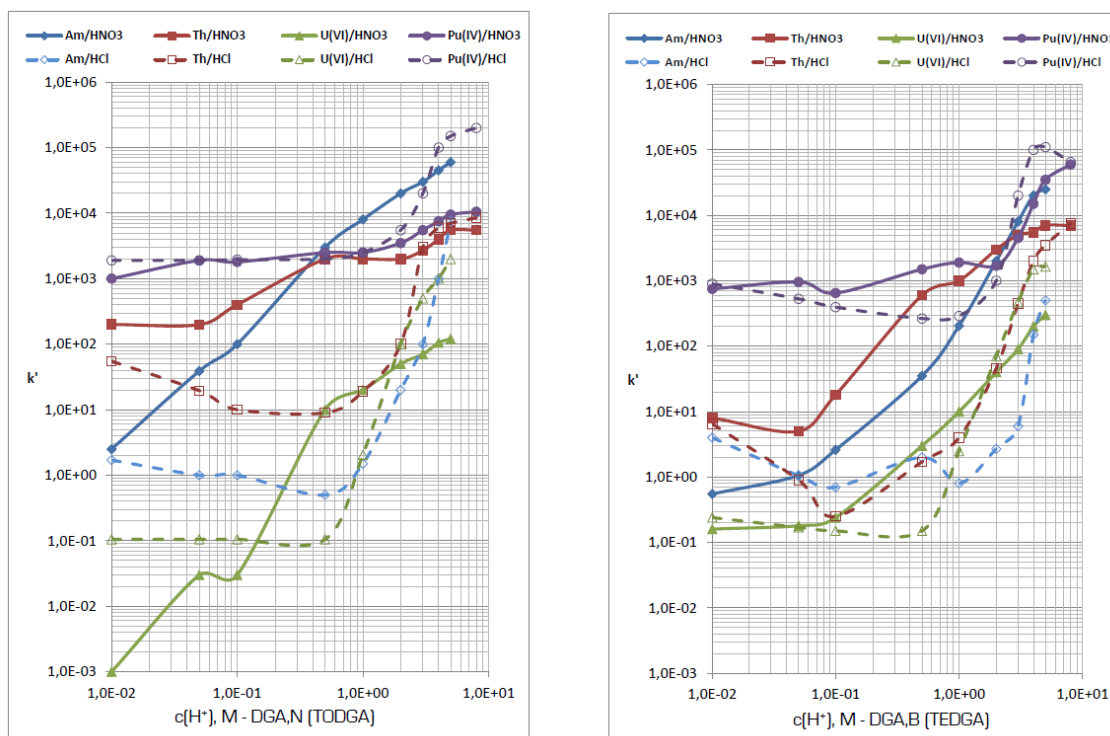
3.5.1 DGA Resin

DGA Resin Normal, použitý v experimentech této práce, je tvořen inertním nosičem Amberchrom CG-71, který je impregnován činidlem N,N,N',N'-tetra-n-oktyldiglykolamid (TODGA), jež je známé svými výbornými extrakčními vlastnostmi pro trojmocné aktinoidy a lanthanoidy [28]. Existuje také DGA Resin Branched jehož hlavní složkou je N,N,N',N'-tetrakis-2-ethylhexyldiglykolamid (**Obr. 4**).



Obr. 4: DGA Resin, R = oktyl (DGA Normal) nebo ethylhexyl (DGA Branched) [25].

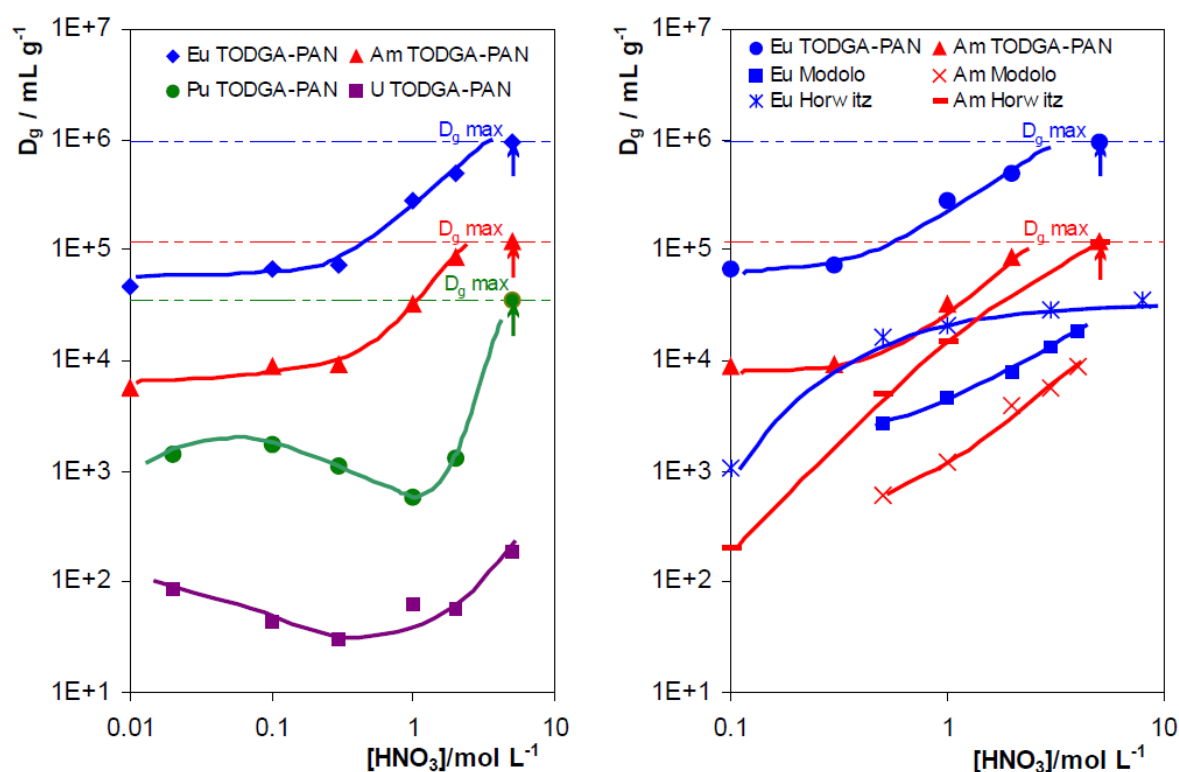
Na **Obr. 5** lze vidět srovnání hodnot k' pro Am(III) a další aktinoidy pro oba DGA materiály v závislosti na koncentraci HNO_3 a HCl . DGA zadržují Am(III) velmi silně (vysoké k') v kyselinách o vysoké koncentraci a zároveň lze americium snadno eluovat zředěnými roztoky kyselin – Am(III) je silně zadržováno na DGA buď v 5M HNO_3 , nebo HCl , a eluováno může být pomocí 0,01M HNO_3 nebo 0,5M HCl . Tyto vlastnosti v kombinaci s malou citlivostí DGA vůči interferujícím prvkům jako Al(III), Fe(III) nebo Ti(IV) z ní činí zajímavý nástroj pro stanovení americia ve vzorcích životního prostředí [25], [29]. DGA Resin může být použit pro separaci a čištění Am bez ztrát, a to ze vzorků pocházejících jak z vodných, tak půdních matric [16].



Obr. 5: Srovnání hodnot k' pro různé aktinoidy na DGA Resinech [25].

3.5.2 TODGA-PAN

Materiál TODGA-PAN, také použitý v experimentech této práce, se podobá DGA Resinu a byl vyvinut na Katedře jaderné chemie, ČVUT v Praze, FJFI. Jedná se o činidlo TODGA inkorporované v polyakrylonitrilové (PAN) matici [30]. Na **Obr. 6** je shrnuta závislost hmotnostních rozdělovacích koeficientů D_g pro Eu, Pu, Am a U na koncentraci kyseliny dusičné pro TODGA-PAN materiál, která je zároveň srovnána s daty o podobných systémech publikovanými v Modolo et al. [31] a Horwitz et al. [28]. Závislosti ukazují, že chování materiálů je velmi podobné, k určitým odlišnostem dochází v oblasti nízkých koncentrací HNO_3 , pravděpodobně v důsledku interakce s materiálem matrice (PAN).



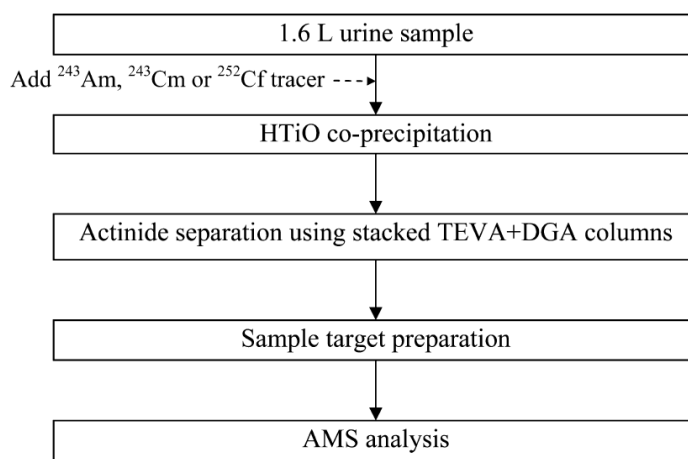
Obr. 6: Závislost hmotnostních rozdělovacích koeficientů D_g pro Eu, Pu, Am a U při sorpci na TODGA-PAN na koncentraci HNO_3 a jejich srovnání se systémy TODGA (TODGA-PAN (Šuláková) [32] – 33 % m/m , $V/m = 250 \text{ mL/g}$; TODGA-AmberchromCG-71C (Modolo) [31] – 13 % m/m , $V/m = 20 \text{ mL/g}$; TODGA-AmberchromCG-71 (Horwitz) [28] – 40 % m/m , proměnné V/m).

3.5.3 Kombinovaný postup separace

Radiochemické postupy stanovení Am se vzhledem k nedostatečně vysoké selektivitě separační procedury skládají většinou z několika separačních kroků. Kvůli požadavkům

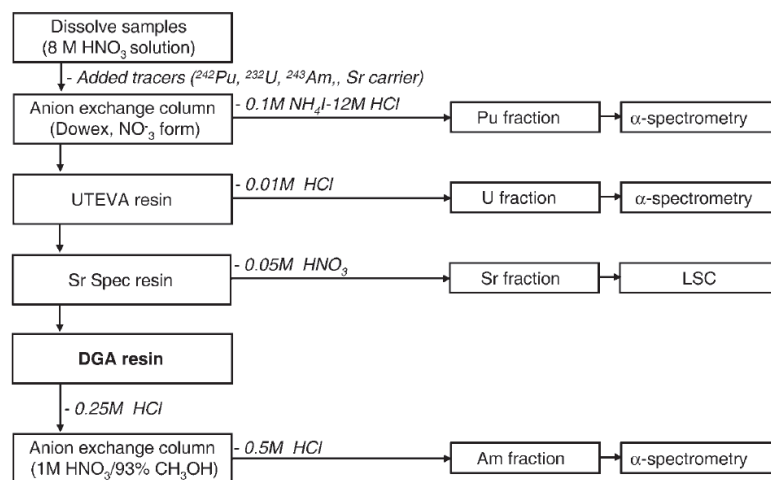
stanovení dvou a více důležitých antropogenních nuklidů v jednom vzorku se také vyvíjejí sekvenční separační metody. Při kombinovaných postupech se aktinoidy koncentrují a odstraňují spolusrážením a/nebo aniontovou výměnou, po kterých následuje separace Am z matrice a od ostatních nuklidů, nejčastěji extrakční chromatografií [16].

Na **Obr. 7** je uvedeno schéma separačního postupu pro stanovení atto- a femtogramových množství izotopů americia a curia ve velkoobjemových vzorcích moči pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) [33]. Vzorek moči o objemu 1,6 L byl převeden do menšího objemu metodou srážení – aktinoidy byly spolusráženy se vzniklou sraženinou HTiO. Sraženina byla rozpuštěna v koncentrované HNO₃, roztok byl po vhodné úpravě opět stejným způsobem vysrážen a rozpuštěn. Takto připravený roztok byl vpraven na kolonku s pevným extrahentem TEVA Resin od firmy Eichrom (separace Pu a Np), jež byla umístěna nad kolonkou s DGA Resinem (separace Am a Cm). Am, Cm a Cf byly z DGA kolonky eluovány roztokem 0,05M HCl a následně připraveny pro AMS měření metodou spolusrážení s hydroxidem titaničitým a železitým.



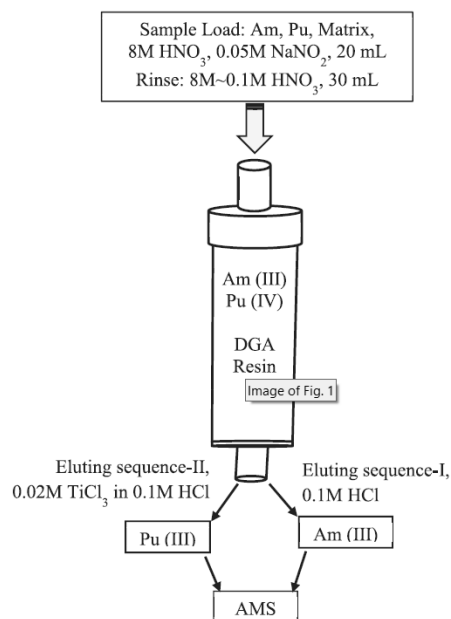
Obr. 7: Schéma procesu analýzy moči pro stanovení Am/Cm [33].

Na **Obr. 8** je uvedeno schéma kvantitativní separační metody pro stanovení izotopů Pu, U, Sr a Am/Cm ve vzorcích životního prostředí pomocí aniontové výměny a extrakčních materiálů UTEVA, Sr a DGA [34]. Radionuklidy byly ze vzorků vylouženy 8M HNO₃ a postupně sorbovány na kolonku s měniči aniontů (Dowex v NO₃⁻ cyklu), kolonku s materiálem UTEVA propojenou s Sr Spec a DGA kolonkou. Izotopy Pu byly odseparovány od ostatních nuklidů na měniči aniontů, izotopy U byly odseparovány na UTEVA kolonce, ⁹⁰Sr bylo odseparováno na Sr Spec kolonce a nakonec na DGA kolonce a kolonce s měniči aniontů (1M HNO₃/93% CH₃OH) byla vyčištěna frakce Am/Cm.



Obr. 8: Schéma separačního procesu pro stanovení izotopů Pu, U, Sr a Am/Cm ve vzorcích životního prostředí [34].

Na **Obr. 9** je znázorněno schéma separace Pu a Am metodou EC na materiálu DGA Resin Normal [9]. Měření izotopů Am a Pu byly provedeny pomocí urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) a spektrometrie záření alfa. Za účelem zvýšení sorpce Pu byl jeho oxidační stav +IV stabilizován použitím 8M HNO₃ s 0,05M NaNO₂ ještě před převedením na DGA. Am bylo na DGA sorbováno také z koncentrované HNO₃ a eluováno 0,1M HCl, zatímco Pu zůstávalo sorbované. Poté redukcí Pu(IV) na Pu(III) 0,02M TiCl₃ proběhla jeho úplná desorpce z DGA. Pro analýzu pomocí AMS a alfa spektrometrie byly připraveny vzorky odseparovaných izotopů v podobě sraženin za použití NdF₃.



Obr. 9: Separace Pu a Am metodou EC za použití DGA materiálu [9].

4 Stanovení americia

Pro stanovení americia (obvykle izotopu ^{241}Am) ve vzorcích životního prostředí byla vyvinuta velká řada analytických metod. Tyto metody využívají různé techniky měření, např. spektrometrie záření alfa a gama, kapalinovou scintilační spektrometrii a metody hmotnostní spektrometrie [16]. Přehled detekčních limitů vybraných metod pro stanovení americia je uveden v **Tab. 2**.

Tab. 2: Detekční limity vybraných metod pro stanovení ^{241}Am [8], [35].

Metoda	Detekční limit
α spektrometrie	0,1 mBq.g ⁻¹
γ spektrometrie	0,1 – 1 Bq.kg ⁻¹
ICP-MS	10 ⁻⁸ – 10 ⁻¹⁵ g
TIMS	0,001 – 0,005 g ⁻¹
AMS	10 ⁻¹² – 10 ⁻¹⁶

4.1 Spektrometrie záření gama

Spektrometrie záření gama je jednoduchá metoda pro stanovení ^{241}Am pomocí linky gama o energii 59,5409 keV. Stanovení aktivit v řádu Bq.g⁻¹ lze provádět pomocí spektrometrie záření gama s vysokým rozlišením s HPGe detektory, které dovolují měřit s relativně vysokou účinností. Ovšem pro gama linky s nízkou energií je nezbytné provádět korekci na samoabsorpci ve vzorku a dalších výpočetní korekce geometrie měření za účelem získání přesných výsledků. Pro stanovení velmi nízkých aktivit ^{241}Am není citlivost spektrometrie záření gama dostatečná [16], [35].

4.2 Spektrometrie záření alfa

Spektrometrie záření alfa je jednou z nejcitlivějších metod pro stanovení ^{241}Am . Tuto metodu lze provozovat za použití ionizačních komor, pevných i kapalných scintilačních detektorů, magnetických spektrometrů a polovodičových detektorů [16]. Nejčastěji se používají iontově implantované křemíkové polovodičové detektory (PIPS). Kvůli jejich relativně dobré účinnosti měření a vynikajícímu energetickému rozlišení lze při nízké úrovni pozadí dosáhnout velmi nízkých detekčních limitů [36].

Účinnost měření tímto detektorem se liší podle velikosti zdroje a detektoru a stejně tak podle vzdálenosti mezi zdrojem a detektorem, obvykle je to mezi 10 a 45 %. Energetické rozlišení

se běžně pohybuje od 15 do 55 keV navíc v závislosti na tloušťce vzorku. Čím menší je vzdálenost vzorku od detektoru, tím lepší je energetické rozlišení. Kvůli velké samoabsorpci alfa částic (náboj 2+ a relativně malá rychlost) dochází k významným energetickým ztrátám i ve velmi tenkých vrstvách vzorku. Proto alfa spektrometrie vyžaduje kompletní separaci analytu od ostatních složek vzorku, aby mohl být vzorek připraven v tenké (ideálně monoatomární) vrstvě [35]. Vzorky s tenkou vrstvou pro alfa spektrometrii se rutinně připravují metodou elektrodepozice na nerezové disky nebo mikro-spolusrážením s fluoridy vzácných zemin, nejčastěji s NdF_3 [16], [35].

Hlavními výhodami spektrometrie záření alfa je relativně nízká cena vybavení, vysoká citlivost vzhledem k pozadí a vysoká selektivita pro alfa částice oproti jiným typům záření. Lze dosáhnout detekčního limitu menšího než 1 mBq/vzorek, pokud se doba měření pohybuje v řádu dní, alfa komory jsou udržovány bez kontaminace a je zajištěna blízká geometrie vzorek-detektor [16].

4.3 LSC

Kapalinová scintilační spektrometrie (Liquid Scintillation Counting, LSC) je radiochemická technika používaná pro měření alfa a beta záření v roztocích. Lze ji považovat za alternativu pracné konvenční chemické přípravy potřebné v alfa spektrometrii [37]. I přes relativně nízké rozlišení, LSC disponuje značnými výhodami pro měření alfa záření, mezi něž patří žádná nebo minimální samoabsorpce, vysoká účinnost měření, homogenní distribuce vzorku ve scintilačním koktejlu, relativně jednoduchý postup přípravy vzorku a snadná standardizace pomocí interního nebo externího standardu. Tato technika může sloužit jako nenákladná technika pro radiometrické stanovení ^{241}Am . LSC metoda se běžně používá pro měření beta zářičů, pro něž se detekční limit pohybuje v řádu jednotek mBq [35].

4.4 Hmotnostně spektrometrické metody

Hmotnostně spektrometrické metody se v široké míře používají pro stanovení koncentrace prvku ve stopových a ultrastopových množstvích měření počtu atomů izotopů prvku [35]. ICP-MS, TIMS a AMS jsou techniky hmotnostní spektrometrie dosahující vysoké citlivosti, selektivity a přesnosti měření a jsou vhodné pro stanovení zastoupení izotopů americia v různých maticích.

ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) je populární technika pro stanovení koncentrací a izotopových poměrů americia a ostatních aktinoidů [8]. Metoda ICP-MS je založena na principu rozkladu chemické sloučeniny obsažené v roztoku na atomární jednonásobně kladně nabitě ionty v indukčně vázaném argonovém plazmatu o teplotě 6000 - 8000 K; vysoká teplota plazmatu zajišťuje více než 90% ionizaci pro většinu prvků a přibližně 1% zastoupení vícenásobně nabitých iontů. Kladně nabitě ionty jsou za atmosférického tlaku vedeny z plazmatu do evakuovaného prostoru hmotnostního spektrometru, poté jsou selektovány a následně měřeny [38]. Vzorke jsou připravovány jako roztoky v minerálních kyselinách a metoda využívá několik druhů ionizace pro potlačení interferujících iontů. Dodatečné zapojení elektrostatických a magnetických komponent dovoluje významně snížit detekční limity. ICP-MS se často používá pro stanovení americia v biologických vzorcích a vzorcích životního prostředí, které obsahují Am ve femtogramových až pikogramových množstvích [35].

TIMS

Hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (Thermal Ionization Mass Spectrometry, TIMS) se používá ke stanovování izotopového složení a koncentrace různých prvků, včetně aktinoidů, pro různé aplikace v biologii, geologii, životním prostředí a jaderných vědách [8]. Do TIMS zařízení se nanáší vodný roztok o malém objemu (cca 1 μ l) obsahující terčový nuklid nebo prvek o hmotnosti v řádu nanogramů až mikrogramů na vyčištěný povrch kovového vlákna (většinou z vysoce čistého Re) a po nanesení se vysuší. Jedna z nejpoužívanějších technik TIMS pracuje se dvěma nahřátými vlákny – jedno pro odpařování vzorku, druhé pro ionizaci odpařených atomů, které jsou umístěny naproti sobě. Limitujícími faktory přesnosti stanovování izotopového poměru v TIMS jsou hmotnostní diskriminace v přístrojích TIMS (tj. iontový optický systém nebo iontový detektor) a hmotnostní frakcionační účinky (vznikající během vypařování vzorku, jelikož se měřený izotopový poměr mění v čase) [35]. TIMS se pravidelně používá ke stanovení izotopového složení a koncentrace americia ve vyhořelých materiálech jaderného paliva [8].

AMS

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je metoda, jež nabízí vysokou účinnost, vysoké rozlišení od interferencí, nízkou citlivost ke sloučeninám matrice a široký rozsah stanovení izotopických poměrů (až několik řádů) u těžkých radioaktivních izotopů [8]. Podrobnější popis AMS bude uveden v následující kapitole.

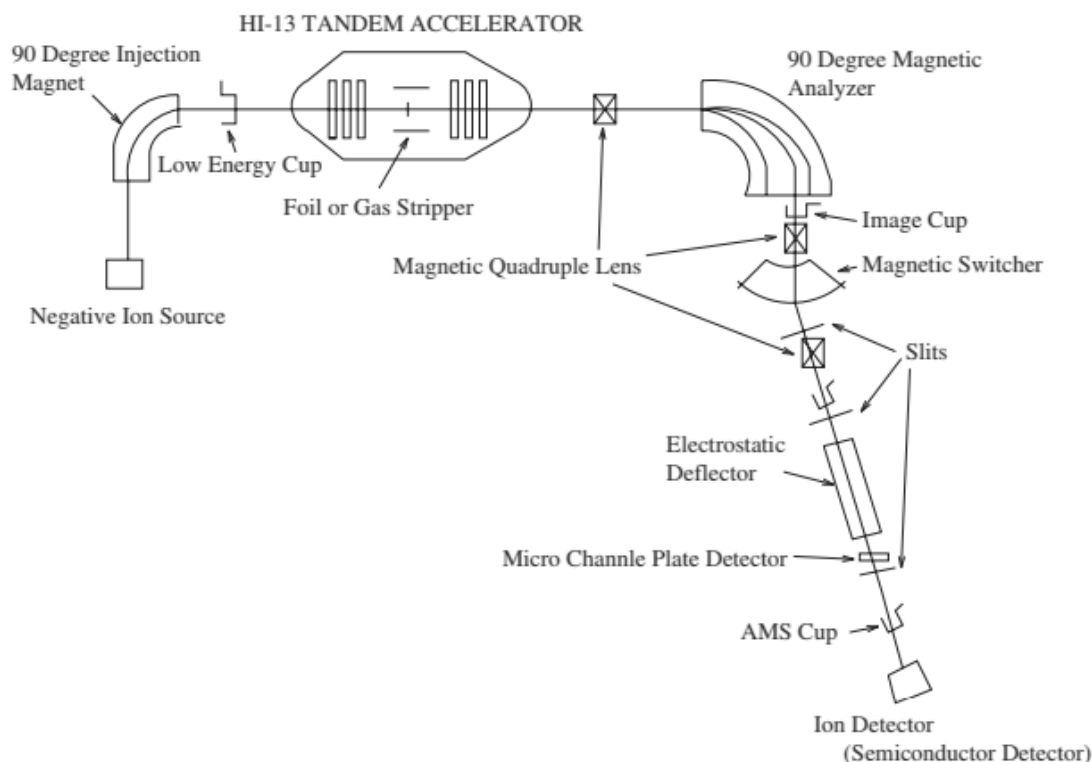
5 Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS)

AMS byla vyvinuta v 70. letech 20. století ve fyzikálních laboratořích studujících jaderné reakce a brzy se začala používat jako velmi citlivá hmotnostně spektrometrická technika pro měření izotopů. Jedná se o analytickou metodu, která se používá ke stanovení velmi nízkých zastoupení jak radioaktivních, tak i stabilních nuklidů. Pomocí AMS se obvykle měří poměr vzácného a stabilního nuklidu v rozmezí $10^{-6} - 10^{-16}$ s použitím hmotnostních spektrometrů zapojených v sérii s částicovým urychlovačem [39]. V poslední době narůstá zájem rozvíjet ultra-citlivé techniky jako AMS pro stanovení těžkých aktinoidů s dlouhým poločasem v oblasti biologických stanovení [8].

5.1 Princip a konstrukce

Během AMS měření je nejprve do terče iontového cesiového zdroje vložen vzorek, ze kterého je vytvořen svazek záporných iontů. Tloušťka svazku je redukována kvadrupólovými a unipotenciálními čočkami podél celé trajektorie. Svazek je analyzován elektrostatickým a magnetickým analyzátozem a vybrané záporné ionty jsou přivedeny první části tandemového urychlovače, kde jsou urychleny směrem k vysokonapěťovému terminálu. V malé komůrce u terminálu urychlovače jsou disociovány průletem skrz kovovou fólii či plynovou komoru a ztrácí elektrony (striping) [35].

Vzniklé kladné ionty jsou dále urychlovány v druhé části tandemového urychlovače a poté analyzovány magnetickým analyzátozem za účelem dalšího výběru požadovaných iontů. Vybrané ionty disponující přesně definovaným nábojem, energií a hmotností jsou poté identifikovány a počítány detektorem [38]. Ionty majoritních izotopů jsou detekovány Faradayovými detektory za magnetickým analyzátozem. Z poměrů signálů jednotlivých měřených izotopů je potom vypočten izotopický poměr měřeného izotopu. AMS je relativní metoda, spolu se vzorkem musí být měřen i standard se známým izotopickým poměrem stanovovaných izotopů a slepý vzorek [35]. Na **Obr. 10** je znázorněno schéma AMS systému.



Obr. 10: Schéma AMS systému, China Institute of Atomic energy (CIAE) [40].

5.2 Stanovení transuranů pomocí AMS

AMS se během posledních let vyvíjela jako jedna z nejvíce citlivých, selektivních a robustních technik pro stanovení aktinoidů. Zatímco analýzy izotopů U a Pu už se staly rutinními například na 0,5MV AMS systému „Tandy“ v laboratořích ETH v Curychu, narůstá poptávka po vysoce citlivých analýzách těžších aktinoidů jako Am, Cm a Cf [41].

Při prvních stanoveních aktinoidů pomocí AMS [42]–[44] byly použity terče ve formě oxidu železitého se spolusraženým aktinoidem, ze kterých byly v cesiovém iontovém zdroji extrahovány UO^- a PuO^- svazky. Oba aktinoidy byly během stripovacího procesu zbaveny elektronů, čímž přešly při použitím urychlovacím napětí na formu U^{5+} a Pu^{5+} , a tyto ionty byly následně vybrány magnetickým analyzátozem a elektrostatickým filtrem a detekovány v dE/dx plynovém detektoru. Aktinoidová měření byla následně provedena i na dalších zařízeních, také z oxidových terčů [45]–[47].

5.2.1 Stanovení americia

Pilotní studie stanovení ^{241}Am pomocí AMS byla provedena na kompaktním zařízení AMS (0,5 MV, Tandy) v laboratořích ETH v Curychu, pro určení citlivosti a detekčního limitu stanovení ^{241}Am v syntetických vzorcích, které obsahovaly 0-20 fg ^{241}Am [41]. Vzorky byly

smíchány s ^{243}Am stopovačem a byly spolumrazeny s hydroxidem titaničitým nebo hydroxidem železitým. Po vysrážení byly tyto hydroxidy převedeny do formy oxidů a smíchány s Nb. Odprašování takto připraveného terče v cesiovém iontovém zdroji byly generovány molekulární AmO^- ionty. Am^{3+} ionty byly získány strippingem vzniklých negativních molekul na tenké uhlíkové fólii v terminálu 0,5 MV tandemového urychlovače. Detekce byla provedena pomocí ionizační komory a její účinnost byla v rozmezí $1,5 \cdot 10^{-4}$ a $8 \cdot 10^{-5}$. Pro AMS měření ^{241}Am byl stanoven detekční limit 0,12 fg, což demonstruje vysokou úroveň citlivosti AMS zařízení, jež je vyžadována např. při stanoveních v biologických vzorcích [8], [41].

AMS měření bylo nedávno využito pro stanovení ultrastopových množství ^{241}Am ve vzorcích půd a sedimentů [9]. Byla použita jedнокroková extrakční chromatografie s materiálem DGA Resin Normal pro separaci Pu a ^{241}Am ze vzorků sedimentů. Pro monitorování výtěžku separace, který se blížil 100 %, byl použit ^{243}Am stopovač. Pu a ^{241}Am byly sorbovány na chromatografickou kolonku v roztoku 8M HNO_3 , a Am bylo eluováno 0,1M HCl. Poté bylo Am spolumrazeno s 1 mL 48% HF a 6 mg Nd. Po centrifugaci a vysušení byla mikrosraženina $\text{Nd}(\text{Am})\text{F}_3$ použita jako terčová matrice při AMS měření o terminálním napětí 0,85 MV. Pomocí AMS byly monitorovány Am^{3+} ionty a jako hlavní m/z interference byly přítomny Dy^{2+} ionty. Stanovené hodnoty ^{241}Am v jednotkách $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\sim 30\text{-}50 \text{ fg} \cdot \text{kg}^{-1}$) v IAEA referenčních vzorcích půdy a sedimentů se dostatečně shodovaly s očekávanými daty. Tato shoda prokázala schopnost metody extrakční chromatografie pomocí DGA s následným AMS měřením přesně stanovit ultrastopová množství ^{241}Am [8].

5.2.2 Účel stanovení

Analýza velmi nízkých hladin aktinoidů ve vzorcích moči může být vyžadována pro stanovení dávky z vnitřní expozice těmto radionuklidům v jaderných zařízeních nebo elektrárnách. Vysoce radiotoxické alfa aktinoidové zářiče, jako ^{241}Am , ^{244}Cm a $^{239,240}\text{Pu}$, mohou i díky svému koncentrování v kostech významně přispívat k vnitřní dávce z ozáření. Proto v případě vystavení těmto zářičům při nehodě je požadována analýza ultrastopových úrovní kontaminace [48], [49].

Alfa spektrometrie s vysokým rozlišením je preferovanou metodou pro měření alfa zářičů s poločasem kratším než 1000 let, ovšem pro dosažení minimální detekovatelné aktivity $< 0,1 \text{ mBq}$ je potřeba velmi dlouhá doba měření – někdy i několik týdnů. Navíc alfa spektrometrie není schopná rozlišit prolínající se alfa energie, např. $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$, $^{243}\text{Cm}/^{244}\text{Cm}$

a $^{245}\text{Cm}/^{246}\text{Cm}$. V takových případech pro zkrácení času analýzy vzorku a zvýšení analytické citlivosti je vývoj ultracitlivých hmotnostně spektrometrických metod zásadní [33], [50].

5.3 Fluoridové matrice

Zhao et al. [51] zaznamenal několik potenciálních výhod využití emise záporných molekulárních fluoridových iontů při odprašování vzorku v cesiovém iontovém zdroji AMS. Nejprve bylo zjištěno, že MF_n^- svazky jsou intenzivnější než MO_n^- , což by naznačovalo, že terčové matrice ve formě fluoridů mohou poskytovat oproti oxidovým matricím citlivější AMS měření a lepší detekční limit. Svazky Th v podobě vysoce fluoridované matrice tvořily při extrakci z Cs iontového zdroje převážně ThF_5^- molekulové ionty, U tvořilo UF_5^- a malou frakci UF_6^- a téměř všechny PuF_n^- ionty tvořily PuF_4^- a PuF_5^- .

Při pozdějších měřeních AmF_n^- molekulových iontů bylo nalezeno zastoupení AmF_4^- přibližně 70 % a zastoupení AmF_3^- 30 %. U těžších aktinoidů se očekává tvorba převážně MF_4^- molekulových iontů, protože se jejich chemie podobá chemii lanthanoidů. Např. pozorování tvorby UF_5^- u U poskytuje výraznou výhodu při ^{239}Pu měřeních, jelikož to přispívá k redukci potenciálních interferencí od ^{238}U [18].

Stanovení nuklidu s užitím fluoridové matrice přináší tedy značné výhody. V první řadě je to často větší výtěžek negativních iontů z cesiového iontového zdroje v případě, že existují vhodné fluoridové molekulární ionty. Větší výtěžky negativních iontů umožňují měřit některé nuklidy i na AMS s nízkým terminálovým napětím nebo zlepšit detekční limity potlačením izobarických interferencí [52]. Navíc fluor je monoizotopní prvek, zatímco kyslík má tři stabilní izotopy, svazek fluoridů má tedy nižší potenciál výskytu interferencí než svazek kyslíkových aniontů [18].

Metody přípravy

Na rozdíl od terčových materiálů na bázi oxidů, příprava čisté fluoridové matrice vyžaduje mnohdy náročnější proces a jejich postupy jsou stále ve vývoji [53]. Jako příklad lze uvést výzkum [54], jež se zabýval vývojem fluoridových matric pro stanovení ^{236}U pomocí AMS metody za využití Nd^{3+} a Ca^{2+} nosičů. Poznatky tohoto výzkumu byly dále prohlubovány v práci [55], kde byla navržena příprava fluoridových matric pro stanovení Pm a Sm metodou spolusrážení. Výchozími látkami pro přípravu fluoridové matrice byl oxid europitý (Eu bylo použito jako dostupnější lanthanoid s vlastnostmi podobnými Pm a Sm), rozpuštěný

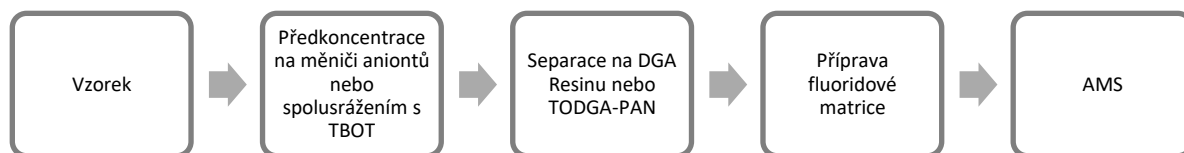
v 35% HCl, neizotopický nosič Nd^{3+} , Ca^{2+} nebo Pb^{2+} a 40% HF jako srážedlo obsahující fluor.

Jako konkrétní příklad přípravy fluoridové matrice pro ^{241}Am lze uvést postup spolusrážení aplikovaný v publikaci [18], kde k eluátu ^{241}Am v 0,1M HCl byl přidán 1 mL 48% HF a 6 mg Nd, aby došlo k vysrážení Am z roztoku pomocí NdF_3 . Po promytí a vysušení byla sraženina $\text{Nd}(\text{Am})\text{F}_3$ smíchána s PbF_2 v hmotnostním poměru 1:7. Terč obsahoval 35 mg této směsi.

PbF_2 se ke sraženině přidává kvůli významné vlastnosti jeho krystalů, které v rozmezí teplot 200-800 °C přechází z ortorombické fáze na kubickou. Během fázového přechodu dochází k masivnímu posunu aniontů z jejich mřížkových poloh, což vede ke zvýšení iontové vodivosti. PbF_2 terče se v Cs iontovém zdroji stávají téměř okamžitě elektricky vodivými, a tak dochází k vysoké mobilitě F^- iontů [51].

6 Návrh separačního postupu pro AMS stanovení americia

Na základě studia literatury a znalostí o chování a separaci americia byl navržen postup, jehož jednotlivé kroky jsou zobrazeny v následujícím schématu (**Obr. 11**) a detailněji popsány v dalších kapitolách.



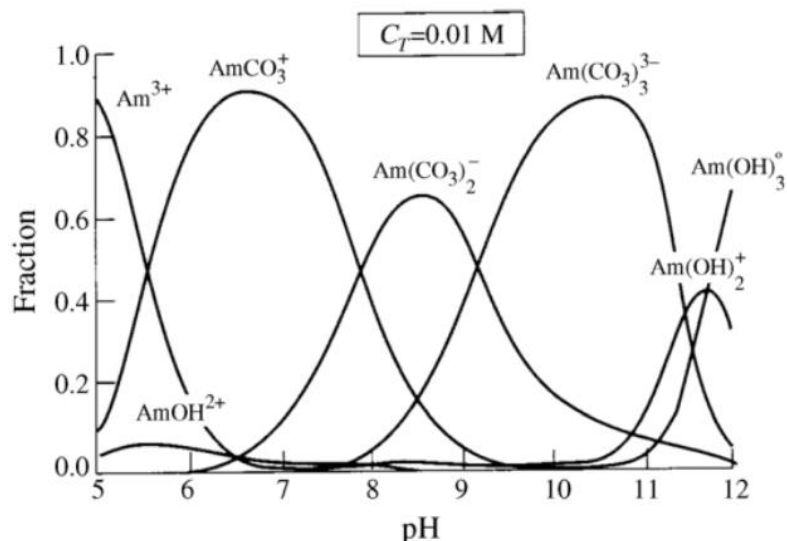
Obr. 11: Schéma navrženého postupu separace pro AMS stanovení ^{241}Am ve fluoridové matrici.

6.1 Předkoncentrace

Samotnému separačnímu postupu předchází krok předkoncentrace vzorku, kdy je potřeba zmenšit objem dále zpracovávaného vzorku za současného zachování analytické přítomnosti stanovovaného radionuklidu. Pro zakoncentrování americia a uranu z většího objemu do menšího tak, aby výsledný roztok bylo možné pro krok separace převést na kolonku s TODGA-PAN nebo DGA Resin Normal, byly navrženy dva způsoby předkoncentrace.

Zachycení Am a U na měniči aniontů v CO_3^{2-} cyklu

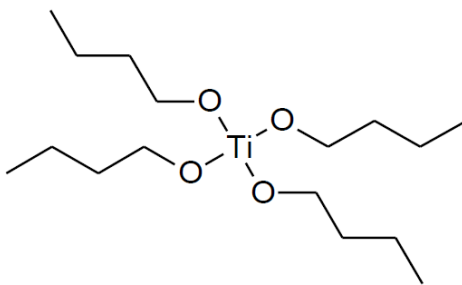
Návrh koncentrování americia pomocí měniče aniontů byl následující. Na základě teoretických předpokladů (**Obr. 12**) by v uhličitánovém prostředí při vyšším pH mělo americium společně s uranem zůstat v roztoku ve formě uhličitánových komplexů. Tedy při dodání Fe^{3+} iontů do vzorku a jeho alkalizaci směsí uhličitanu a hydroxidu amonného by vzniklá sraženina hydroxidů železa měla strhnout ostatní ionty, včetně případných interferentů, a při dostatečné koncentraci uhličitánů udržet uran a americium v roztoku. Po separaci sraženiny by byly Am a U selektivně zachyceny iontovou výměnou na měniči aniontů v CO_3^{2-} cyklu. Am a U by poté byly eluovány 2M HNO_3 nebo dusičnanem sodným a eluát rovnou převeden na separační kolonku s DGA Resinem nebo TODGA-PAN.



Obr. 12: Speciální diagram americia v roztoku uhličitánů [56].

Srážení ^{241}Am s TBOT

Návrh na koncentrování americia pomocí vytvoření sraženiny byl následující. Ke vzorku vody označené ^{241}Am se přidá malé množství sloučeniny TBOT (**Obr. 13**), která ve vzorku hydrolyzuje na hydratovaný TiO_2 , který strhne americium a ostatní aktinoidy z roztoku [57]. Sraženina se vylouží v 2M HNO_3 a roztok se převede na separační kolonku. Výhodou TiO_2 proti hydroxidům železa je jeho čistota a dále skutečnost, že TiO_2 se v použité 2M HNO_3 nerozpouští, a ionty Ti tak nebudou převáděny na separační kolonku [57], [58].

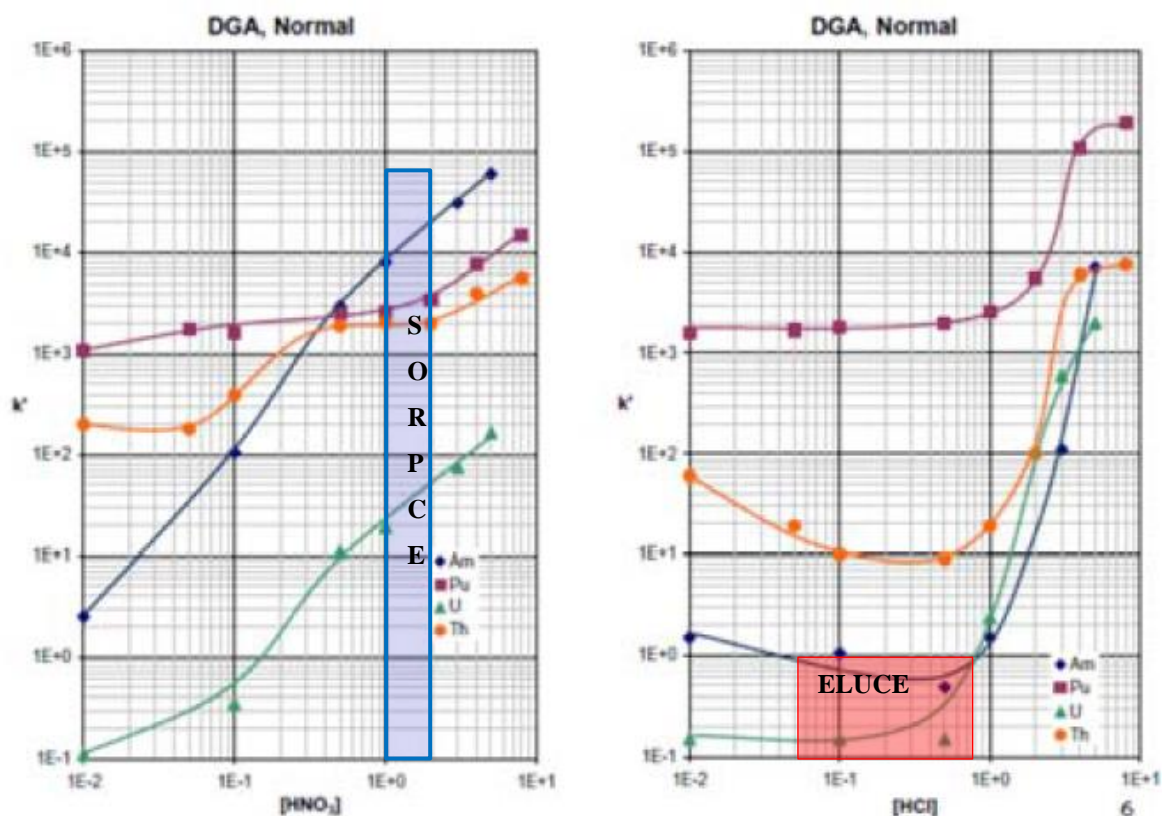


Obr. 13: Chemická struktura TBOT (Tetra-n-butylorthotitanát) [57].

6.2 Separace Am a U

Na **Obr. 14** jsou znázorněny grafy závislosti hodnot k' pro Pu, Th, U a Am na DGA Resin Normal na různých koncentracích HNO_3 a HCl . Z grafu vlevo (měnící se koncentrace HNO_3) lze vyčíst, že se americium při koncentraci 1 mol.L^{-1} a vyšší sorbuje na DGA materiál ze všech uvedených nuklidů nejsilněji ($k' > 10^4$). Pu, Th a U se při těchto koncentracích

na DGA sorbují také ($k' > 10^1$). Na grafu vpravo (mění se koncentrace HCl) lze vidět, že Am a U není zadržováno ($k' < 1$) v prostředí zředěné HCl ($c < 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), což jsou vhodné podmínky pro eluci obou nuklidů. Na základě těchto závislostí byly na grafech vyznačeny oblasti vhodné pro sorpci a eluci Am a U a byly navrženy podmínky pro experiment separace americia a uranu – ^{241}Am nebo ^{233}U v roztoku HNO_3 o koncentraci 1 nebo 2 mol.L^{-1} se přivede na separační kolonku s materiálem TODGA-PAN nebo DGA Resin Normal a jako eluční činidlo bude použit roztok zředěné HCl [29].



Obr. 14: Závislost hodnot k' pro Pu, Th, U a Am na DGA Resin Normal na různých koncentracích HNO_3 a HCl [29]; barevnými plochami jsou označeny plánované intervaly koncentrací kyselin pro sorpci a eluci americia a uranu.

6.3 Příprava fluoridové matrice pro Am

Fluoridová matrice vhodná pro AMS měření bude připravena metodou spolusrážení. K eluátu ^{241}Am z DGA nebo TODGA-PAN kolonky bude přidáno PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ smíchané v poměru, jež přispěje ke vzniku největšího množství sraženiny, a pomocí přídavku 40% HF dojde ke vzniku společných sraženin americia s PrF_3 a PbF_2 .

7 Experimentální část

Cílem experimentální části bylo nalezení a ověření postupu předkoncentrace ^{241}Am ze vzorku, jeho následná separace a převedení získaného ^{241}Am pomocí spolusrážení s PrF_3 a PbF_2 do fluoridové matrice pro AMS měření.

7.1 Chemikálie

- Aceton – CH_3COCH_3 , technický, Severochema
- Amoniak vodný roztok – NH_4OH 25-29%, p.a., Penta
- Destilovaná voda – H_2O , příprava na aparatuře WATREX pro deionizovanou vodu
- Dusičnan olovnatý – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, p.a., Lachema
- Dusičnan uranylu – $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, p.a. Lachema
- Ethanol – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, p.a., Lach-Ner
- Hydroxid sodný – NaOH , p.a., Penta
- Chlorid praseodymitý – $\text{PrCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, 99,9 %, Sigma Aldrich
- Chlorid železitý bezvodý – FeCl_3 , p.a., Penta
- Kyselina citronová – $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COOH})_3$, 99,9 %, Lachner
- Kyselina dusičná – HNO_3 , 65 %, p.a., Penta
- Kyselina fluorovodíková – $\text{HF} \geq 40 \%$, p.a., Sigma-Aldrich
- Kyselina chlorovodíková – $\text{HCl} \geq 35 \%$, p.a., Penta
- Kyselina šťavelová – $(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, čistá, Lachema
- Kyselina tetrafluorbotirá – $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 34% p.a., Penta
- Roztok $^{233}\text{U} \sim 63 \text{ cps}(\alpha)/100 \mu\text{L}$ v 0,1M HNO_3 (měřeno: LSC Hidex TriathlerTM)
- Roztok-I $^{241}\text{Am} \sim 3,5 \text{ kBq/mL}$ v 10^{-3}M HNO_3
- Roztok-II $^{241}\text{Am} \sim 4,0 \text{ kBq/mL}$ v 0,5M HNO_3
- Scintilační koktejl – Ultima GoldTM AB, Carl ROTH
- TBOT (Tetra-n-butylorthotitanát) – $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\geq 98 \%$, Merck
- Thiokyanatan amonný – NH_4SCN , p.a., Penta
- Uhličitan amonný – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, p.a., Penta

7.2 Materiály

- TODGA-PAN (5 g TODGA na 10 g PAN, plnění $\sim 33 \%$), $<0,3 \text{ mm}$, $0,127 \text{ g.mL}^{-1}$, Katedra jaderné chemie, FJFI, ČVUT v Praze
- DGA Normal Resin, (kód DN-B), zrnění 100 – 150 μm , Eichrom Technologies

- Dowex 2x10 v CO_3^{2-} cyklu, Fluka
- 10mL kolonka – Bio-Rad Laboratories, Inc.

7.3 Instrumentální vybavení

Použité přístroje

Pro vážení úbytku roztoků přiváděných na kolonku byla použita váha RADWAG PS 1000.R2 připojena k PC se softwarem RADWAG USB DRIVER 1.6.2. Pro vážení všech ostatních složek byly použity Analytické váhy Denver Instrument APX-200.

Pro centrifugaci byla použita odstředivka MPW-352. Centrifugace byla prováděna po dobu 5 min při 3500 RPM což odpovídá 2000 RCF, nebo po dobu 10 min při 4000 RPM což odpovídá 2612 RCF.

K sušení sraženin byla použita sušárna BMT Ecocell a sušení probíhalo vždy po dobu 3 hodin při 90° C.

Měření pH bylo prováděno pH metrem MeterLab PHM240 s kombinovanou skleněnou pH elektrodou pH4000.

Pro rozmíchání sraženin byl použit vortex IKA MS2 Minishaker: nastavení otáček bylo podle potřeby 1400 až 2400 RPM a doba míchání 5 až 30 minut.

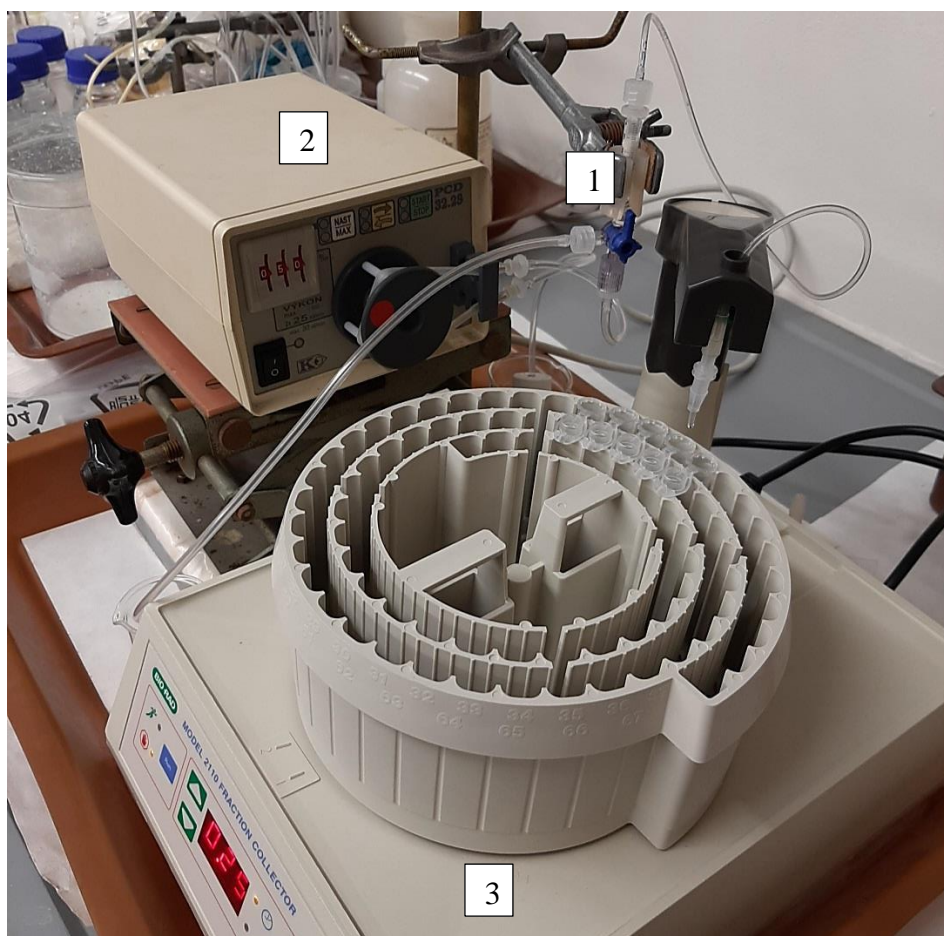
Aktivity americia a uranu v jednotlivých vzorcích byly měřeny kapalinovým scintilačním spektrometrem LSC Hidex TriathlerTM. Vyhodnocení LSC spekter bylo provedeno v programu Hidex CommFiler (verze 100413). Nastavení LSC při měření: protokol RaD, doba měření 300 s, Y-position 57, Y-gain 70, PLI 352, α okno: 272 - 608, β okno: 35 – 988. Měření probíhalo v 5mL ampulkách s přidavkem 4 mL scintilačního koktejlu Ultima GoldTM AB ke vzorkům o objemech 50 – 100 μL .

Pro kvalitativní analýzu α -spektra frakcí ^{233}U byl použit Alpha Spectrometer $\alpha 8$, Baltic Scientific Instruments. Pro vyhodnocení spektra byl použit program AphaPRO 5.3.

Aparatura pro extrakční chromatografii

Aparatura (**Obr. 15**) pro extrakční chromatografii byla zkonstruována buď z 1mL injekční stříkačky (Terumo), zkrácené na objem cca 0,5 mL (**Obr. 16**), nebo kitu (Bio-Rad Laboratories, Inc.), zkráceného na objem cca 1 mL (**Obr. 17**), dvou frit ze skelných mikrovláken (Bio-Rad Laboratories, Inc.), dvoucestného kohoutu (Bio-Rad Laboratories,

Inc.), pumpy (Kouřil PCD 32.2S, max. výkon 2x25 mL/min), automatického sběrače frakcí (BIO-RAD-model 2110). Propojení aparatury bylo zajištěno hadičkami (Kouřil PCD CV2 ID2x1 – 135 mm).



Obr. 15: Zapojení aparatury pro EC. Jednotlivé části: 1 – kolonka, 2 – pumpa, 3 – sběrač frakcí.



Obr. 16: Kolonka o objemu 0,5 mL.



Obr. 17: Kolonka o objemu 1 mL.

Kolonky byly plněny sorbentem TODGA-PAN nebo DGA Resin Normal. Objem lože (BV) kolonky připravené z injekční stříkačky byl 0,30 mL a volný objem (V_0) přibližně 100 μL . Objem lože (BV) kolonky připravené z kitu byl 1,0 mL a volný objem (V_0) přibližně 500 μL . Seznam připravených kolonek je uveden v **Tab. 3**. Průtoky použité pro promytí kolonky, sorpci a eluci jsou uvedeny v **Tab. 4**.

Tab. 3: Připravené kolonky s náplní TODGA-PAN nebo DGA Resin Normal.

Název kolonky	m [g]	BV [mL]
TODGA-PAN-1	0,0302	0,30
TODGA-PAN-2	0,0298	0,30
TODGA-PAN-3	0,0302	0,30
TODGA-PAN-4	0,1414	1,0
DGA-1	0,0963	0,30
DGA-2	0,4100	1,0
DGA-3	0,4246	1,0

Tab. 4: Přehled použitých průtoků pro promytí, sorpci a eluci.

BV = 0,30 mL			BV = 1,0 mL		
Průtok [‰]	Průtok [BV.h ⁻¹]	funkce	Průtok [‰]	Průtok [BV.h ⁻¹]	funkce
10	13	promytí	10	4,0	promytí, sorpce
8	11	sorpce, eluce	4	1,6	eluce
1	1,4	eluce	2	0,72	eluce

7.4 Předkoncentrace

Zachycení Am a U na měniči aniontů v CO_3^{2-} cyklu

Cílem bylo ověřit chování americia a uranu v $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ roztoku upraveném NH_4OH na pH 9-10 v přítomnosti Fe^{3+} iontů.

Chování uranu na měniči aniontů Dowex 2x10 v CO_3^{2-} cyklu

Pro ověření funkce měniče aniontů v CO_3^{2-} cyklu byly nejprve provedeny experimenty s uranem. Zředěný roztok dusičnanu uranylu byl převeden na kolonku, po sorpci byl uran eluován roztokem 2M HNO_3 nebo 0,5M NaNO_3 .

Eluce 2M HNO_3

Plastová 10mL kolonka s nálevkou byla naplněna suspenzí Dowexu 2x10 v CO_3^{2-} cyklu na objem 1 mL a převršena 1 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Po odpuštění 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ na úroveň sorbentu bylo na kolonku přivedeno 10 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ s dusičnanem uranylu (11,3 mg) rychlostí ~ 1 kapka/s. Před sorpcí na kolonku byl ze zásobního roztoku s dusičnanem uranylu odebrán alikvótní vzorek a vytvořen standard (100 μL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu) pro LSC měření. Poté byla kolonka třikrát promyta 2 mL 2M HNO_3 (celkem 6,286 g) rychlostí 1 kapka/2 s. Během přidávání 2M HNO_3 obsah kolonky bublal, jelikož docházelo k uvolňování uhličitánů. Nakonec byla kolonka promyta 5,5 mL H_2O (5,415 g). Z každé eluované frakce bylo odebráno 100 μL pro přípravu vzorků na LSC měření. Poté byly všechny eluáty slity dohromady (17,414 g) a z této směsi bylo také odebráno 100 μL pro LSC měření.

Eluce 0,5M NaNO_3

Kolonka z předchozího experimentu byla promyta 20 mL H_2O a 20 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Na kolonku bylo převedeno a ponecháno prokapat 10 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ s rozpuštěným dusičnanem uranylu (24,9 mg) rychlostí ~ 1 kapka/s. Ze zásobního roztoku dusičnanu uranylu byl před sorpcí na kolonku odebrán alikvótní vzorek a vytvořen standard (100 μL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu) pro LSC měření stejně jako v předchozím případě. Poté byla kolonka promyta 5 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Následně byla kolonka dvakrát promyta 5 mL 0,5M NaNO_3 (5,213 g a 4,918 g) rychlostí 1 kapka/2 s. Ze všech frakcí bylo odebráno 100 μL pro přípravu vzorků na LSC měření.

Chování ^{241}Am v zásaditém uhličitanovém roztoku v přítomnosti Fe^{3+} iontů

Nejprve bylo potřeba stanovit potřebné množství NH_4OH pro úpravu roztoku na pH 9-10. To bylo provedeno v modelovém neaktivním uspořádání, aby nedošlo ke kontaminaci pH metru. K 10 ml H_2O bylo přidáno 10,7 mg FeCl_3 , 50 μL 0,001M HNO_3 a 2,5 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, přičemž došlo ke vzniku tmavě červené sraženiny. Přídavkem 500 μl 5% NH_4OH bylo pH roztoku bylo upraveno na 9,75.

Byl připraven zásobní roztok ^{241}Am z 2,5 mL 0,001M HNO_3 označením 20 μL roztoku-II ^{241}Am . Ze zásobního značeného roztoku byl připraven standard (100 μL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu) pro LSC měření. Poté byly připraveny dva paralelní vzorky testující spolusrážení americia s Fe^{3+} v zásaditém uhličitanovém prostředí.

K 10 ml destilované H_2O bylo přidáno 10,1 mg (zkumavka Fe^*A) a 11,0 mg (zkumavka Fe^*B) FeCl_3 , 40 μL 0,001M HNO_3 označené ^{241}Am , 2,5 mL 0,1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 500 μL NH_4OH . Zkumavky uložené v polyethylenových sáčcích byly promíchány na vortexu a centrifugovány po dobu 5 min při 3500 RPM. Poté byl z roztoku nad sraženinou připraven vzorek (1 mL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu) pro LSC měření.

Extrakce ^{241}Am ze sraženiny s železem

Vzhledem k rozporu mezi předpokládaným chováním americia a zjištěným téměř kvantitativním spolusražením s hydroxidy železa byla za účelem extrakce ^{241}Am provedena sada experimentů promývání sraženiny $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o koncentracích 0,5, 1 a 2 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Ke sraženině bylo postupně přidáváno 5 mL $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ v pořadí rostoucí koncentrace. Sraženina s přídavkem uhličitanu amonného byla míchána na vortexu po dobu 10 min při 2200 RPM. Poté byla zkumavka centrifugována po dobu 5 min při 3500 RPM. Pro zvýšení rozpustnosti ^{241}Am ze sraženiny bylo do zkumavky s 2M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ přidáno 250 μL 5% NH_4OH . Z roztoku nad sraženinou byl pokaždé odebrán 1 mL pro LSC měření.

Po odlití roztoku bylo ke sraženině podruhé přidáno 5 mL 2M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a poté 500 μL 5% NH_4OH . Po promíchání na vortexu byla zkumavka centrifugována po dobu 10 min při 4000 RPM, a z roztoku nad sraženinou byl odebrán 1 mL pro LSC měření. Tento proces byl znovu zopakován.

Srážení ^{241}Am s TBOT

Ze zásobního roztoku 0,001M HNO_3 označeného ^{241}Am byl odebrán standard (50 μL + 4 mL scintilačního koktejlu). K 10 ml H_2O bylo přidáno 40 μL zásobního značeného roztoku

a 90 μL TBOT – přidáváno po 30 μL , po každém přidání mícháno na vortexu po dobu 30 min při 1800 RPM. Vznikla žlutá sraženina, která byla centrifugována po dobu 5 min při 3500 RPM. Z roztoku nad sraženinou byl odebrán 1 mL pro LSC měření.

Roztok nad sraženinou byl slit do ^{241}Am odpadu. Ke sraženině bylo přidáno 5 mL 2M HNO_3 . Po přidání HNO_3 byla směs míchána na vortexu po dobu 5 min při 1600 RPM. Poté roztok stál 30 min a následně byl centrifugován 5 min při 3500 RPM. Z roztoku nad sraženinou byly poté odebrány alikvótní vzorky 1 mL a 100 μL pro LSC měření.

7.5 Extrakční chromatografie

7.5.1 Separace ^{241}Am

Pro separaci ^{241}Am metodou extrakční chromatografie (EC) byla použita aparatura uvedená v kapitole 7.3. Byly provedeny modelové experimenty s roztoky označenými ^{241}Am o známé aktivitě. V této kapitole bude popsán obecný postup přípravy roztoku značeného ^{241}Am , jeho přivedení na kolonku se materiálem TODGA-PAN nebo DGA Resin Normal a eluce ^{241}Am zvoleným elučním činidlem.

Příprava značeného zásobního roztoku pro sorpci ^{241}Am na kolonku

Pro přípravu zásobního roztoku značeného ^{241}Am (dále označován jako Load- ^{241}Am -1) byl využit odparek roztoku-I ^{241}Am – vialka s odparkem byla vypláchnuta 100 μL 0,5M HCl a 400 μL H_2O . Load- ^{241}Am -1 byl připraven z 10 mL 1M HNO_3 označením 5 μL roztoku-I. Po spotřebování roztoku-I byl pro přípravu dalších zásobních roztoků značených ^{241}Am použit roztok-II. Z roztoku-II ^{241}Am bylo pro přípravu zásobních značených roztoků použito vždy 20 nebo 25 μL . Pro sorpci ^{241}Am na kolonku bylo celkem připraveno 6 značených zásobních roztoků, **Tab. 5**.

Tab. 5: Seznam roztoků ^{241}Am připravených pro sorpci na koloně; četnost impulsů je uvedena pro standard připravený ze 100 μL roztoku.

Název	Neaktivní roztok	Aktivní roztok	I_{ST} [cpm]
Load-^{241}Am-1	10 mL 1M HNO_3	5 μL roztok-I ^{241}Am	37,8
Load-^{241}Am-2	10 mL 1M HNO_3	5 μL roztok-I ^{241}Am	56,4
Load-^{241}Am-3	10 mL 1M HNO_3	25 μL roztok-II ^{241}Am	229
Load-^{241}Am-4	10 mL 1M HNO_3	20 μL roztok-II ^{241}Am	182
Load-^{241}Am-5	10 mL 1M HNO_3	20 μL roztok-II ^{241}Am	198
Load-^{241}Am-6	10 mL 2M HNO_3	25 μL roztok-II ^{241}Am	197

Sorpce ^{241}Am na kolonku

Kolonka byla nejprve promyta 0,1M HNO_3 (promývací roztok) a následně dostatečným objemem 1M HNO_3 . Poté byl na kolonku přiveden zásobní roztok značený ^{241}Am . Ze zásobního značeného roztoku byl vždy před sorpcí na kolonku odebrán standard pro LSC měření (100 μL + 4 mL scintilačního koktejlu). Zvolené hodnoty průtoku jsou uvedeny v **Tab. 4**. Roztok vytékající z kolonky byl zachytáván do předem zvážených ampulek ve sběrači frakcí a byla sledována úplnost záchytu radionuklidu na kolonce – z každé frakce byl odebrán alikvótní vzorek pro LSC měření (100 μL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu).

Eluce ^{241}Am z kolonky

Americium bylo z kolonky eluováno zvoleným elučním činidlem. Zvolené hodnoty průtoku jsou uvedeny v **Tab. 4**. Frakce byly zachytávány do předem zvážených ampulek ve sběrači frakcí. Objemy frakcí byly stanoveny z hmotností roztoku a jeho hustoty. Z každé frakce byl odebrán alikvótní vzorek pro stanovení aktivity ^{241}Am pomocí LSC měření (100 μL roztoku + 4 mL scintilačního koktejlu). Po ukončení eluce byla kolonka promyta 0,1M HNO_3 .

Za účelem nalezení vhodného činidla pro eluci ^{241}Am z materiálu TODGA-PAN byly testovány tyto eluční roztoky: 0,1M HCl , 0,01M HCl , 0,25M HCl , 0,5M HCl , 0,75M HCl , 0,01M kyselina citronová, 0,25M kyselina šťavelová, 0,1M $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 0,1M NH_4SCN .

Za účelem nalezení vhodného činidla pro eluci ^{241}Am z materiálu DGA byly testovány tyto roztoky: 0,1M HCl , 0,01M HCl , 0,25M HCl , 0,1M HCl + Pr^{3+} , 0,25M HCl + Fe^{3+} , 0,8M HCl a 0,5M HCl .

7.5.2 Separace ^{233}U

Separace ^{233}U probíhala na EC aparatuře s kolonkou naplněnou materiálem DGA Resin Normal. Zásobní roztok značený ^{233}U (dále označován jako Load- ^{233}U -1) byl připraven z 2,9 mL 2M HNO_3 označením 100 μL roztoku ^{233}U – celkem byly připraveny 3 zásobní roztoky (**Tab. 6**). Zásobní roztok byl přiveden na kolonku předem promytou 0,1M HNO_3 a 2M HNO_3 . Jako elučňi činidlo pro ^{233}U byla použita 0,1M HNO_3 .

Kvalitativní stanovení metodou α spektrometrie

Během prvního experimentu separace ^{233}U bylo provedeno metodou α spektrometrie kvalitativní stanovení vzorků z vybraných frakcí. Na hliníkové destičky byla umístěna kapka daného odebraného vzorku, která byla sušena pod lampou a poté vyžhána plamenem. Kvalitativní stanovení bylo provedeno paralelně se standardem.

Tab. 6: Seznam roztoků ^{233}U pro sorpci na koloně; četnost impulsů je uvedena pro standard připravený ze 100 μL roztoku.

Název	Neaktivní roztok	Aktivní roztok	I_{ST} [cpm]
Load- ^{233}U -1	2,90 mL 2M HNO_3	100 μL roztok ^{233}U	138
Load- ^{233}U -2	2,95 mL 2M HNO_3	50 μL roztok ^{233}U	67,6
Load- ^{233}U -3	2,90 mL 2M HNO_3	100 μL roztok ^{233}U	137

7.5.3 Separace ^{233}U a ^{241}Am

Separace ^{233}U a ^{241}Am probíhala na EC aparatuře s kolonkou naplněnou DGA Resin Normal. Zásobní roztok značený ^{233}U a ^{241}Am (dále označován jako Load- $^{233}\text{U}+^{241}\text{Am}$) byl připraven smícháním 1,0 mL roztoku Load- ^{241}Am -6 a 1,0 mL roztoku Load- ^{233}U -3. Zásobní roztok byl přiveden na kolonku předem promytou 0,1M HNO_3 a 2M HNO_3 . Poté byl jako první eluován ^{233}U roztokem 0,1M HNO_3 a následně bylo vymyto ^{241}Am roztokem 0,5M HCl .

7.6 Příprava fluoridové matrice

Ověření spolusrážení ^{241}Am s PrF_3 a PbF_2

Před experimenty se separací americia bylo testováno spolusrážení ^{241}Am s PrF_3 a PbF_2 . Výtěžek spolusrážení byl stanoven dvěma způsoby. Prvním způsobem bylo radiometrické stanovení z alikvótního vzorku odebraného z roztoků nad sraženinami obsahujícími

spolusražené ^{241}Am . Druhým způsobem bylo stanovení výtěžků z hmotností připravených neznačených sraženin.

Příprava značených sraženin pro stanovení výtěžku spolusrážení

Pro stanovení výtěžku spolusrážení ^{241}Am s PrF_3 a PbF_2 byla připravena sada sraženin. Sraženiny byly připraveny na základě čtyř různých kombinací objemů přidávaného PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, navíc pro přesnější výsledky byla každá kombinace připravena dvakrát. Každá sraženina byla připravena v 15mL plastové zkumavce smícháním daného objemu 0,1M PrCl_3 a 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, poté bylo přidáno 900 μL H_2O a 5 μL roztoku-I ^{241}Am . Po promíchání roztoku bylo přidáno srážedlo – 1000 μL 40% HF. Celkově bylo připraveno 8 sraženin. Shrnutí přípravy je uvedeno v **Tab. 7**.

Tab. 7: Shrnutí postupu přípravy značených sraženin.

Sraženina	V_{PrCl_3} [μL]	$V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ [μL]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [μL]	$V_{^{241}\text{Am}}$ [μL]	V_{HF} [μL]
1A/1B	100	0	900	5	1000
2A/2B	50	50	900	5	1000
3A/3B	20	80	900	5	1000
4A/4B	0	100	900	5	1000

Připravené sraženiny byly centrifugovány po dobu 5 min při 3500 RPM. Poté byl z každé zkumavky odebrán 1 mL alikvótu nad sraženinou do 5mL scintilační zkumavky, do které byly přidány 4 mL scintilačního koktejlu Ultima Gold AB. Všechny scintilační zkumavky byly řádně promíchány a poté změřeny na LSC.

Příprava neznačených sraženin pro stanovení výtěžku spolusrážení

Stanovení výtěžku spolusrážení bylo provedeno na základě stanovení hmotností připravených neznačených sraženin. Byla připravena sada sraženin obdobným způsobem, jako je popsáno výše, ovšem bez přidavku ^{241}Am , a navíc s pětinasobným množstvím přidávaného PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, aby výsledná hmotnost sraženiny byla přibližně 10 mg. Celkem byly připraveny 4 sraženiny. Shrnutí přípravy je uvedeno v **Tab. 8**.

Tab. 8: Shrnutí postupu přípravy neznačených sraženin.

Sraženina	V_{PrCl_3} [μL]	$V_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$ [μL]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [μL]	V_{HF} [μL]
1C	500	0	500	1000
2C	250	250	500	1000
3C	100	400	500	1000
4C	0	500	500	1000

Sraženiny byly centrifugovány po dobu 5 min při 3500 RPM, následně byla provedena dekantace a promytí destilovanou vodou. Poté byly sraženiny opět centrifugovány, dekantovány a promyty acetonem, centrifugovány a dekantovány. Nakonec byly sraženiny sušeny v sušárně při teplotě 90 °C po dobu tří hodin. Hmotnost vysušených sraženin byla stanovena na analytických váhách.

Převedení ^{241}Am eluátu do fluoridové matrice

Poměr 0,1M PrCl_3 a 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, který poskytoval nejvíce sraženiny, byl 20 μL PrCl_3 a 80 μL $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Pro přípravu fluoridové matrice bylo použito čtyřnásobné množství těchto roztoků, aby došlo ke vzniku minimálně 4 mg sraženiny, což je množství požadované pro naplnění AMS terče. Byly připraveny dvě fluoridové matrice ze dvou různých eluátů – eluát ^{241}Am v 0,25M kyselině šťavelové vymytý z TODGA-PAN materiálu a eluát ^{241}Am v 0,5M HCl vymytý z DGA Resinu. Ke 2 mL každého eluátu ^{241}Am bylo přidáno 80 μL 0,1M PrCl_3 a 320 μL 0,1M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, poté bylo přidáno 600 μL H_2O . Po promíchání roztoku bylo přidáno 1000 μL 40% HF . Vznikla bílá sraženina, která byla v polyethylenovém sáčku promíchána na vortexu a poté centrifugována po dobu 5 min při 3500 RPM. Z roztoku nad sraženinou byly připraveny dva vzorky pro LSC měření – pro 1. vzorek byl odebrán 1 mL roztoku, pro 2. vzorek 100 μL roztoku.

7.7 Vzorce použité k výpočtům a statistickému vyhodnocení dat

7.7.1 Stanovení výtěžku spolusrážení

Značené sraženiny

V případě, že naměřené počty impulsů jsou menší než hodnota L_C (nejmenší významná aktivita), je třeba pro výpočet výtěžku srážení R_1 [%] vycházet z hodnoty N_D (nejmenší detekovatelná aktivita) [59].

Hodnotu L_C lze vypočítat podle vztahu 4, kde $\sigma(N)$ je směrodatná odchylka počtu impulsů pozadí N [imp] vypočítaná podle vzorce 3. Hodnotu N_D lze vypočítat podle vzorce 5. Poté pro výtěžek srážení R_1 se použije vzorec 6, kde $N_{st.}$ je počet impulsů standardu, V_1 je objem roztoku nad sraženinou odebraného k měření a V_2 celkový objem reakční směsi.

$$\sigma(N) = \sqrt{N} \quad 3$$

$$L_C = 2,33 \cdot \sigma(N) \quad 4$$

$$N_D = 4,65 \cdot \sigma(N) + 2,71 \quad 5$$

$$R_1 = \left(1 - \frac{N_D}{N_{st.} \cdot \frac{V_1}{V_2}} \right) \cdot 100 \quad 6$$

Neznačené sraženiny

Výpočet výtěžku srážení pro neznačené sraženiny R_2 [%] se vypočítá podle vzorce 7, kde $m_{sraž.}$ je hmotnost sraženiny a $m_{teor.}$ je teoretická hmotnost sraženiny.

$$R_2 = \frac{m_{sraž.}}{m_{teor.}} \cdot 100 \quad 7$$

7.7.2 Procento eluce

Výpočet procenta eluce $E\%$ byl proveden pomocí vzorce 8, kde N_{fr} a N_{load} [imp] jsou celkové naměřené počty impulsů dané frakce a roztoku přivedeného na kolonku.

$$E\% = \frac{N_{fr}}{N_{load}} \cdot 100 \quad 8$$

Směrodatná odchylka procenta eluce $\sigma(E\%)$ byla spočtena ze zákona o šíření chyb [59] podle vzorce 9, kde $\sigma(N_{fr})$ a $\sigma(N_{load})$ [imp] jsou směrodatné odchylky naměřených počtů impulsů frakce a roztoku přivedeného na kolonku vypočtené pomocí vztahu 3.

$$\sigma(E\%) = \sqrt{\left(\frac{1}{N_{load}}\right)^2 \cdot \sigma^2(N_{fr}) + \left(-\frac{N_{fr}}{N_{load}^2}\right)^2 \cdot \sigma^2(N_{load})} \cdot 100 \quad 9$$

Směrodatná odchylka $\sigma(N_{load})$ pro celkové četnosti impulsů roztoku vpraveného na kolonku I_{load} [cpm] byla vypočtena pomocí vztahu 10.

$$\sigma(I) = \sqrt{\frac{I}{t}} \quad 10$$

8 Výsledky a diskuze

8.1 Stanovení výtěžku spolusrážení americia

V první řadě byl proveden experiment zahrnující přípravu fluoridové matrice pro americium na základě navržené teorie spolusrážení s PrF_3 a PbF_2 . Byl stanoven výtěžek spolusrážení americia pro čtyři různé poměry PrF_3 a PbF_2 , a to 1:0, 1:1, 1:4 a 0:1. Pro všechny poměry byl výtěžek spolusrážení stanoven jako $> 99,6 \%$.

Pro určení poměru přídatku PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, jež poskytne nejvyšší výtěžek spolusrážení, byly připraveny nezačtené sraženiny. Výtěžky stanovené z hmotností připravených sraženin 1C až 4C (**Tab. 8**) jsou uvedeny v **Tab. 9**. Nejvyšší výtěžek spolusrážení 81 % měla sraženina 3C připravena v poměru PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 4, proto pro další přípravu fluoridových sraženin s americium byl zvolen tento poměr.

Tab. 9: Výtěžky spolusrážení stanovené z hmotností nezačtených sraženin.

Sraženina	$\text{PrCl}_3 : \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$m_{\text{teor.}}$ [mg]	$m_{\text{sraž.}}$ [mg]	R [%]
1C	1 : 0	9,9	7,1	72
2C	1 : 1	11	8,5	71
3C	1 : 4	12	9,6	81
4C	0 : 1	12	8,4	69

8.2 Separace metodou EC na kolonce s TODGA-PAN a DGA

Na základě teoretických poznatků se americium silně sorbuje (vysoké D_g) na TODGA-PAN a DGA Resin z koncentrovaných roztoků HNO_3 a je snadno vymýváno zředěnými roztoky HCl . V této kapitole budou detailně popsány modelové experimenty, jež byly provedeny za účelem studia a charakterizace tohoto separačního postupu.

TODGA-PAN-1, Load- ^{241}Am -1

První experiment separace americia byl proveden na kolonce TODGA-PAN-1 s materiálem TODGA-PAN. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,1 mL (7 BV) roztoku HNO_3 o koncentraci 0,1 a 2 mol.L⁻¹ průtokem 10 %. Na kolonku bylo průtokem 8 % přivedeno 8,52 mL (28,4 BV) roztoku Load- ^{241}Am -1 o celkové četnosti impulsů 3222 ± 25 cpm (~ 53,7 Bq).

Celkové relativní aktivity [cpm] americia všech roztoků před sorpcí na kolonce byly stanoveny přepočtem z LSC měření standardu připraveného z odpovídajícího roztoku. Během čerpání roztoku na kolonku bylo ztraceno 0,01 % aktivity. Ztráta aktivity čerpáním a promývání pro ostatní experimenty byla vždy < 0,9 %, což je ve srovnání s celkovou aktivitou zanedbatelné množství.

Průtokem 8 ‰ bylo objemem 8,21 mL (27,4 BV) roztoku 0,1M HCl vymyto $2,43 \pm 0,12$ % americia. Procentuální zastoupení vymytého americia bylo stanovováno metodou LSC. Z každé frakce bylo pro měření odebráno množství 100 μ L a získané naměřené četnosti byly přepočteny na objem celé frakce a porovnány s naměřenými hodnotami četností impulsů původního vzorku.

Navzdory předpokladům, většina zachycené aktivity nebyla pomocí 0,1M HCl vymyta. Proto za předpokladu, že nižší koncentrace elučního činidla bude účinněji vymývat americium, byl pro eluci zvolen roztok 0,01M HCl. Po promytí 2,65 mL (8,8 BV) 0,1M HNO₃ bylo americium eluováno 8,40 mL (28,0 BV) 0,01M HCl průtokem 8 ‰. Tímto elučním činidlem bylo vymyto pouze $0,22 \pm 0,04$ % americia.

TODGA-PAN-1, Load-²⁴¹Am-2

Po neúspěšném pokusu eluce americia roztoky 0,1M a 0,01M HCl byl na kolonku vpraven roztok Load-²⁴¹Am-2 o objemu 10,1 mL (33,8 BV) o celkové četnosti impulsů 5711 ± 34 cpm (~ 95,2 Bq). Před sorpcí americia byla kolonka promyta 1,5 mL (5 BV) 0,1M HNO₃ a 2,1 mL (7 BV) 1M HNO₃. Jako eluční činidlo byla opět zvolena 0,1M HCl. Průtokem 8 ‰ bylo roztokem 9,80 mL (32,7 BV) 0,1M HCl vymyto $0,17 \pm 0,02$ % z celkové aktivity americia přítomné na koloně (včetně zbylé zachycené aktivity z roztoku Load-²⁴¹Am-1).

Jelikož se zachycené americium opět nepodařilo vymýt, byly za účelem nalezení vhodného elučního činidla byly testovány roztoky 0,5M HCl, 0,25M HCl, 0,75M HCl, 0,01M kyseliny citronové, 0,25M kyseliny šťavelové (průtok 8 ‰) a 0,25M kyseliny šťavelové o pH 2 (průtok 1 ‰). Spotřebované objemy roztoků a procenta eluce jsou shrnuty v tabulce **Tab. 10**.

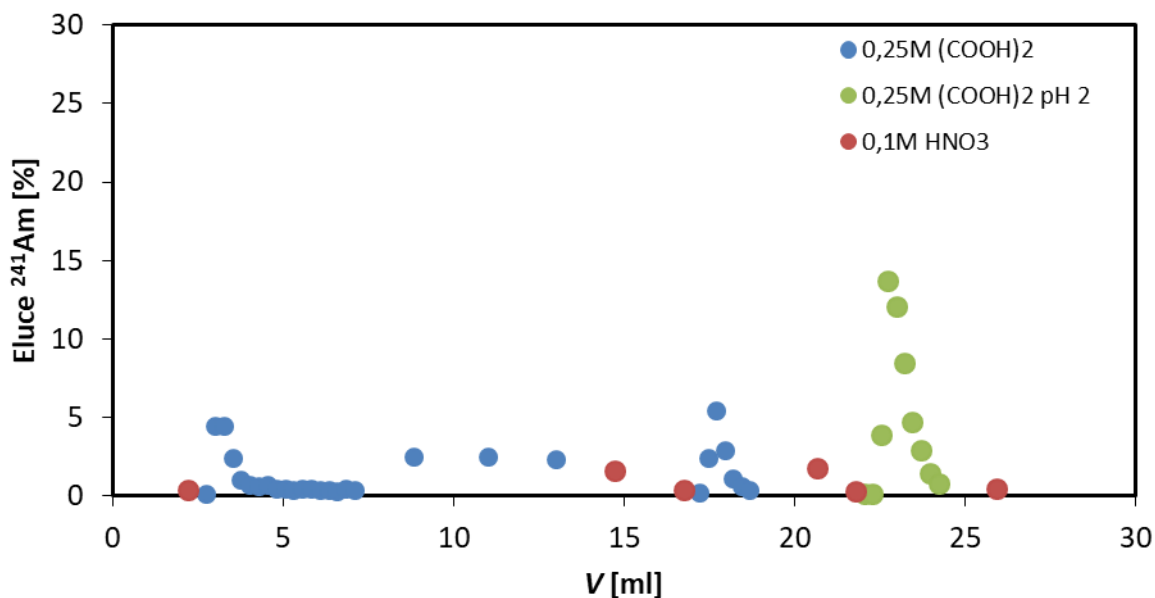
Objemem 12,7 mL 0,25M kyseliny šťavelové průtokem 8 ‰ bylo vymyto $42,0 \pm 1,5$ % americia. Poté 1,94 mL 0,25M kyseliny šťavelové o pH 2 bylo průtokem 1 ‰ vymyto až $48,5 \pm 1,8$ % americia. Mezi elucí kyselinou šťavelovou byla kolonka promývána 0,1M HNO₃. Celkem kombinovanou elucí bylo z kolonky TODGA-PAN-1 vymyto 106 ± 4 % americia celkovým objemem 75,4 mL (251 BV), z toho $92,3 \pm 3,3$ % kyselinou šťavelovou.

Na **Obr. 18** je znázorněna eluční křivka pro eluci 0,25M kyselinu šťavelovou a 0,25M kyselinu šťavelovou o pH 2, jelikož těmito roztoky bylo vymyto nejvíce americia.

Z tohoto experimentu vyplývá, že nejúčinnějším elučním činidlem byl roztok 0,25M kyseliny šťavelové o pH 2. Eluce byla účinnější při pomalejším průtoku, tedy 1 %, a promývání kolonky 0,1M HNO₃ také přispělo k uvolnění americia z TODGA-PAN materiálu.

Tab. 10: Přehled testovaných roztoků pro eluci americia z kolonky TODGA-PAN-1.

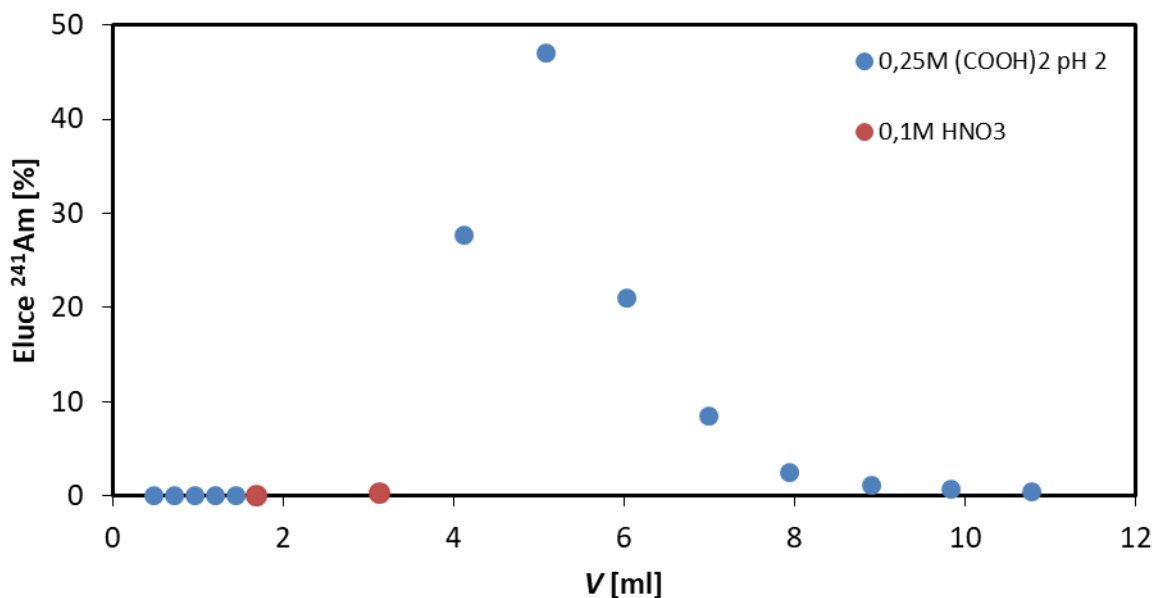
Eluční činidlo	V [mL]	BV (=0,30 mL)	E [%]
0,1M HCl	8,21	27,4	2,43 ± 0,22
0,01M HCl	8,40	28,0	0,22 ± 0,07
0,1M HCl	9,80	32,7	0,17 ± 0,08
0,5M HCl	13,5	44,9	4,55 ± 0,41
0,25M HCl	3,34	11,1	0,59 ± 0,15
0,75M HCl	3,39	11,3	1,37 ± 0,23
0,01M C₃H₅O(COOH)₃	11,7	39,0	2,20 ± 0,29
0,25M (COOH)₂	12,7	42,3	42,0 ± 1,3
0,25M (COOH)₂ pH 2	1,94	6,47	48,5 ± 1,4
0,25M (COOH)₂ pH 2	2,45	8,17	1,78 ± 0,26
Celkem	75,4	251	106 ± 2



Obr. 18: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M (COOH)₂ a 0,25M 0,25M (COOH)₂ o pH 2; 0,1M HNO₃ byla použita k promytí kolonky.

TODGA-PAN-1, 1. Load-²⁴¹Am-3

Jelikož přes 90 % sorbovaného americia se z kolonky TODGA-PAN-1 podařilo vymýt 0,25M kyselinou šťavelovou o pH 2, bylo při dalším experimentu na tuto kolonku přivedeno 4,58 mL (15,3 BV) zásobního roztoku americia Load-²⁴¹Am-3 o celkové četnosti impulsů 10498 ± 46 cpm (~ 175 Bq). Před sorpcí americia byla kolonka promyta 3,0 mL (10 BV) 0,1M HNO₃. Průtokem 1 ‰ bylo roztokem 1,70 mL (5,67 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH 2 vymyto pouze $0,41 \pm 0,03$ % zachycené aktivity. Proto byla kolonka pro zvýšení účinnosti eluce promyta 1,44 mL (4,8 BV) 0,1M HNO₃. Po cca 18 hodinách byla kolonka eluována stejným elučním činidlem o objemu 7,70 mL (25,7 BV), přičemž došlo k vymytí 109 ± 5 % americia celkovým objemem 10,8 mL (36,0 BV). Na **Obr. 19** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

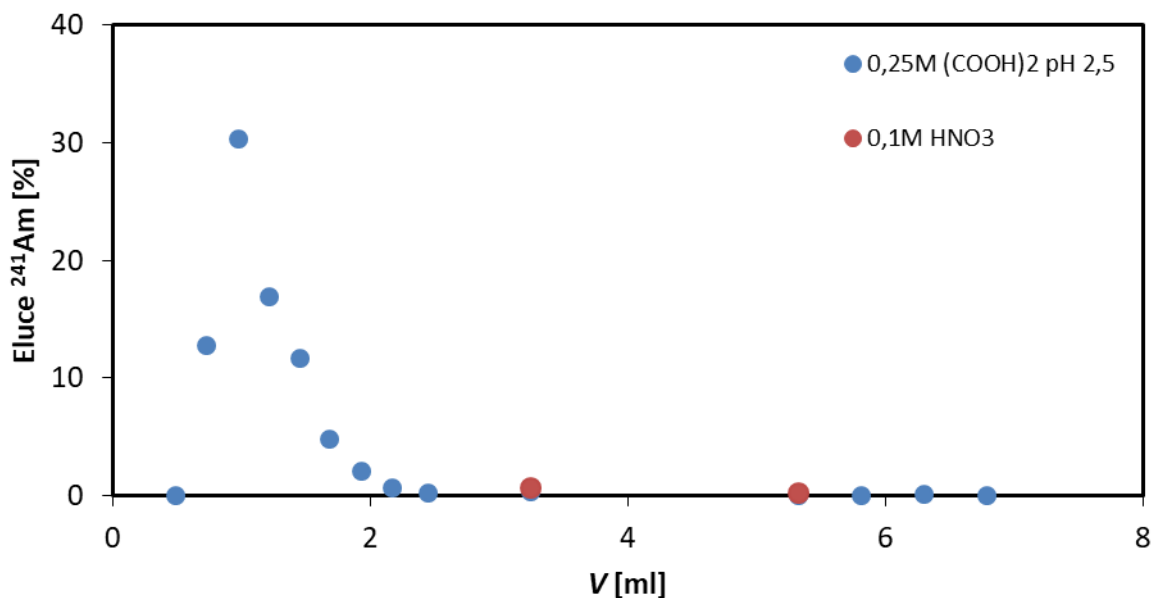


Obr. 19: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M (COOH)₂ o pH 2; 0,1M HNO₃ byla použita k promytí kolonky.

TODGA-PAN-1, 2. Load-²⁴¹Am-3

Byl proveden další experiment separace americia na kolonce TODGA-PAN-1. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 3,0 mL (10 BV) 0,1M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 2,91 mL (28,4 BV) roztoku Load-²⁴¹Am-3 o celkové četnosti impulsů 6658 ± 36 cpm (~ 111 Bq). Jelikož si lze z předešlého experimentu povšimnout, že promývání kolonky roztokem 0,1M HNO₃ napomáhá eluci, byla v tomto experimentu poprvé po sorpci americia kolonka promyta 1,74 mL (5,80 BV) 0,1M HNO₃ průtokem 10 ‰.

Poté bylo průtokem 1 ‰ roztokem 2,44 mL (8,13 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH zvýšeném na 2,5 vymyto $79,8 \pm 1,9$ % americia. Následně byla kolonka promyta 0,798 mL (2,66 BV) 0,1M HNO₃ a po cca 18 hodinách byla kolonka eluována 2,08 mL (6,93 BV) 0,1M HNO₃. Za účelem vymytí americia, byla kolonka eluována stejným elučním činidlem o objemu 1,47 (4,90 BV), ovšem podařilo se vymýt pouze $0,18 \pm 0,02$ % americia. Celkově bylo vymyto $80,0 \pm 1,9$ % americia celkovým objemem 6,78 mL (22,6 BV). Na **Obr. 20** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



Obr. 20: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M (COOH)₂ o pH 2,5; 0,1M HNO₃ byla použita k promytí kolonky před začátkem a během eluce.

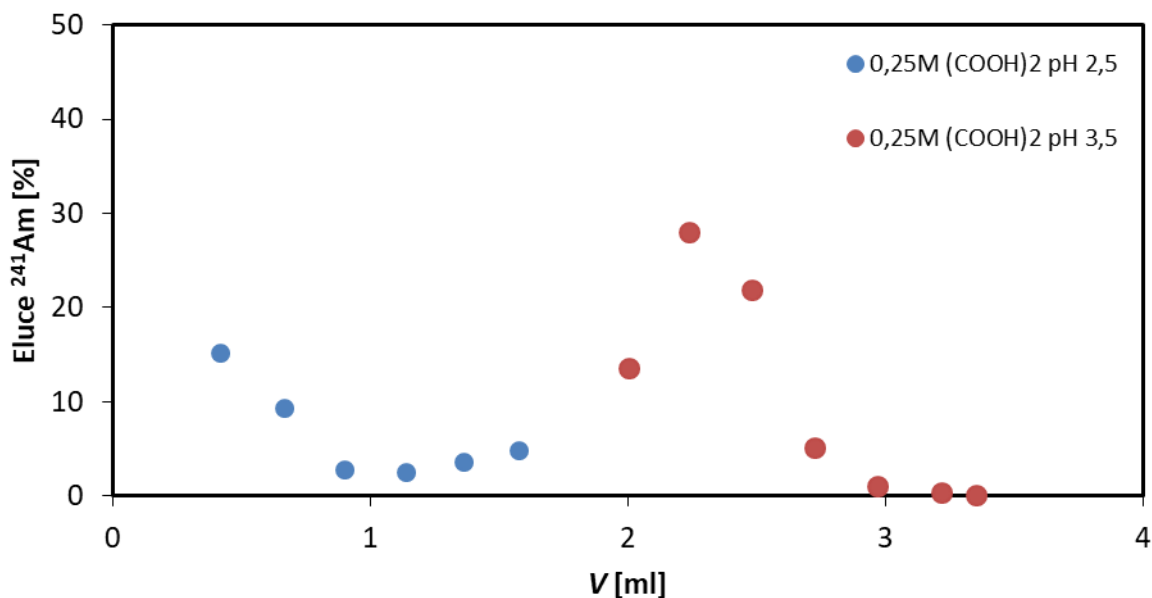
TODGA-PAN-2, 1. Load-²⁴¹Am-4

Další experiment byl proveden na nově připravené kolonce TODGA-PAN-2. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 1,8 mL (6 BV) 0,1M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 3,53 mL (11,8 BV) roztoku Load-²⁴¹Am-4 o celkové četnosti impulsů 6339 ± 36 cpm (~ 106 Bq). Poté byla kolonka promyta 1,82 mL (6,07 BV) 0,1M HNO₃.

Průtokem 1 ‰ bylo roztokem 1,56 mL (5,20 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH 2,5 vymyto $46,1 \pm 1,1$ % zachycené aktivity. Poté byla kolonka eluována 0,43 mL (1,42 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH zvýšeném na 3,5, za účelem zvýšení účinnosti eluce. Tímto elučním krokem bylo vymyto $16,4 \pm 0,42$ % americia. Po cca 18 hodinách bylo 1,35 mL (4,50 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH 3,5 vymyto $68,0 \pm 1,6$ % americia. Celkově bylo vymyto 131 ± 3 % americia objemem 3,35 mL (11,2 BV).

Podle těchto údajů bylo vymyto o 31 % více americia, než kolik bylo přivedeno v roztoku vzorku. Přičteme-li k sorbovanému množství americia na kolonku TODGA-PAN-2 nevymyté americium z předešlého pokusu (20 %, 1330 cpm), po přepočtu bude pro 0,25M kyselinu šťavelovou o pH 2,5 procento eluce $38,1 \pm 1,2$ %, pro první část eluce 0,25M kyselinou šťavelovou o pH 3,5 $13,5 \pm 0,4$ % a pro druhou část $56,2 \pm 1,7$ %. Po přepočítání je celkové

procento eluce americia $108 \pm 3 \%$. Tento rozdíl je možné vysvětlit jak nejistotami měřené aktivity a dávkování, tak sorpcí malého množství americia mimo kolonku, např. na kohoutu nebo hadičce, pravděpodobně součtem obou efektů. Na **Obr. 21** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



Obr. 21: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-2 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M (COOH)₂ o pH 2,5 a 3,5.

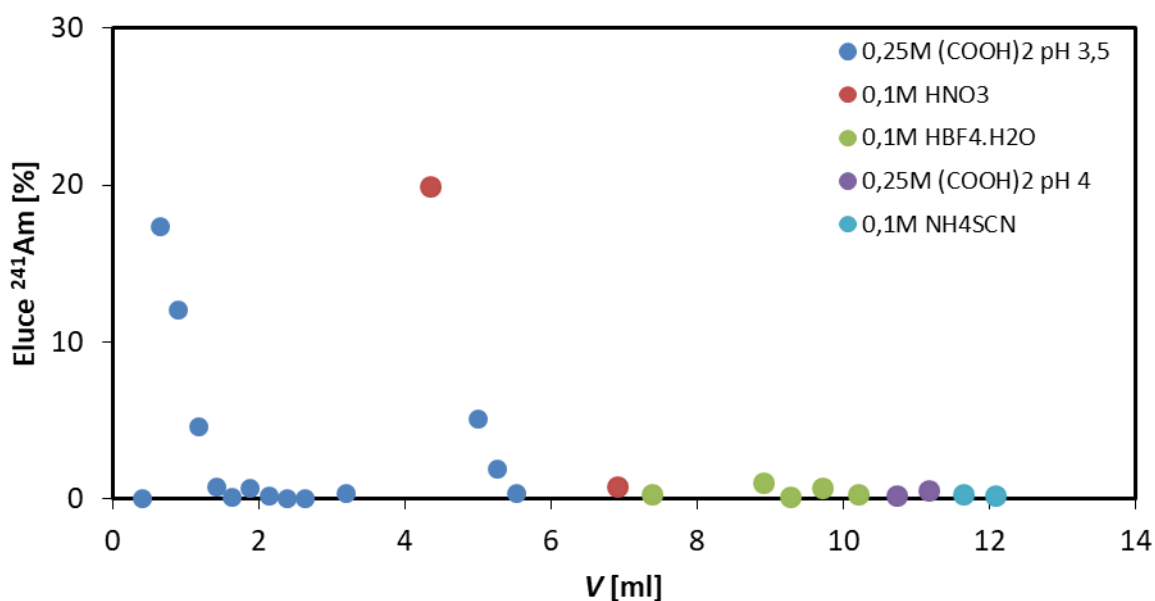
TODGA-PAN-3, 2. Load-²⁴¹Am-4

Další experiment byl proveden na nově připravené kolonce TODGA-PAN-3. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,1 mL (7 BV) 0,1M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 1,98 mL (6,60 BV) roztoku Load-²⁴¹Am-4 o celkové četnosti impulsů 3631 ± 27 cpm ($\sim 60,5$ Bq). Poté byla kolonka promyta 2,13 mL (7,10 BV) 0,01M HNO₃.

Nejprve bylo americium eluováno 0,30 mL (1,0 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH 3,5 průtokem 8 ‰ a poté 1,33 mL (4,43 BV) stejného roztoku průtokem 1 ‰. Tímto způsobem bylo vymyto $34,8 \pm 0,6 \%$ americia. Po cca 18 hodinách bylo objemem 1,56 mL (5,20 BV) 0,25M kyseliny šťavelové o pH 3,5 vymyto $21,0 \pm 0,4 \%$ americia. Poté byla kolonka promyta 1,17 mL (3,90 BV) 0,1M HNO₃. Po promytí bylo americium znovu eluována roztokem 0,25M kyseliny šťavelové o pH 3,5 o objemu 1,16 mL (3,86 BV), tím došlo k vymytí $8,02 \pm 0,2 \%$ americia. Následně byla kolonka promyta 1,40 mL (4,67 BV) 0,1M HNO₃.

Jelikož nedošlo k výraznému vymytí americia roztoky 0,25M kyseliny šťavelové, byla jako eluční činidlo vyzkoušena 0,1M $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kterou bylo objemem 1,99 mL (6,63 BV) vymyto pouze $1,29 \pm 0,09$ % americia. Po cca 18 hodinách bylo 1,30 mL (4,33 BV) stejného elučního roztoku vymyto $1,03 \pm 0,08$ % americia. Ve snaze vymýt zbytek sorbovaného americia byla pro eluci použita 0,25M kyselina šťavelová o pH 4. Elucí 0,97 mL (3,23 BV) tohoto roztoku bylo vymyto pouze $0,74 \pm 0,06$ % americia. Jako poslední eluční roztok pro tuto kolonku byl vyzkoušen 0,1M NH_4SCN . Objemem 0,92 mL (3,06 BV) tohoto roztoku bylo vymyto $0,44 \pm 0,05$ % aktivity. Jelikož se americium nepodařilo vymýt ani různými kombinacemi elučních roztoků, ani promýváním 0,1M HNO_3 , byla eluce ukončena. Celkově bylo vymyto $67,3 \pm 0,9$ % americia objemem 12,1 mL (40,3 BV). **Obr. 22** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

Pravděpodobným důvodem nízké eluce je počáteční průtok 8 ‰, který je pro eluci na této kolonce moc velký a není tak účinný, jako promývání kolonky průtokem 1 ‰.



Obr. 22: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-3 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M $(\text{COOH})_2$ o pH 3,5 a 4, 0,1M $\text{HBF}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 0,1M NH_4SCN ; 0,1M HNO_3 byla použita k promytí kolonky před začátkem a během eluce.

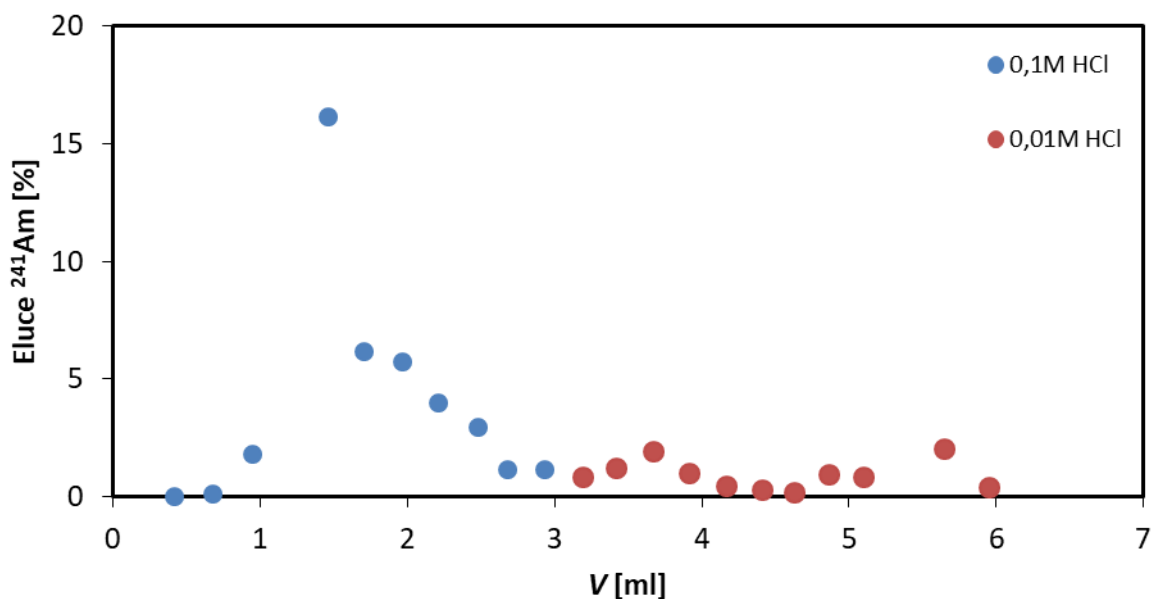
DGA-1, Load- ^{241}Am -5

Další experiment byl proveden na kolonce DGA-1, tedy s náplní DGA Resin Normal. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,7 mL (9 BV) 0,1M HNO_3 . Na kolonku bylo

přivedeno 1,95 mL (6,50 BV) roztoku Load-²⁴¹Am-5 o celkové četnosti impulsů 3941 ± 28 cpm (~ 65,7 Bq). Poté byla kolonka promyta 3,01 mL (10 BV) 0,1M HNO₃.

Pro eluci americia z DGA kolonky byla jako eluční roztok znovu zvolena 0,1M HCl. Americium bylo eluováno 2,94 mL (9,80 BV) 0,1M HCl průtokem 1 %. Tímto způsobem bylo vymyto 86,6 ± 1,1 % americia. Po cca 18 hodinách za účelem kompletního vymytí americia byla kolonka eluována 0,01M HCl a objemem 1,48 mL (4,93 BV) bylo vymyto 5,74 ± 0,18 % americia. Po dalších cca 18 hodinách byla kolonka znovu eluována 0,01M HCl a objemem 1,54 mL (5,13 BV) bylo vymyto 4,32 ± 0,16 % americia. Celkem z DGA kolonky bylo vymyto 96,6 ± 1,3 % americia objemem 5,95 mL (19,8 BV).

Pokud srovnáme eluci TODGA-PAN a DGA kolonky roztokem 0,1M HCl (**Tab. 10**), je zřejmé, že pomalejší průtok výrazně zlepšil účinnost eluce. Na **Obr. 23** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

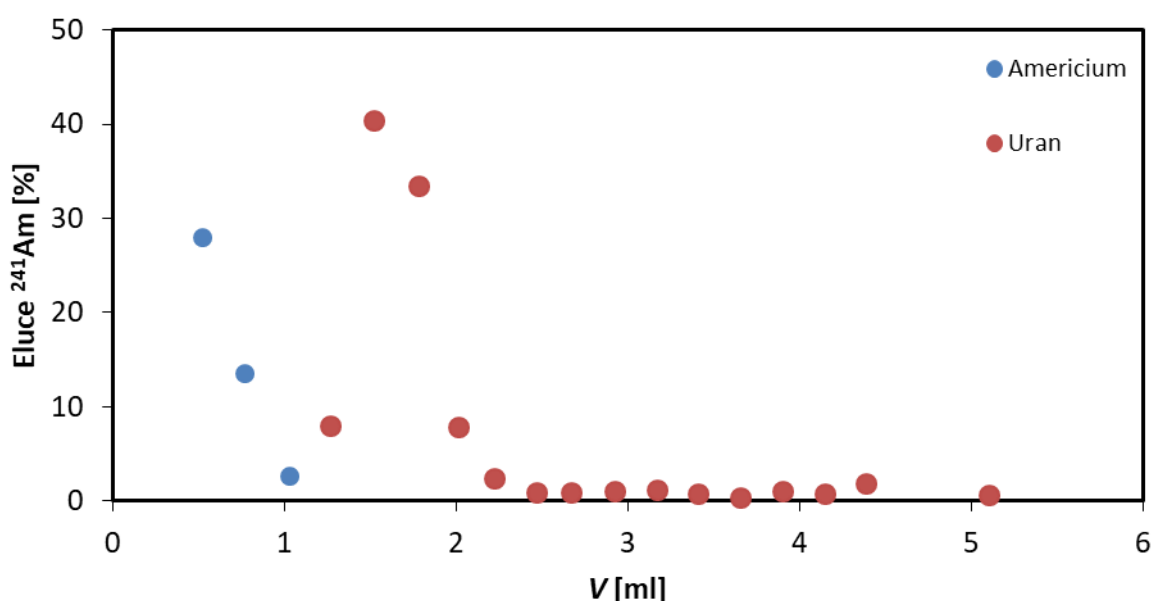


Obr. 23: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,1M a 0,01M HCl.

DGA-1, Load-²³³U-1

Na kolonce DGA-1 byla provedena separace uranu. Před sorpcí uranu byla kolonka promyta 1,5 mL (5 BV) 0,1M HNO₃ a 3,0 mL (10 BV) 2M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 2,31 mL (7,70 BV) roztoku Load-²³³U-1 o celkové četnosti impulsů 3192 ± 25 cpm (~ 53,2 Bq). Poté byl uran vymýván 4,38 mL (14,6 BV) 0,1M HNO₃ průtokem 1 % a celkem

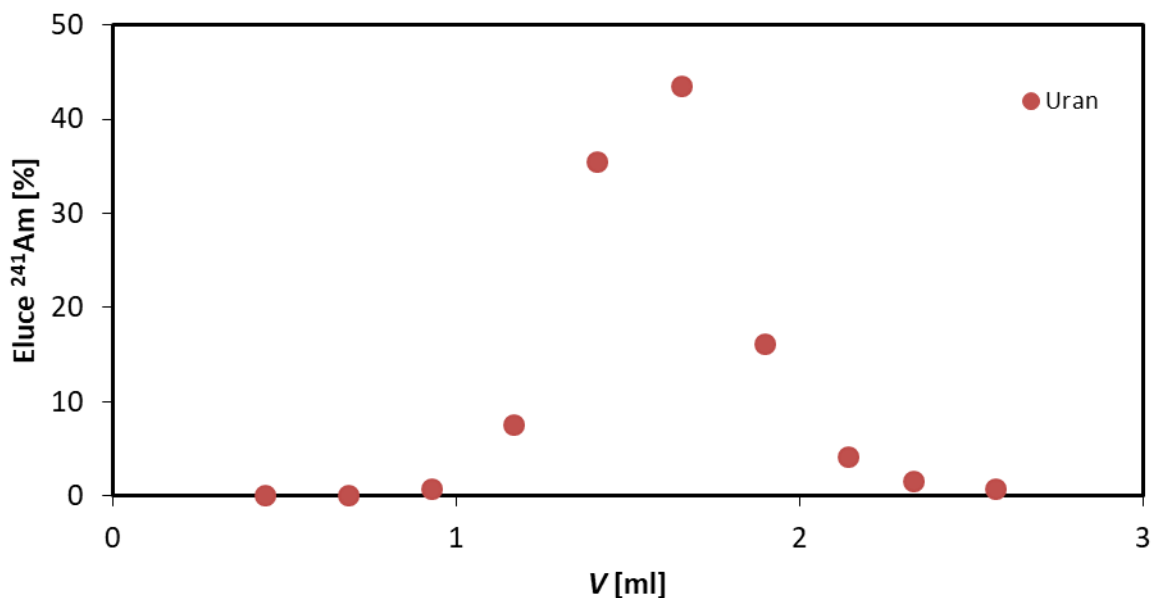
bylo vymyto 145 ± 1 %. Za účelem ověření správnosti výsledného procenta eluce, byly z eluovaných frakcí odebrány vzorky na měření pomocí α spektrometrie. Kvalitativním stanovením bylo zjištěno, že první tři frakce, eluát 0,1M HNO₃ o objemu 1,03 mL (3,43 BV), obsahovaly ze ~ 44 % ²⁴¹Am a zbylý eluát obsahoval pouze ²³³U. Z DGA kolonky bylo 0,1M HNO₃ nejdříve vymyto 1400 ± 17 cpm ($\sim 23,3$ Bq) americia a poté 101 ± 1 % sorbovaného uranu objemem 5,10 mL (17,0 BV). Na **Obr. 24** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment. Vysvětlením vymytí stopového množství americia za přítomnosti uranu na kolonce může být to, že uran posloužil jako nosič a přispěl k uvolnění americia pravděpodobně zachyceného mimo kolonku (na kohoutu nebo hadičkách).



Obr. 24: Eluční křivka – závislost procenta eluce uranu z kolonky DGA-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,1M HNO₃. Také došlo k vymytí americia z předešlých experimentů.

DGA-1, Load-²³³U-2

Byl znovu proveden experiment eluce uranu z kolonky DGA-1. Před sorpcí uranu byla kolonka promyta 1,8 mL (6 BV) 2M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 3,10 mL (10,3 BV) roztoku Load-²³³U-2 o celkové četnosti impulsů 2097 ± 20 cpm ($\sim 34,9$ Bq). Poté byl uran vymýván 2,57 mL (8,57 BV) 0,1M HNO₃ průtokem 1 % a celkem bylo vymyto 110 ± 1 %. Na **Obr. 25** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



Obr. 25: Eluční křivka – závislost procenta eluce uranu z kolonky DGA-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,1M HNO₃.

DGA-1, Load-²⁴¹Am-5

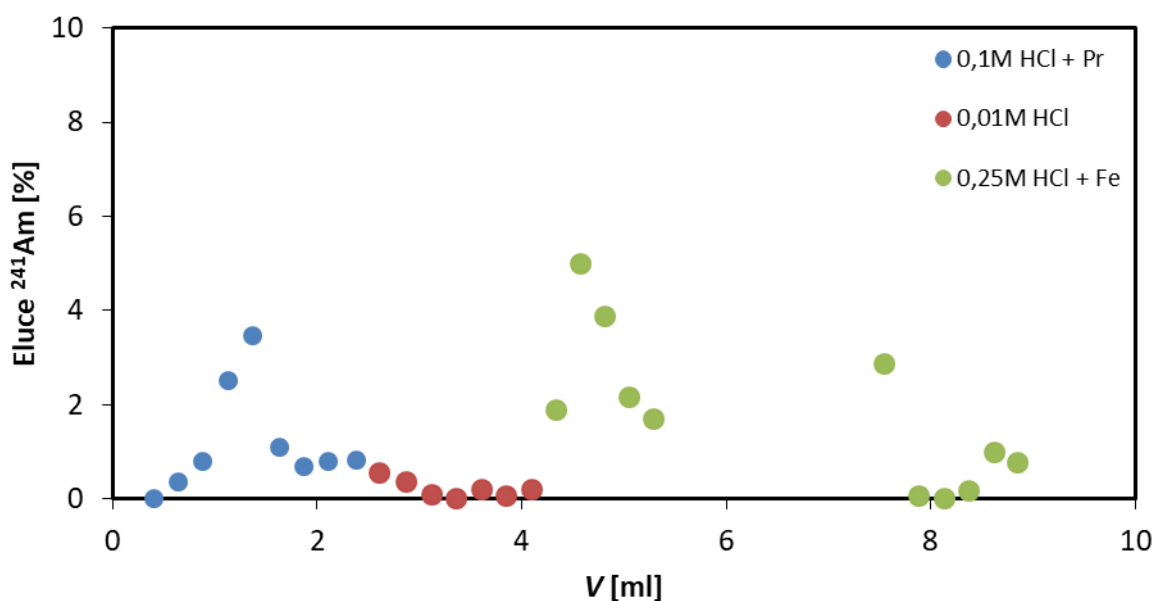
Byl proveden další experiment eluce americia z kolonky DGA-1. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,1 mL (7 BV) 1M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 2,25 mL (7,50 BV) roztoku Load-²⁴¹Am-5 o celkové četnosti impulsů 4375 ± 30 cpm ($\sim 72,9$ Bq). Poté byla kolonka promyta 2,18 mL (7,27 BV) 0,1M HNO₃.

Jako eluční činidlo v tomto experimentu byla zvolena 0,1M HCl s Pr³⁺, obsah Pr na 1mL 0,1M HCl byl $1,0 \cdot 10^{-9}$ g.mol⁻¹. Praseodym byl do roztoku 0,1M HCl přidán z naředěného 0,1M PrCl₃. Množství přídatku Pr bylo určeno na základě obsahu ²³³U v roztoku Load-²³³U-1. Eluční roztok byl takto zvolen za předpokladu, že v experimentu, kde americium bylo eluováno spolu s uranem, uran mohl sloužit jako nosič nebo eluent. Pr byl zvolen proto, že se v prostředí 0,1M HCl nesorbují na DGA kolonku a že může také sloužit jako nosič pro americium, aby usnadnil jeho eluci v případě, že problémy s elucí jsou způsobeny stopovým množstvím americia. Jako další eluční činidlo s nosičem byla zvolena 0,25M HCl s Fe³⁺, obsah Fe na 1 mL 0,25M HCl byl $1,8 \cdot 10^{-6}$ g.mol⁻¹. Železo bylo do roztoku 0,25M HCl přidáno jako navážka 6 mg FeCl₃.

Nejprve bylo americium eluováno 2,38 mL (7,93 BV) 0,1M HCl + Pr průtokem 8 ‰ a poté 1,98 mL (6,60 BV) stejného roztoku průtokem 1 ‰ (tento průtok byl použit pro další eluce).

Tímto způsobem bylo vymyto $10,5 \pm 0,3$ % americia. Poté bylo 0,01M HCl o objemu 1,72 mL (5,73 BV) vymyto $1,47 \pm 0,08$ % americia. Dále byla kolonka promyta 4,76 mL (15,9 BV) 0,25M HCl + Fe, čímž došlo k vymytí $19,5 \pm 0,4$ % americia. Celkem bylo vymyto pouze $31,5 \pm 0,6$ % americia celkovým objemem 8,85 mL (29,5 BV). Na **Obr. 26** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

Z tohoto experimentu opět vyplývá, že průtok 10 ‰ je pro eluci americia v tomto systému nevhodný a významně zmenšuje účinnost eluce. V kombinaci s tím teorie, že praseodym a železo poslouží jako nosič pro americium, a tím usnadní jeho eluci, se v tomto experimentu nepotvrdila.



Obr. 26: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-1 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,1M HCl + Pr, 0,01M HCl a 0,25M HCl + Fe.

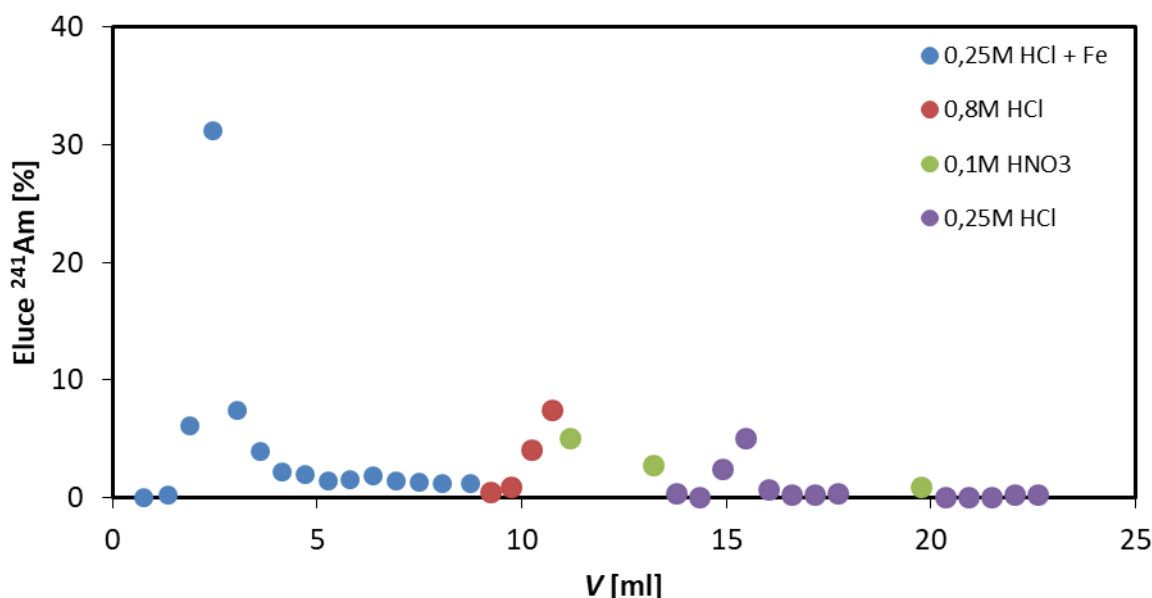
DGA-2, Load-²⁴¹Am-5 s 0,05M NaNO₂

Na nově připravené DGA-2 byl proveden další experiment separace americia. BV této kolonky je 1 mL, proto objemy roztoků budou uvedeny pouze v jednotkách mL, jelikož se rovnají objemu v jednotkách BV. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 1,4 mL 0,1M HNO₃ a 3,0 mL 1M HNO₃ průtokem 10 ‰. Na kolonku bylo přivedeno 2,11 mL roztoku Load-²⁴¹Am-5 s 0,05M NaNO₂ o celkové četnosti impulsů 4092 ± 29 cpm (~ 68,2 Bq). K roztoku bylo přidáno 15,6 mg NaNO₂ za účelem redukce možných přítomných

vyšších stavů americia na oxidační číslo tři, pokud byly přítomny. Poté byla kolonka promyta 5,59 mL 0,1M HNO₃. Není-li uvedeno jinak, průtok při promývání a sorpci byl vždy 10 ‰.

Jako eluční činidlo pro americium byl opět zvolen roztok 0,25M HCl + Fe. Jelikož BV kolonky DGA-2 (1,0 mL) je větší než kolonky DGA-1 (0,30 mL), byl pro tento experiment zvolen průtok eluce 4 ‰. Objemem 8,06 mL 0,25M HCl + Fe bylo průtokem 4 ‰ vymyto 63,4 ± 0,9 % americia. Po cca 18 hodinách byla kolonka eluována 0,8M HCl již průtokem 2 ‰, jelikož eluce průtokem 4 ‰ byla málo účinná a přídavek Fe eluci nezvýšil.

Objemem 1,99 mL 0,8M HCl bylo vymyto 20,7 ± 0,4 % americia. Poté byla kolonka promyta 0,1M HNO₃ objemem 2,48 mL, také průtokem 2 ‰. Po dalších cca 18 hodinách byla kolonka eluována 0,25M HCl průtokem 2 ‰ a objemem 4,52 mL bylo vymyto 10,2 ± 0,3 % americia. Poté byla kolonka znovu promyta 0,1M HNO₃ objemem 2,03 mL. Nakonec bylo objemem 2,84 mL 0,25M HCl při průtoku 2 ‰ vymyto 0,51 ± 0,05 % americia. Celkem bylo z DGA-2 kolonky touto kombinovanou elucí vymyto 94,7 ± 1,3 % americia objemem 22,6 mL. Na **Obr. 27** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

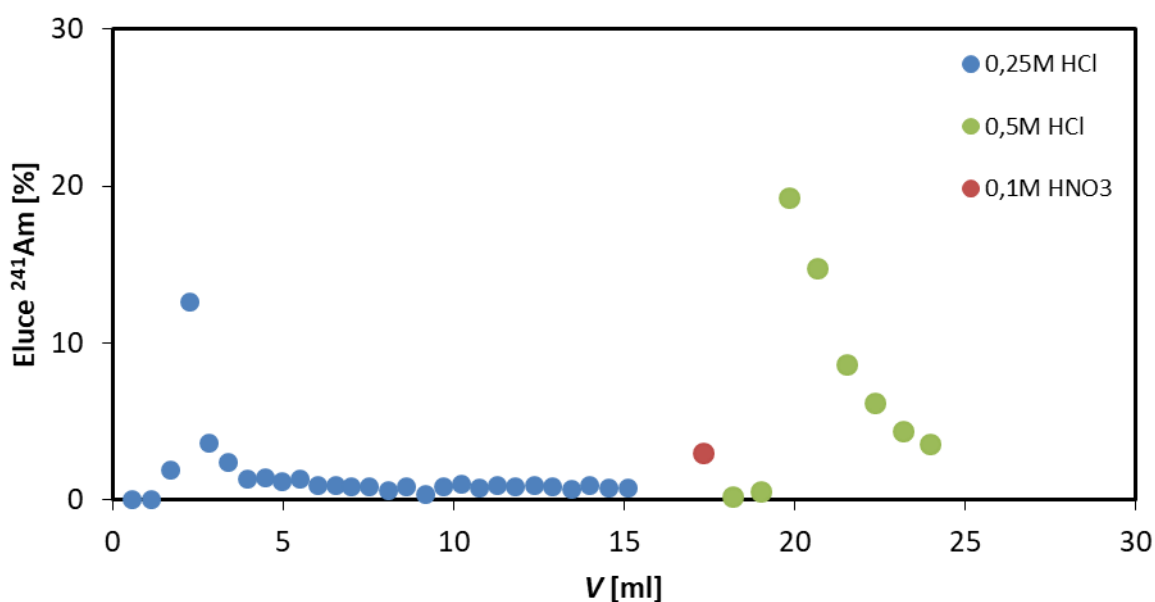


Obr. 27: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-2 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M HCl + Fe, 0,8M HCl a 0,25M HCl; 0,1M HNO₃ byla použita k promytí kolonky před začátkem a během eluce.

DGA-2, 1. Load-²⁴¹Am-6

Byl proveden další experiment eluce americia z kolonky DGA-2. Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,2 mL 0,1M HNO₃ a 1,7 mL 2M HNO₃. Na kolonku bylo přivedeno 2,21 mL roztoku Load-²⁴¹Am-6 o celkové četnosti impulsů 4349 ± 29 cpm (~ 68,2 Bq). Poté byla kolonka promyta 2,35 mL 0,1M HNO₃.

Americium bylo eluováno 15,5 mL 0,25M HCl průtokem 2 ‰. Tímto způsobem bylo vymyto $43,5 \pm 0,6$ %. Poté byla kolonka promyta 0,1M HNO₃ objemem 1,91 mL. Nakonec bylo objemem 6,65 mL 0,5M HCl vymyto $57,2 \pm 0,9$ % americia. Celkem bylo z DGA-2 kolonky vymyto 101 ± 1 % americia celkovým objemem 24,0 mL. Na **Obr. 28** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



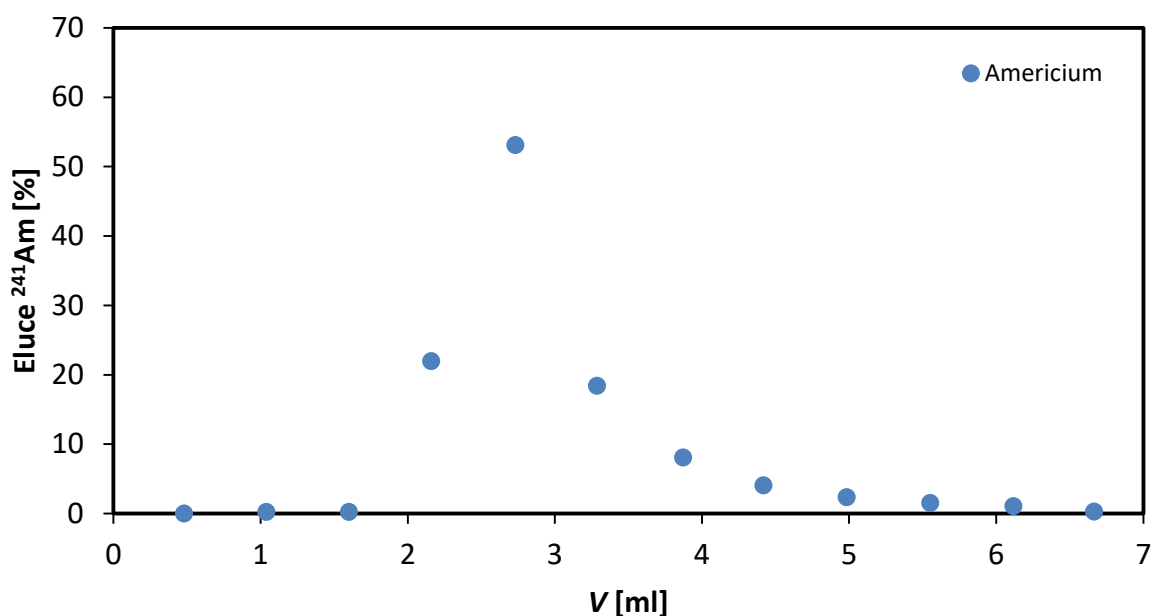
Obr. 28: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-2 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,25M HCl, 0,5M HCl; 0,1M HNO₃ byla použita k promytí kolonky před začátkem a během eluce.

DGA-3, 2. Load-²⁴¹Am-6

Byl proveden další experiment separace americia na nové kolonce DGA-3. Na kolonku bylo přivedeno 2,03 mL roztoku Load-²⁴¹Am-6 o celkové četnosti impulsů 3878 ± 28 cpm (~ 64,6 Bq). Před sorpcí americia byla kolonka promyta 1,4 mL 0,1M HNO₃ a 1,1 mL 2M HNO₃. Poté byla kolonka promyta 2,09 mL 0,1M HNO₃ průtokem 2 ‰.

Americium bylo eluováno roztokem 0,5M HCl průtokem 2 %. Po eluci kolonky objemem 0,48 mL byla eluce přerušena na 30 minut. Poté byla eluce znovu spuštěna a byl na ní spotřebován objem 6,75 mL 0,5M HCl. Celkem bylo 0,5M HCl vymyto 111 ± 1 % americia celkovým objemem 7,23 mL. Důvodem, proč bylo vymyto přes 100 % americia, může být opět vysvětlení přítomnosti zbytkového sorbovaného americia na kolonce z předešlých experimentů nebo stopové chování americia (zachycení mimo kolonku). Na **Obr. 29** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

Kombinace nižšího průtoku promýváním kolonky 0,1M HNO₃ po sorpci americia a plnění kolonky malým objemem elučního činidla s následným pozastavením eluce na 30 minut, aby se DGA nasýtila elučním roztokem, výrazně zvýšilo účinnost eluce a zároveň snížilo potřebný objem na eluci.

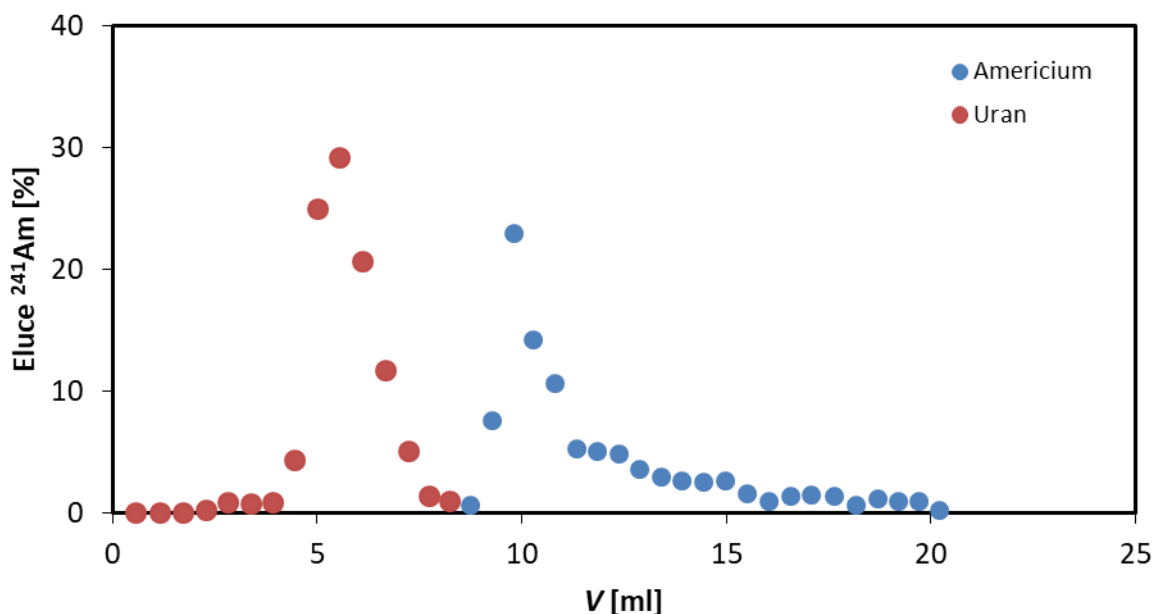


Obr. 29: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-3 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,5M HCl.

DGA-3, Load-²³³U-²⁴¹Am

Na kolonce DGA-3 byl proveden experiment separace americia a uranu. Na kolonku bylo přivedeno 1,70 mL roztoku Load-²³³U+²⁴¹Am o celkové četnosti impulsů 2911 ± 24 cpm (~ 48,5 Bq), z toho celková četnost impulsů pro uran byla 1155 ± 15 cpm (~ 19,2 Bq) a pro americium 1757 ± 19 cpm (~ 29,3 Bq). Před sorpcí americia a uranu byla kolonka promyta 1,5 mL 0,1M HNO₃ a 2,6 mL 2M HNO₃.

Nejprve byl z kolonky eluován uran 0,1M HNO₃ o objemu 8,26 mL průtokem 2 ‰. Tímto způsobem bylo vymyto 100 ± 1 % uranu. Americium bylo eluováno roztokem 0,5M HCl průtokem 2 ‰ a objemem 12,0 mL. Tímto způsobem bylo vymyto 95,2 ± 1,1 % americia. Celkové procento eluce pro americium a uran bylo 97,2 ± 1,1 %. Na **Obr. 30** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



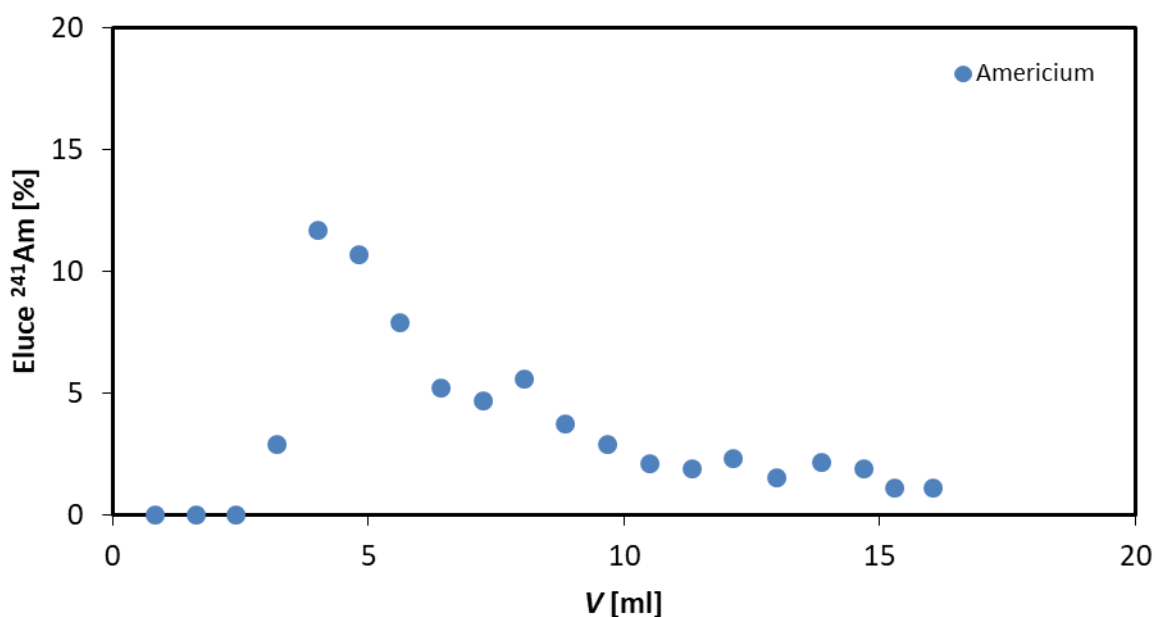
Obr. 30: Eluční křivka separace uranu a americia – závislost procenta eluce uranu a americia z kolonky DGA-3 na objemu elučního činidla. K eluci uranu byla použita 0,1M HNO₃ a k eluci americia 0,5M HCl.

TODGA-PAN-4, 3. Load-²⁴¹Am-6

Na nově připravené kolonce TODGA-PAN-4 byla provedena separace americia za obdobných podmínek, jako při separaci na DGA-3, 2. Load-²⁴¹Am-6 (**Obr. 29**). Na kolonku bylo přivedeno 2,23 mL roztoku Load-²⁴¹Am-6 o celkové četnosti impulsů 4713 ± 31 cpm (~ 78,5 Bq). Před sorpcí americia byla kolonka promyta 2,2 mL 0,1M HNO₃ a 2,0 mL 2M HNO₃. Poté byla kolonka promyta 1,88 mL 0,1M HNO₃ průtokem 2 ‰.

Americium bylo eluováno roztokem 0,5M HCl průtokem 2 ‰. Po eluci kolonky objemem 0,84 mL, byla eluce přerušena na 30 minut. Poté byla eluce znovu spuštěna a byl na ní spotřebován objem 15,2 mL 0,5M HCl. Celkem bylo 0,5M HCl vymyto 69,3 ± 1,1 % americia objemem 16,4 mL, zatímco obdobným způsobem eluce americia z DGA-3 kolonky

bylo procento eluce vyšší, a to $111 \pm 1 \%$, a objem spotřebovaný na eluci byl o více než polovinu nižší. Na **Obr. 31** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



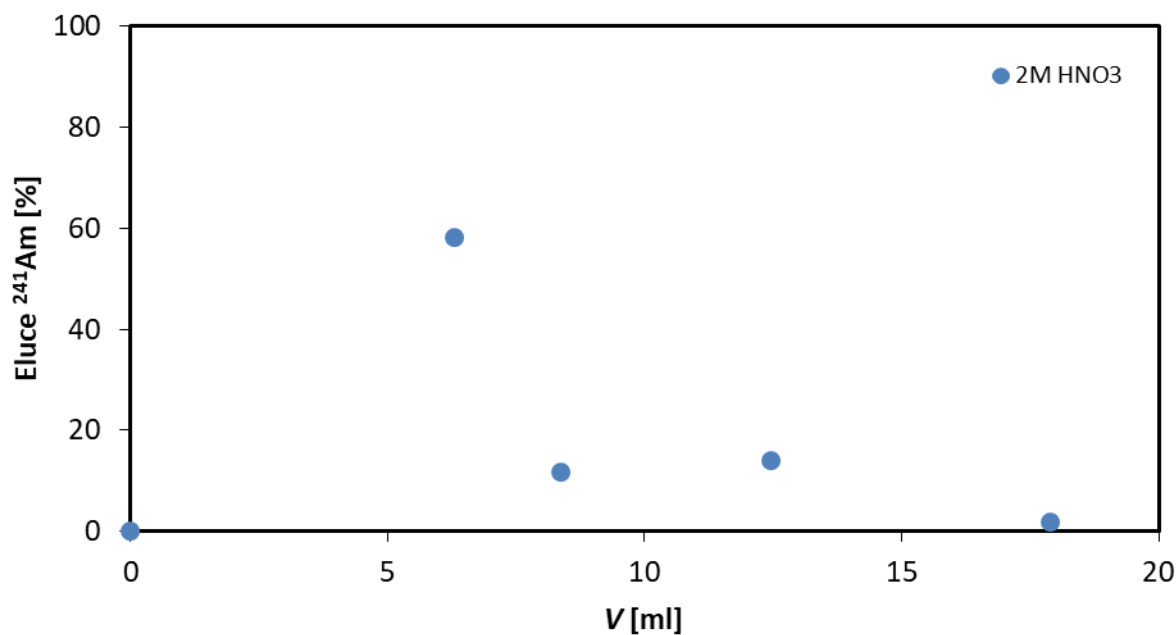
Obr. 31: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky TODGA-PAN-4 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,5M HCl.

8.3 Předkoncentrace – Dowex

Uhličitany uranu a americia by se podle obrázku **Obr. 12** měly chovat obdobně a být vázány jako komplexní uhličitany, a tedy zadržovány měničem aniontů Dowex 2x10 v CO_3^{2-} cyklu. Z tohoto měniče iontů je lze eluovat koncentrovaným roztokem NO_3^- iontů (kyselinou nebo solí). Účelem experimentů s přírodním uranem bylo ověřit, zda se uran na Dowex sorbuje a jestli ho poté bude možné vymýt 2M HNO_3 nebo 0,5M NaNO_3 . Pokud by experiment proběhl úspěšně, bylo by možné tento postup aplikovat na americium.

Eluce uranu z Dowexu 2M HNO_3

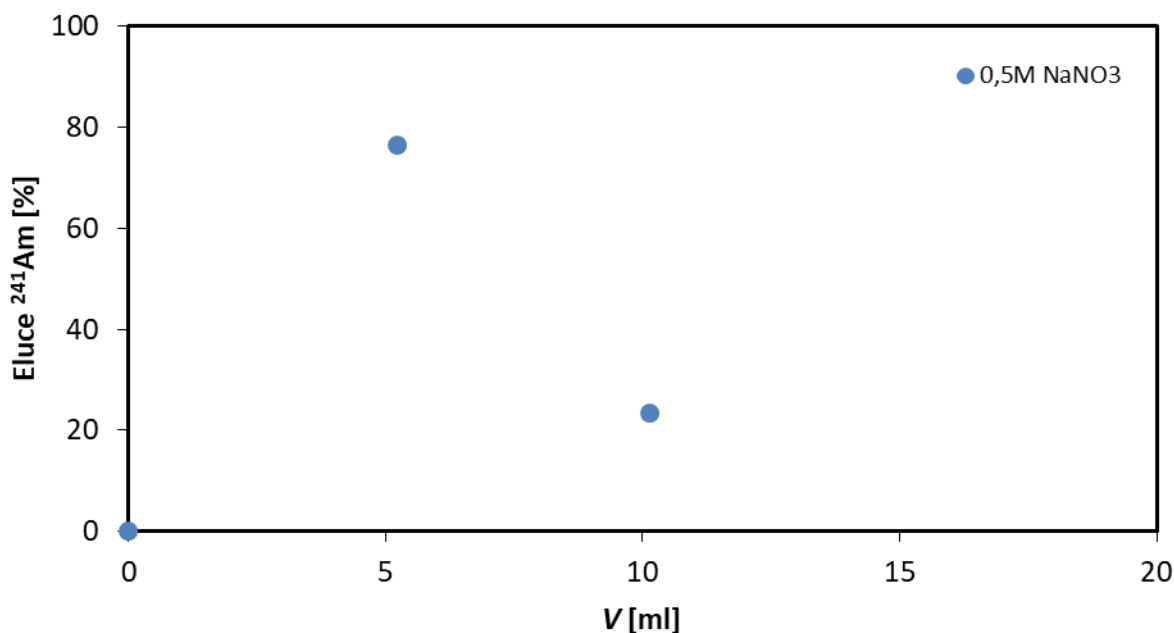
Objemem 6,29 mL 2M HNO_3 bylo z Dowexu (BV = 1,0 mL) vymyto $58,1 \pm 0,5 \%$ uranu, dalšími 2,09 mL bylo vymyto $11,7 \pm 0,2 \%$ a 4,09 mL $13,9 \pm 0,2 \%$. Nakonec byla kolonka promyta H_2O a objemem 5,42 mL bylo ještě vymyto $1,82 \pm 0,07 \%$ uranu. Celkově bylo vymyto $85,6 \pm 0,6 \%$ uranu objemem 17,8 mL. Ovšem po slití všech eluátů byl jejich celkový objem 17,4 mL a procento eluce uranu stanovené z odebraného alikvótu odpovídalo $87,7 \pm 0,6 \%$. Na **Obr. 32** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



Obr. 32: Eluční křivka – závislost procenta eluce uranu z kolonky plněné Dowexem 2x10 v CO_3^{2-} cyklu na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 2M HNO_3 .

Eluce uranu z Dowexu 0,5M Na_2NO_3

Objemem 5,21 mL 0,5M NaNO_3 bylo vymyto $76,6 \pm 0,5$ % uranu a dalšími 4,92 mL bylo vymyto $23,4 \pm 0,2$ %. Celkově bylo 0,5M NaNO_3 vymyto 108 ± 1 % uranu objemem 10,1 mL. Eluce uranu 0,5M NaNO_3 byla účinnější a rychlejší než 2M HNO_3 . Ovšem eluát v roztoku 2M HNO_3 lze bez dalších úprav sorbovat na DGA nebo TODGA-PAN kolonku. Na **Obr. 33** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.



Obr. 33: Eluční křivka – závislost procenta eluce uranu z kolonky plněné Dowexem 2x10 v CO_3^{2-} cyklu na objemu elučního činidla. K eluci byl použit 0,5M NaNO_3 .

Chování americia v roztoku uhličitanů s Fe^{3+} ionty

Měřeními alikvótů odebraných nad sraženinami Fe*A a Fe*B bylo zjištěno, že > 99,4 % americia se ve formě uhličitanů spolusrazilo s železem. Tento výsledek vyvrátil předpoklad, že se železo vysráží a americium zůstane v roztoku, který poté bude převeden na Dowex 2x10 v CO_3^{2-} cyklu.

Za účelem extrakce americia ze sraženiny byly provedeny pokusy promývání sraženiny Fe*A roztokem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ o různých koncentracích. Shrnutí výsledků extrakce americia je v **Tab. 11**. Kombinací promývání sraženiny celkovým objemem 26,25 mL různými koncentracemi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a 5% NH_4OH bylo do roztoku převedeno pouze $28,2 \pm 3,2$ % americia ze sraženiny s železem. Tento postup tedy nelze použít jako metodu separace a předkoncentrace americia na měniči aniontů v CO_3^{2-} cyklu, proto tato metoda nebyla dále zkoumána. Nicméně z tabulky je zřejmé, že při vyšších koncentracích NH_4OH a uhličitanů přece jen k nějakému převodu americia do roztoku dochází a případné dynamické uspořádání tohoto experimentu by mohlo v dalším výzkumu přinést slibnější výsledky.

Tab. 11: Přehled výsledků extrakce americia ze sraženiny s železem.

Přídavek	V [mL]	E [%]
0,5M (NH₄)₂CO₃	5	0,31 ± 0,08
1M (NH₄)₂CO₃	5	0,63 ± 0,11
2M (NH₄)₂CO₃	5	5,71 ± 0,34
5% NH₄OH	0,25	15,1 ± 0,5
2M (NH₄)₂CO₃ a 5% NH₄OH	5 a 0,5	1,19 ± 0,14
2M (NH₄)₂CO₃ a 5% NH₄OH	5 a 0,5	5,21 ± 0,29
Celkem	26,25	28,2 ± 0,7

8.4 Celý postup separace

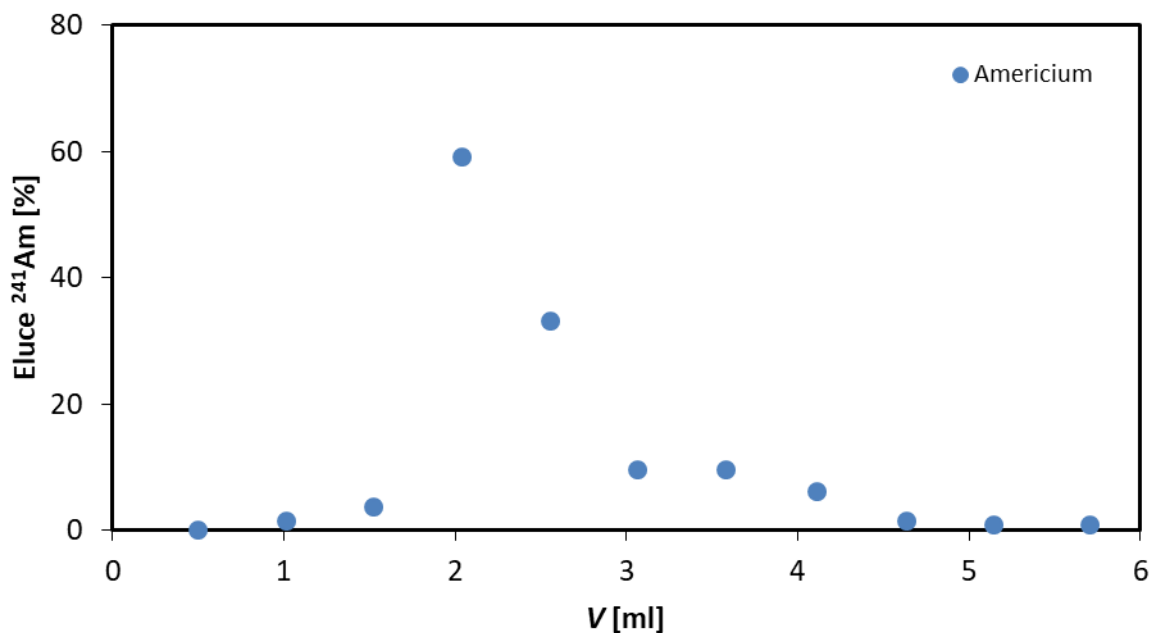
Výtěžek spolusrážení ²⁴¹Am s TBOT byl stanoven jako > 99,4 %. Americium bylo z této sraženiny vylouženo 2M HNO₃, a z roztoku nad sraženinou byl odebrán alikvót pro LSC měření. Přepočtena četnost impulsů alikvótu odpovídá 106 % původně přidané aktivity – veškeré americium se ze sraženiny uvolnilo.

Na kolonku DGA-3 bylo přivedeno 3,59 mL tohoto roztoku o celkové četnosti impulsů 251 ± 7 cpm (~ 4,18 Bq). Před sorpcí americia byla kolonka promyta 1,6 mL 0,1M HNO₃ a 1,6 mL 2M HNO₃. Poté byla kolonka promyta 1,81 mL 0,1M HNO₃ průtokem 2 ‰.

Americium bylo eluováno roztokem 0,5M HCl průtokem 2 ‰. Po eluci kolonky objemem 0,50 mL, byla eluce přerušena na 30 minut. Poté byla eluce znovu spuštěna a byl na ní spotřebován objem 5,21 mL elučního roztoku. Celkem bylo 0,5M HCl vymyto 166 ± 4 % americia.

Procento eluce výrazně převyšuje použité množství americia. Jelikož při tomto experimentu bylo oproti předešlým experimentům sobrováno americium o výrazně menší aktivitě, lze předpokládat, že procento eluce je navýšeno z důvodu eluce nevymytého americia během předešlých experimentů. Přičtením teoretického zbytku americia z experimentu separace uranu a americia, a to 81 ± 4 cpm (~ 1,34 Bq) k sorbovanému americium v tomto experimentu, procento eluce klesne na 126 ± 3 %, ovšem na kolonce nebo mimo ní mohlo být zachycené zbytkové americium i z dřívějších experimentů. Na **Obr. 34** je znázorněna eluční křivka pro tento experiment.

Ze změřených alikvótů odebraných nad připravenou fluoridovou maticí z eluátu americia v 0,5M HCL byl stanoven výtěžek srážení americia s PrF_3 a PbF_2 jako $> 97,9 \%$. To ukazuje na téměř kvantitativní spolusrážení vhodné i pro separaci a přípravu terčů ze stopových množství Am.



Obr. 34: Eluční křivka – závislost procenta eluce americia z kolonky DGA-3 na objemu elučního činidla. K eluci byla použita 0,5M HCl.

9 Shrnutí a závěr

V teoretické části byl zpracován přehled separačních metod v současnosti používaných pro americium, případně i blízkých aktinoidů, přičemž pozornost byla věnována zejména nejúčinnější a nejvíce využívané extrakční chromatografii. Dále byly shrnuty metody stanovení americia. Mezi nejúčinnější radiometrické metody měření americia patří spektrometrie záření alfa. Ta se ovšem nemůže rovnat citlivosti hmotnostně spektrometrických metod, především metodě AMS. Citlivost měření metodou AMS může být navíc významně zvýšena použitím terčových matric na bázi fluoridů, které v porovnání s běžně používanými oxidickými matricemi mohou poskytovat vyšší hodnoty iontových proudů a umožňuje tak dosažení ještě nižších detekčních limitů.

V rámci experimentální části byl testován navrhovaný postup metody přípravy fluoridové matrice pro americium. Spolusrážením americia s různými poměry PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pomocí 40% kyseliny fluorovodíkové vznikaly fluoridové matrice. Výtěžek tohoto spolusrážení byl > 99,6 %. Výtěžek spolusrážení stanovený z přípravy neznačených sraženin byl nejvyšší pro poměr PrCl_3 a $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 1 : 4, a to 81 %. Uvedené výtěžky jsou velmi dobré a postačují pro přípravu terčových matric.

Dále byly testovány dvě navržené metody koncentrování americia. Principem první testované metody bylo převedení roztoku americia ve formě uhličitanů na kolonku s měničem aniontů Dowex 2x10 v CO_3^{2-} cyklu a následná eluce americia roztokem NO_3^- iontů (**Obr. 32 a Obr. 33**). Tato metoda ovšem nebyla vhodná, jelikož americium se spolusrázilo s přidanými Fe^{3+} ionty. Principem druhé testované metody bylo spolusrážení americia z vodného roztoku přídatkem sloučeniny TBOT. Po vzniku sraženiny bylo americium kvantitativně vylouženo 2M HNO_3 a přivedeno na DGA kolonku. Spolusrážení s hydratovaným TiO_2 se ukázalo jako rychlá a efektivní metoda, která navíc umožňuje další rozšíření postupů na přímé měření takto připravené sraženiny nebo její dalšího zpracování separačními metodami.

Studium a charakterizace navrženého separačního postupu proběhly řadou modelových experimentů separace americia na materiálech TODGA-PAN a DGA Resin Normal. V první řadě bylo zjištěno, že se americium na oba materiály sorbuje z více než 99,1 %. Dále byla provedena optimalizace podmínek pro eluci americia z uvedených extrakčních materiálů.

Pro dosažení dostatečné účinnosti eluce, byl použit průtok maximálně $1,4 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$. Aby bylo dosaženo eluce americia co nejmenším objemem elučního činidla, bylo nutné po sorpci

americiuma promýt kolonku 0,1M HNO₃ a to taktéž maximálním průtokem 1,4 BV.h⁻¹. Nejúčinnějším elučním činidlem pro eluci americiuma z DGA Resinu byla 0,5M HCl (**Obr. 29**). Nejúčinnějším elučním činidlem pro TODGA-PAN materiál byla 0,25M kyselina šťavelová (**Obr. 18**), jelikož dokázala na rozdíl od zředěných roztoků HCl eluovat americium i při vyšším průtoku (11 BV.h⁻¹), ovšem na eluci americiuma byl spotřebován mnohem vyšší objem elučního činidla, než při eluci z DGA kolonky 0,5M HCl (**Obr. 31**).

Protože nedocházelo k úplné eluci americiuma z materiálu TODGA-PAN a DGA, byl testován vliv přísad Pr³⁺ a Fe³⁺ k elučnímu činidlu. Na základě experimentu separace uranu (**Obr. 24**), kde došlo k vymytí americiuma zachyceného pravděpodobně mimo kolonku, bylo předpokládáno, že Pr³⁺ a Fe³⁺ mohou sloužit jako nosiče pro americium (stejně jako uran) za účelem usnadnění jeho eluce v případě, že problémy s elucí jsou způsobeny stopovým množstvím americiuma. Přídavkem těchto iontů ovšem ke zvýšení účinnosti eluce nedošlo, spíše naopak byla za jejich použití eluce americiuma náročnější (**Obr. 26 a Obr. 27**).

Po provedení experimentů na TODGA-PAN (**Obr. 31**) a DGA materiálu (**Obr. 29**) za stejných podmínek bylo stanoveno, že DGA materiál je pro separaci americiuma účinnější a zároveň na eluci je spotřebován menší objem elučního činidla.

Na DGA materiálu byly také provedeny modelové experimenty separace uranu (**Obr. 24 a Obr. 25**). Obdobně jako americium se uran na DGA materiál sorboval se ztrátou menší než 0,9 %. Provedením separace za optimalizovaných podmínek byl uran úspěšně eluován z DGA kolonky. Také byl úspěšně proveden experiment vzájemné separace Am a U (**Obr. 30**), jež byly vpraveny na kolonku z jednoho roztoku. Procento eluce pro uran bylo při vzájemné separaci od americiuma 100 ± 1 % a pro americium 95,2 ± 1,1 %.

Kombinací provedených experimentů byl vyvinut celý separační postup pro stanovení americiuma metodou AMS ve fluoridové matici. Provedení tohoto postupu bylo následující. Nejprve bylo americium za účelem jeho koncentrování vysráženo s hydratovaným TiO₂ přísadkou sloučeniny TBOT. Poté bylo americium ze vzniklé sraženiny vylouženo 2M HNO₃. Tento roztok byl převeden na DGA kolonku, kde bylo americium účinně odseparováno (**Obr. 34**). Z eluátu americiuma v 0,5M HCl byla připravena fluoridová matrice spolusražením s PrF₃ a PbF₂, v poměru 1 : 4 vstupných sloučenin PrCl₃ a Pb(NO₃)₂, s výtěžkem spolusražení > 97,9 %.

Uvedený postup prokázal funkčnost celé navržené metody, dosažené výtěžky jednotlivých kroků jsou dostatečně vysoké, aby mohly být navrhované postupy aplikovány a otestovány s reálnými vzorky životního prostředí nebo biologických materiálů. Byly tak splněny cíle práce a získáno několik důležitých poznatků o chování americia. Cílem budoucího výzkumu je otestovat připravené fluoridové matrice pro americium měřením na AMS.

10 Seznam zkratek

AMS – Urychlovačová hmotnostní spektrometrie

DGA – Diglykolamid

EC – Extrakční chromatografie

ICP-MS – Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LSC – Kapalinová scintilační spektrometrie

TBOT – Tetra-n-butylorthotitanát

TIMS – Hmotnostní spektrometrie s termální ionizací

TODGA-PAN – Tetra-n-oktyldiglykolamid

11 Literatura

- [1] V. Majer, *Základy jaderné chemie*, Druhé vydá. Brno: SNTL - Nakladatelství technické literatury, n. p., 1981.
- [2] J. John, “Chemie supertěžkých prvků - test mezi platnosti periodického zákona,” *Chem. List.*, pp. 205–215, 2019.
- [3] B. Y. Nagame and M. Hirata, “Production and properties of transuranium elements,” vol. 393, pp. 377–393, 2011, doi: 10.1524/ract.2011.1853.
- [4] A. Zeman, *Chemie radioaktivních prvků*. Praha: FJFI, 1987.
- [5] E. McMillan and P. H. Abelson, “Radioactive element 93,” *Phys. Rev.* 57, p. 1185.
- [6] S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [7] M. E. Ketterer and S. C. Szechenyi, “Determination of plutonium and other transuranic elements by inductively coupled plasma mass spectrometry: A historical perspective and new frontiers in the environmental sciences,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 7, pp. 719–737, 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.04.018.
- [8] S. K. Aggarwal, “A review on the mass spectrometric studies of americium: present status and future perspective,” pp. 43–56, 2018, doi: 10.1002/mas.
- [9] Z. H. Kazi, J. R. Cornett, X. Zhao, and L. Kieser, “Americium and plutonium separation by extraction chromatography for determination by accelerator mass spectrometry,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 829, pp. 75–80, 2014, doi: 10.1016/j.aca.2014.04.044.
- [10] D. H. Oughton *et al.*, “Plutonium from Mayak: Measurement of isotope ratios and activities using accelerator mass spectrometry,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 10, pp. 1938–1945, 2000, doi: 10.1021/es990847z.
- [11] E. P. Hardy, P. W. Krey, and H. L. Volchok, “Global Inventory and Distribution of Fallout Plutonium,” *Nature*, vol. 241, no. 5390, pp. 444–445, 1973, doi: 10.1038/241444a0.
- [12] D. K. Smith, D. L. Finnegan, and S. M. Bowen, “An inventory of long-lived radionuclides residual from underground nuclear testing at the Nevada test site, 1951-

- 1992,” *J. Environ. Radioact.*, vol. 67, no. 1, pp. 35–51, 2003, doi: 10.1016/S0265-931X(02)00146-7.
- [13] S. F. Boulyga, M. Zoriy, M. E. Ketterer, and J. S. Becker, “Depth profiling of Pu, ²⁴¹Am and ¹³⁷Cs in soils from southern Belarus measured by ICP-MS and α and γ spectrometry,” *J. Environ. Monit.*, vol. 5, no. 4, pp. 661–666, 2003, doi: 10.1039/b303621a.
- [14] W. H. Runde and W. W. Schulz, “Americium,” in *Morss L.R., Edelstein N.M., Fuger J. (eds) The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, 2008.
- [15] P. Horwitz, R. Chiarizia, M. L. Dietz, H. Diamond, and D. M. Nelson, “Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 281, pp. 361–372, 1993.
- [16] C. Kim and N. Vajda, “Determination of ²⁴¹Am isotope: a review of analytical methodology,” *J Radioanal Nucl Chem*, pp. 341–366, 2010, doi: 10.1007/s10967-010-0475-y.
- [17] M. Pimpl and R. H. Higgy, “Improvement of Am and Cm determination in soil samples,” vol. 248, no. 3, pp. 537–541, 2001.
- [18] R. J. Cornett, Z. H. Kazi, X. L. Zhao, M. G. Chartrand, R. J. Charles, and W. E. Kieser, “Actinide measurements by AMS using fluoride matrices,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 361, pp. 317–321, 2015, doi: 10.1016/j.nimb.2015.02.039.
- [19] F. D. Hindman, “Neodymium Fluoride Mounting for Alpha Spectrometric Determination of Uranium, Plutonium, and Americium,” *Anal. Chem.*, pp. 2460–2461, 1983, doi: 10.1021/ac00264a068.
- [20] L. H. Baetslé, T. Wakabayashi, and S. Sakurai, “Status and assessment report on actinide and fission product partitioning and transmutation,” 1999.
- [21] “Nukleares Recycling,” *Wasserchemische Gesellschaft*, 2020. <http://archiv.aktuellewochenschau.de/2010/w45/woche45.html> (accessed Aug. 10, 2020).
- [22] J. Jernström, J. Lehto, and M. Betti, “On-line separation of Pu(III) and Am(III) using

- extraction and ion chromatography,” vol. 274, no. 1, pp. 95–102, 2007, doi: 10.1007/s10967-006-6909-x.
- [23] R. A. Fjeld, T. A. Devol, J. D. Leyba, and A. Paulenova, “Measurement of radionuclides using ion chromatography and on-line radiation detection,” vol. 263, no. 3, pp. 635–640, 2005.
- [24] J. N. Mathur, M. S. Murali, and K. L. Nash, “Solvent Extraction and Ion Exchange Actinide Partitioning - A Review,” no. April 2013, pp. 37–41, 2007.
- [25] “Extraction Chromatography Technical Documentation - All Resins.” [Online]. Available: www.triskem-international.com.
- [26] K. Van Hecke and P. Goethals, “Research on Advanced Aqueous Reprocessing of Spent Nuclear Fuel : Literature Study,” p. 87, 2006.
- [27] E. P. Horwitz, L. J. Satrioi, and C. A. A. Bloomqtast, “The Extraction of Californium and Einsteinium with a High Molecular Quaternaty Ammonium Nitrate,” vol. 29, no. 1966, pp. 2033–2040, 1967.
- [28] E. P. Horwitz, “Novel Extraction of Chromatographic Resins Based on Tetraalkyldiglycolamides : Characterization and Potential Applications,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, no. December 2012, pp. 37–41, 2007, doi: 10.1081/SEI-200049898.
- [29] “DGA Resin (Normal and Branched),” 2015. [Online]. Available: www.triskem-international.com.
- [30] F. Šebesta, “Exchanger Composed from an Active Component and a Binding Organic Matrix and the Way of Its Production,” *Czech Pat. A.O.273 369*, 1992.
- [31] K. Van Hecke and G. Modolo, “Separation of actinides from Low Level Liquid Wastes (LLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 261, no. 2, pp. 269–275, 2004, doi: 10.1023/B:JRNC.0000034858.26483.ae.
- [32] J. Šuřáková, J. John, and F. Šebesta, “Study of Old Extractants Based on Malonamides, Diglycolamides, and Bipyridines for the Partitioning of Minor Actinides from High Active Wastes,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 56, pp. 589–597, 2006.

- [33] X. Dai, M. Christl, S. Kramer-tremblay, and H. Synal, "Determination of Atto- to Femtogram Levels of Americium and Curium Isotopes in Large-Volume Urine Samples by Compact Accelerator Mass Spectrometry," pp. 1–6, 2016, doi: 10.1021/acs.analchem.5b04546.
- [34] B. M. H. Lee, J. H. Park, and K. Song, "Determination of Plutonium, Uranium and Americium/Curium Isotopes in Environmental Samples with Anion Exchange, UTEVA, Sr and DGA resin," vol. 194, pp. 189–194, 2011, doi: 10.1524/rcpr.2011.0034.
- [35] X. Hou and P. Roos, "Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples," *Anal. Chim. Acta*, vol. 608, no. 2, pp. 105–139, 2008, doi: 10.1016/j.aca.2007.12.012.
- [36] D. Karamanis, K. G. Ioannides, and K. C. Stamoulis, "Determination of ^{226}Ra in aqueous solutions via sorption on thin films and α -spectrometry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 573–574, pp. 319–327, 2006, doi: 10.1016/j.aca.2006.03.024.
- [37] S. Antoniou, A. Tsiaili, and I. Pashalidis, "Alpha radiometry of uranium in surface and ground waters by liquid scintillation counting after separation of the radionuclide by cation exchange," *Radiat. Meas.*, vol. 43, no. 7, pp. 1294–1298, 2008, doi: 10.1016/j.radmeas.2008.02.015.
- [38] X. Hou, W. Chen, Y. He, and B. T. Jones, "Analytical atomic spectrometry for nuclear forensics," *Appl. Spectrosc. Rev.*, vol. 40, no. 3, pp. 245–267, 2005, doi: 10.1081/ASR-200064495.
- [39] W. Kutschera, "Accelerator mass spectrometry – from DNA to astrophysics," *EPJ Web Conf.*, vol. 63, p. 03001, 2013, doi: 10.1051/epjconf/20136303001.
- [40] K. J. Dong *et al.*, "Measurement of ultra-low potassium contaminations with Accelerator Mass Spectrometry," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 582, no. 2, pp. 381–389, 2007, doi: 10.1016/j.nima.2007.08.242.
- [41] M. Christl, X. Dai, J. Lachner, S. Tremblay, and H. Synal, "Low Energy AMS of Americium and Curium," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, no. 331, pp. 225–232,

2014.

- [42] X.-L. Zhao, M.-J. Nadeau, L. R. Kilius, and A. E. Litherland, “The first detection of naturally-occurring ^{236}U with accelerator mass spectrometry,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 92, no. 1, pp. 249–253, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96014-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96014-3).
- [43] X.-L. Zhao, M.-J. Nadeau, M. A. Garwan, L. R. Kilius, and A. E. Litherland, “Radium, actinides, and their molecular negative ions from a cesium sputter ion source,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 92, no. 1, pp. 258–264, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96016-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96016-X).
- [44] L. K. Fifield *et al.*, “Accelerator mass spectrometry of plutonium isotopes,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 117, no. 3, pp. 295–303, 1996, doi: [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00287-X](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00287-X).
- [45] T. A. Brown, A. A. Marchetti, R. E. Martinelli, C. C. Cox, J. P. Knezovich, and T. F. Hamilton, “Actinide measurements by accelerator mass spectrometry at Lawrence Livermore National Laboratory,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 223–224, pp. 788–795, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2004.04.146>.
- [46] E. Hrnccek, P. Steier, and A. Wallner, “Determination of plutonium in environmental samples by AMS and alpha spectrometry,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 63, no. 5, pp. 633–638, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.05.012>.
- [47] E. Chamizo, S. M. Enamorado, M. García-León, M. Suter, and L. Wacker, “Plutonium measurements on the 1MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 22, pp. 4948–4954, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.08.001>.
- [48] S. M. J. Sanders, “Excretion of ^{241}Am and ^{244}Cm Following Two Cases of Accidental Inhalation,” *Health Phys.*, vol. 27, no. 4, 1974, [Online]. Available: https://journals.lww.com/health-physics/Fulltext/1974/10000/Excretion_of_241Am_and_244Cm_Following_Two_Cases.4.aspx.

- [49] M. Thein, J. Bogard, and K. Eckerman, “Estimation of ^{244}Cm intake by bioassay measurements following a contamination incident,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 58, no. 58, pp. 99–104, 1989, [Online]. Available: <https://www.unhcr.org/publications/manuals/4d9352319/unhcr-protection-training-manual-european-border-entry-officials-2-legal.html?query=excom> 1989.
- [50] Z. Wang *et al.*, “Rapid method for accurate determination of actinides (U, Th, Pu and Am) in water samples for emergency response,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 315, no. 1, pp. 103–110, 2018, doi: 10.1007/s10967-017-5640-0.
- [51] X. Zhao, W. E. Kieser, X. Dai, N. D. Priest, J. Eliades, and A. E. Litherland, “Preliminary studies of Pu measurement by AMS using PuF_4^- ,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 294, pp. 356–360, 2013, doi: 10.1016/j.nimb.2012.01.056.
- [52] Z. H. Kazi, R. J. Cornett, X. Zhao, and W. E. Kieser, “Comparison of the measurement of Pu and Am isotopes by AMS using fluoride and oxide anion beams,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 30, no. 10, pp. 2235–2240, 2015, doi: 10.1039/c5ja00195a.
- [53] P. P. Povinec *et al.*, “Joint Bratislava–Prague studies of radiocarbon and uranium in the environment using accelerator mass spectrometry and radiometric methods,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 304, no. 1, pp. 67–73, 2015, doi: 10.1007/s10967-014-3618-8.
- [54] T. Prášek, “Příprava terčových materiálů pro AMS měření,” ČVUT v Praze, 2017.
- [55] M. Bilous, “Ultrastopová analýza štěpných i aktivačních produktů,” ČVUT v Praze, 2018.
- [56] J. Lehto and X. Hou, *Chemistry and Analysis of Radionuclides*, no. December 2010. 2010.
- [57] I. Špendlíková, “Sample preparation development for ^{236}U determination by AMS,” ČVUT v Praze, 2015.
- [58] J. Raindl, “Vývoj a testování postupů pro separaci uranu z přírodních vod sorpčními materiály na bázi TiO_2 ,” ČVUT v Praze, 2013.
- [59] G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, 4th ed. 2010.