

STANOVENÍ PLUTONIA A DALŠÍCH VYBRANÝCH AKTINOIDŮ METODOU URYCHLOVAČOVÉ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

KATEŘINA FENCLOVÁ, MOJMÍR NĚMEC a TOMÁŠ PRÁŠEK

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19, Praha 1
katerina.fenclova@fffi.cvut.cz

Došlo 1.12.22, přijato 2.1.23.

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS) je velice citlivá metoda určená pro detekci ultrastopových koncentrací radionuklidů s dlouhým poločasem přeměny. Mezi tyto radionuklidy patří i ty ze skupiny aktinoidů, a to zejména uran, plutonium, neptunium a amerícium, stanovené v různých typech vzorků životního prostředí. Tento článek je zaměřen především na stanovení izotopů plutonia, jež se do životního prostředí dostávají lidskou jadernou činností. Jedná se zejména o ^{239}Pu a ^{240}Pu , kde díky stanovení jejich vzájemného poměru lze identifikovat původ a typ zdroje emise, tedy rozlišit plutonium, které vzniklo při použití či testování jaderných zbraní nebo v různých typech jaderných reaktorů. Sledování aktinoidů metodou AMS je významné zejména v environmentálních studiích, kde lze jednotlivé radionuklidy jako ^{236}U , ^{237}Np , ^{239}Pu , ^{240}Pu a ^{241}Am použít jako stopovače přírodních procesů, zejména proudění, migrace a sedimentace. Při přípravě vzorku pro AMS je nejprve nutné zakonzentrování aktinoidů z velkých objemů či rozklad vzorku, proces také zahrnuje separaci aktinoidů od ostatních prvků a v mnoha případech také od sebe samotných, a to z důvodu eliminace izobarických interferencí. V tomto článku jsou proto popsány separační postupy aktinoidů z různých přírodních vzorků a proces stanovení ^{239}Pu metodou AMS, který zahrnuje i přípravu terčových materiálů a to jak na bázi oxidů, tak i fluoridů, jelikož druh, způsob přípravy a výsledné složení matrice jsou hlavní vlastnosti, které ovlivňují měření a souvisí s přítomností izobarických interferencí, množstvím vzorku potřebného k analýze a dosaženým limitem detekce.

Klíčová slova: plutonium, urychlovačová hmotnostní spektrometrie, aktinoidy

Obsah

1. Úvod
2. Sledování plutonia a ostatních aktinoidů metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie
3. Separace plutonia ze vzorku mořské vody
4. Separace a stanovení aktinoidů ze vzorku korálu
5. Příprava terčové matrice plutonia
6. Stanovení ^{239}Pu na systému AMS MILEA
7. Závěr

1. Úvod

V současné době patří urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS) k nejcitlivějším analytickým metodám. Je vhodná ke stanovení řady nuklidů, ať už přírodního nebo antropogenního původu. Předmětem zájmu jsou především radionuklidy, které jsou díky dlouhému poločasu přeměny radiometricky obtížně stanovitelné a v životním prostředí (ŽP) se vyskytují ve stopových koncentracích, a to buď v důsledku lidské jaderné činnosti, nebo jako produkt jaderných reakcí kosmického záření. Do výše zmíněných skupin patří i prvky ze skupiny transuranů, zejména plutonium, neptunium a amerícium.

Z hlediska požadavků na analýzu jsou základní izotopy plutonia uvedené v tab. I – ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{242}Pu a ^{244}Pu . Z pohledu ukládání a manipulace s radioaktivními odpady a jadernými materiály má díky vyšší produkci a delšímu poločasu přeměny význam zejména stanovení ^{239}Pu a ^{240}Pu . Tyto dva izotopy se alfa spektrometrií nedají prakticky odlišit, zatímco metodou AMS lze určit jejich individuální koncentrace¹.

Přirozeně se vyskytuje pouze izotop plutonia ^{239}Pu , a to ultrastopově v některých uranových rudách, kde vzniká jadernými reakcemi ^{238}U s neutrony³, případně ^{244}Pu , o kterém se předpokládá, že je produkován při explozích supernov obdobným mechanismem⁴. V řádově vyšších, nicméně stále velmi stopových koncentracích, se výše uvedené izotopy Pu vyskytují v životním prostředí jako důsledek lidské jaderné činnosti. Odhaduje se, že do atmosféry bylo při testech jaderných zbraní celkově uvolněno přibližně 15 PBq $^{239+240}\text{Pu}$ (cit.⁵), příspěvky ostatních známých zdrojů – přepracování jaderného paliva v závodech v Sellafieldu a La Hague, havárie satelitů a nosičů jaderných zbraní, či havárie jaderné elektrárny v Černobylu – se odhadují jako o jeden až několik řádů nižší. Stanovení vzájemného poměru ^{240}Pu a ^{239}Pu má velký význam pro identifikaci původu a typu zdroje plutonia, kde díky rozdílným poměrům $^{238,240,241,242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ lze odlišit plutonium,

Tabulka I
Vlastnosti vybraných izotopů plutonia²

Nuklid	Typ přeměny, výtěžek	$T_{1/2}$ (r)	Dceřinný nuklid	Energie v MeV (výtěžek)
²³⁸ Pu	α , 100 %	87,7	²³⁴ U	5,499 (70,91 %), 5,456 (28,98 %)
²³⁹ Pu	α , 100 %	24 110	²³⁵ U	5,156 (73,3%), 5,144 (15,1%), 5,105 (11,5%)
²⁴⁰ Pu	α , 100 %	6 563	²³⁶ U	5,168 (72,8%), 5,123 (27,1%)
²⁴¹ Pu	β^- , 99,99 %	14,3	²⁴¹ Am	0,02*
²⁴² Pu	α , 100 %	37 330	²³⁸ U	4,9 (77,5%), 4,856 (22,4%)
²⁴⁴ Pu	α , 99,9 %	$8 \cdot 10^7$	²⁴⁰ U	4,589 (80,6%), 4,546 (19,4%)

* $E_{\beta, \max}$: maximální energie beta částic pro daný rozpad

jež vzniklo při použití či testování jaderných zbraní nebo v různých typech jaderných reaktorů. Měření vzájemných izotopických poměrů izotopů Pu i izotopických poměrů ostatních aktinoidů včetně uranu je proto zásadní při analýzách materiálů patřících do sféry záruk o neššíření jaderných materiálů, při identifikaci kontaminace z jaderného spadu nebo jiné jaderné činnosti. Z pohledu AMS není stanovení izotopů plutonia díky neexistenci stabilních izotopů jednoduché, v případě izobarické interference s ²³⁸U u ²³⁸Pu vůbec možné, a nejčastěji je využíváno stanovení poměrů ^{240,241}Pu/²³⁹Pu. Stanovení ²³⁷Np a ²⁴¹Am/²⁴³Am je také obtížné a málokterá AMS laboratoř je schopna tyto nuklidy měřit, ale pro stanovení jejich ultrastopových množství je AMS nezastupitelná⁶. Obecně jsou pro měření vyšších stopových koncentrací aktinoidů používány metody ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), SIMS (hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů), neutronová aktivační analýza, spektrometrie záření alfa a LSC (kapalinová scintilační spektrometrie). Pro měření ultrastopových koncentrací aktinoidů jsou pak používány metody TIMS (hmotnostní spektrometrie s termální ionizací) a RIMS (hmotnostní spektrometrie s rezonanční ionizací), jejich detekční limity jsou metodě AMS blízké. Pro představu, izotop ²³⁹Pu lze stanovit ve vzorcích přírodního původu alfa spektrometrií s detekčním limitem 50 μ Bq, metodou RIMS 10 μ Bq, metodou TIMS ve vzorcích moči 1,4 μ Bq, metodou ICP-MS ve vzorku vody 780 μ Bq ml⁻¹ a metodou AMS ve vzorku moči 0,5 μ Bq (moč jako 24h vzorek)⁷.

2. Sledování plutonia a ostatních aktinoidů metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie

Sledování aktinoidů jako uran, neptunium, plutonium a americium metodou AMS je významné zejména v environmentálních studiích, kde lze jednotlivé radionuklidy ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu a ²⁴¹Am použít jako stopovače přírodních procesů, zejména proudění, migrace a sedimentace. Vzorky pro tyto studie jsou odebírány

z různých zdrojů, podle druhu radionuklidu a jeho mobility v životním prostředí. Analýza více nuklidů v jednom vzorku cílí na jejich rozdílné chování v daném prostředí, a tím lze pak lépe popsat i vzájemně rozlišit procesy probíhající v životním prostředí. Metodou AMS jsou Pu, Am a U stanovovány rutinně⁸. Plutonium se ve vzorcích životního prostředí nejčastěji stanovuje jako poměr ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu a také poměr k izotopu uranu ²³⁹Pu/²³⁸U, a to ve vzorcích mořské vody, korálů, mechů a nebo filtrů zachycujících polutanty ze vzduchu^{9–11}. Co se týče dalších aktinoidů, existují studie stanovení americia, curia a kalifornia metodou AMS, a to ve vzorcích moči, kde jsou jednotlivé radionuklidy stanoveny na úrovni attogramů¹².

Významné použití mají aktinoidy ve výzkumu oceánské proudění a vertikálního míchání vodních mas. Jejich koncentrace a izotopické poměry jsou totiž ovlivněny jejich rozpustností, redoxními podmínkami prostředí, způsobem vzniku v rámci genetické souvislosti (např. U-Th-Pa) i mnohonásobným opakováním procesů rozpouštění a srážení. Výsledkem stanovení těchto koncentrací a poměrů není jen informace o samotné přítomnosti měřeného radionuklidu, ale díky tomu, že lidská činnost různými způsoby „označila životní prostředí radioaktivními stopovači“, lze ze získaných izotopických poměrů a jejich změn v navazujících sériích vzorků odhadnout nebo i ukázat na procesy probíhající v ŽP, či například shromáždit údaje podstatné pro sledování i modelování komplexního systému oceánské cirkulace.

Uran a neptunium jsou v oceánském prostředí mnohem mobilnější než Pu a Am, používají se tedy spíše jako stopovače oceánské proudění; Pu a Am lze díky jejich nižší mobilitě způsobené vznikem málo rozpustných specií reakcemi s minerálními a organickými částicemi dobře využít pro stopování sedimentačních procesů a chování sedimentů¹⁰. Použití metody AMS je v těchto případech nezbytné, protože koncentrace plutonia ve zmíněných vzorcích je velice nízká, například v povrchové vodě Indického a Atlantského oceánu byla stanovena objemová aktivita ²³⁹⁺²⁴⁰Pu na úrovni mBq l⁻¹ (cit.¹³).

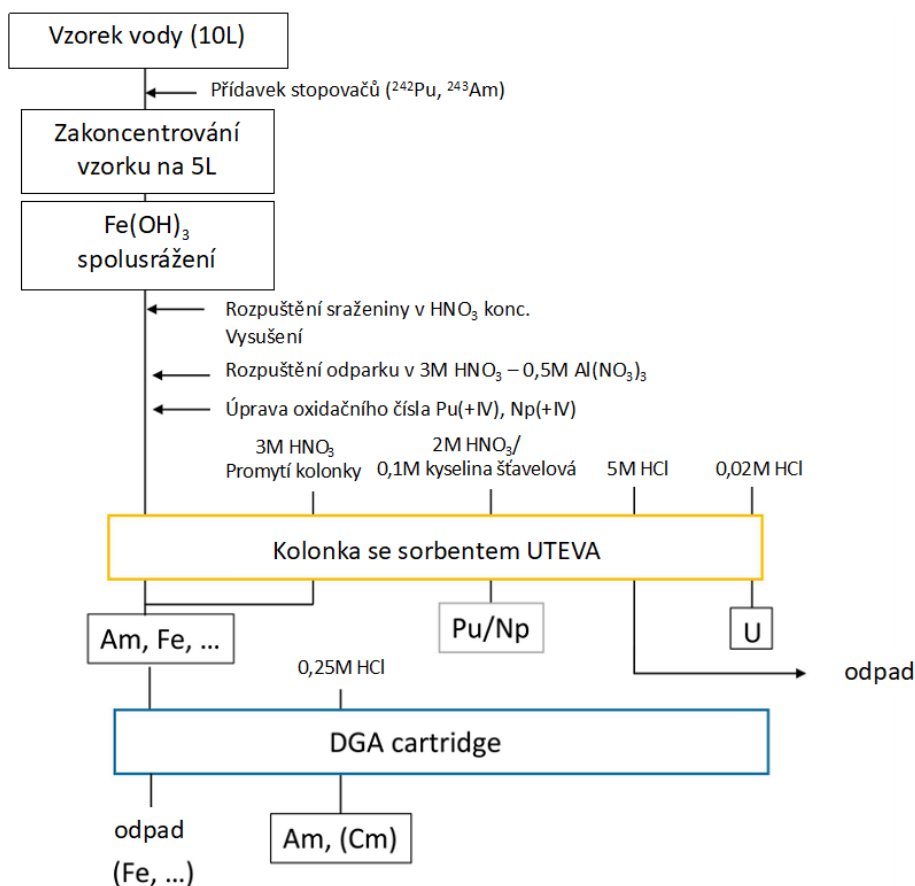
Použití AMS ke stanovení aktinoidů i přes svou vysokou citlivost vyžaduje jejich zakonzentrování z velkých

objemů vzorků a ve většině případů také separaci zájmového aktinoidu od ostatních prvků, jejichž přítomnost by mohla rušit měření izobarickými nebo koncentračními interferencemi. Následně je třeba separovaný aktinoid převést do formy vhodné k odprašování v iontovém zdroji, která poskytne vysoké a stabilní iontové proudy vybraného iontu. Důležitost kvalitní separace zájmového nuklidu lze ukázat na příkladu stanovení ^{239}Pu , pro které je hlavním interferujícím nuklidem všudypřítomný ^{238}U a bez jejich dostatečné separace při přípravě terčového vzorku může díky řádovým rozdílům v počtu atomů ^{238}U a ^{239}Pu dojít k přeslechu signálu 238 do signálu o hmotnosti 239. Pro citlivost AMS zařízení na tyto přeslechy se používá termín „abundance sensitivity“.

Celkově tedy příprava vzorku pro AMS zahrnuje rozklad nebo zakoncentrování velkého objemu vzorku, vhodný separační postup, jehož cílem je získání jednotlivých frakcí zájmových aktinoidů a následné spolusrážení s nosičem, kde je prvek převeden do pevné formy (terčové matrice) na bázi oxidu železa, titanu, případně na bázi fluoridu.

3. Separace plutonia ze vzorku mořské vody

V tomto příspěvku je pozornost věnována chemické separaci plutonia od zbytku matrice za účelem jeho převedení do terčové matrice s co nejvyšším výtěžkem. Separací postup byl prakticky realizován v několika studiích^{9,14,10}. Jedná se o separační zakoncentrování plutonia z velkoobjemového vzorku vody, který byl rozdělen na jednotlivé alikvoty o objemu 1 litr. Po filtraci mechanických nečistot byl vzorek vody okyselen 1 ml 65% HNO_3 , homogenizován po dobu 60 min a označen 3 pg ^{242}Pu (National Physical Laboratory, NPL England), a to z důvodu sledování průběhu separačního procesu, kdy se stopovač používá ke stanovení radiochemického výtěžku separace za použití spektrometrie záření alfa nebo LSC. Přítomné aktinoidy jsou ze vzorku odděleny spolusrážením s hydroxidy železa. Tento klasický předkoncentrační krok spočívá v přidání FeCl_3 jako neizotopického nosiče do vodného vzorku a následné úpravě pH koncentrovaným roztokem amoniaku na hodnoty 8–10 za vzniku sraženiny, která strhne přítomné radionuklidy. Bez přidání neizotopního nosiče nelze aktinoidy srážet, protože při



Obr. 1. Schéma separačního postupu zpracování vzorku mořské vody a separace aktinoidů pro stanovení Pu, Np, U a Am (cit.¹⁰)

jejich nízkých koncentracích by nedošlo k překročení součinnosti rozpustnosti odpovídajících specií. Sraženina je následně odstředěna, promyta, a poté rozpuštěna v teflonové nádobce ve 20 ml 8M HNO₃. Tím je vzorek převeden do roztoku vhodného pro separaci uranu od plutonia extrakční chromatografií (EC). Pro EC jsou nejčastěji používány komerčně dostupné materiály, zejména TEVA ResinTM (TEtraValents Actinides) obsahující činidlo na bázi trialkylmethylammonia a UTEVA ResinTM (Uranium and TEtraValents Actinides) obsahující činidlo dipentylpentylfosfonát – DPPP. Oba materiály jsou komerčně dostupné od firmy Eichrom Technologies, LLC (cit.¹⁵).

V postupu jsou dvě 2ml EC kolonky s výše zmíněnými materiály zapojené v sérii. Na horní kolonku s materiálem UTEVA ResinTM je přiveden roztok vzorku v 8M HNO₃ z předchozího kroku. Zde se zachytí U^{VI} a na následující kolonce s TEVA ResinTM je zadržováno Pu^{IV}. Aby bylo plutonium kompletně stabilizováno v oxidačním stavu IV, je do roztoku přidáváno 0,2 ml 3M NaNO₂. Po sorpci jsou kolonky rozpojeny a radionuklidy vymyty zvlášť. Plutonium je eluováno 15 ml roztoku 0,1M HCl/0,01M HF a uran je vymýván 15 ml 0,1M HNO₃.

Terčové matrice na bázi oxidů jsou následně připraveny přidávkem bezvodého chloridu železitého k jednotlivým elučním roztokům, ke spolusrážení Pu opět dojde úpravou pH roztoku opatrným přidáním roztoku amoniaku. Vzniklá sraženina je promíchána, odstředěna, promyta, vysušena a následně vyžhána⁹.

Příprava vzorku pro stanovení plutonia a ostatních aktinoidů jako ²³³U, ²³⁶U, ²³⁷Np a ²⁴¹Am ve vzorku vody z hlubokomořských vzorků z Tichého oceánu je popsána také ve studii¹⁰ a na schématu na obr. 1. Předkonzentrace z velkého množství vody probíhá opět spolusrážením s hydroxidy železa. Následně se sraženina rozpustí v koncentrované kyselině dusičné a odpaří. Odparek je rozpuštěn ve 12 ml směsi 0,5M Al(NO₃)₃ a 3M HNO₃ a oxidační číslo plutonia a neptunia ve vzorku je před sorpcí na UTEVA ResinTM upraveno na IV kombinací přidavku askorbové a sulfamové kyseliny a dusitanu sodného. Po nadávkování vzorku na kolonku se sorbentem UTEVA ResinTM je první přímo eluováno americium 3M HNO₃, které není na rozdíl od ostatních aktinoidů v tomto prostředí na EC materiálu zadržováno. Am je následně z roztoku od dalších prvků matrice separováno pomocí sorbentu DGA ResinTM (N,N,N',N'-tetra-*n*-oktyldiglykolamid na inertním nosiči Amberchrom CG-71). Zachycené Pu a Np jsou z UTEVA ResinTM vymyty 2M HCl/0,1M (COOH)₂. Poté se eluuje uran a to 0,02M HCl. Šťavelany přítomné v Pu/Np frakci je nutné rozložit zahříváním frakce při 200 °C v zařízení pro mikrovlnný rozklad vzorku. Příprava terčových matic u všech frakcí zmíněných radionuklidů probíhá stejně jako v předchozím případě odpařením, rozpuštěním odparku a následným spolusrážením s hydroxidy železa. Sraženina je následně promyta, vysušena alespoň 4 hodiny při 80 °C a vyžhána při 800 °C.

4. Separace a stanovení aktinoidů ze vzorku korálu

Analýzou jádrových vrstev korálů lze zpětně datovat, jaké procesy lidské jaderné činnosti proběhly v minulosti v dané lokalitě. Korály totiž při svém růstu v sobě uchovávají informace o složení mořské vody v jednotlivých vrstvách a separací aktinoidů z těchto určitých vrstev lze pak pomocí AMS zjistit izotopický poměr ²³⁶U/²³⁸U, jako tomu bylo ve studii¹¹. Izotop uranu ²³⁶U zde působí jako stopovač lidské jaderné činnosti tím, že ho korál zabudovává do své struktury aragonitu namísto vápníku¹⁶. Pro tento typ stanovení je třeba vzorky korálů rozdělit na jednotlivé přírůstkové vrstvy reprezentující postupný růst korálu a budování jeho vápenatého skeletu. Po oddělení jsou vzorky jednotlivých vrstev vyčištěny ultrazvukem v 15ml vialkách naplněných ultračistou vodou a následně přes noc vysušeny při 50 °C. Pro samotnou analýzu je nejméně 0,5 g vzorku rozpuštěno ve 30 ml 4M HNO₃ a zahříváno 3 h při 140 °C. Každých 15 min je přidáván 1 ml 35% H₂O₂, čímž dochází k oxidaci a odstranění organických nečistot. Kyselina je pak odpařena a vzniklý odparek je rozpuštěn ve 2 ml 10M HCl, převeden do centrifugační zumavky, naředěn na 40 ml ultra čistou vodou s přidávkem 2 ml Fe³⁺ (1000 mg l⁻¹). Terčová matrice pro AMS je připravena spolusrážením s Fe(OH)₃ přidávkem amoniaku, následným vysušením a vyžháním¹¹. Popsaný postup byl také aplikován na budoucí stanovení plutonia v jednotlivých vrstvách korálů z oblasti Aucklandu, Tichý oceán, ve spolupráci s laboratoří VERA (Vienna Environmental Research Accelerator). Popsaný postup nevyužívá separační kroky pro oddělení jednotlivých aktinoidů, protože uvedené radionuklidy budou unikátně detegovány paralelně v rámci měření jednoho terčového vzorku s cílem zjištění vlivu jaderných testů probíhajících v letech 1946–1958 na obsah daných radionuklidů v jednotlivých vrstvách korálu.

5. Příprava terčové matrice plutonia

Nejčastěji jsou pro AMS měření Pu i ostatních transuranů používány oxidové terčové matrice, kdy je plutonium inkorporováno do struktury Fe₂O₃ a kde oxid železa vystupuje jako nosič stopového množství plutonia. Alternativou k této matici může být použití TiO₂ jako nosiče, připravovaného spolusrážením eluátu Pu s malým množstvím TBOT (tetra-*n*-butylorthotitanát). TBOT ve vzorku hydrolyzuje na hydratovaný TiO₂ a strhává i plutonium z roztoku. Celý postup přípravy této matrice je popsán pro vzorky uranu ve studii¹⁷. Oxidické matrice jsou v obou případech často míchány s práškovým kovovým niobem nebo stříbrem za účelem zvýšení iontových proudů, a nalisovány do hliníkových katod.

Dalším možným a studovaným typem terčových matic pro AMS jsou fluoridové sloučeniny, kde je jako nosič plutonia či jiného aktinoidu použit chlorid praseodymitý či neodymitý¹⁸. Příprava matrice vychází z roztoku

2M HNO₃ s obsahem plutonia, ke které je přidán roztok PrCl₃ (nebo NdCl₃) a výsledná směs je vysrážena 40% kyselinou fluorovodíkovou, obdobně jako jsou připravovány vzorky pro spektrometrii záření alfa mikrosrážením. Po odstředění je sraženina PrF₃ s Pu promyta methanolem a vysušena ve vakuově sušárně při 25 °C po dobu 24 h. Výtěžek separace plutonia je stanoven podle použitého stopovače, například pomocí LSC. Vzniklá fluoridová matrice je před samotným měřením smíchána s fluoridem olovnatým v poměru až 1:9, který při odprašování se vzorkem fluoridů podporuje vznik fluoridových aniontů plutonia (PuF₄⁻ a PuF₅⁻), a tím zvyšuje iontové proudy¹⁹. Vzorek je poté nalisován do měděných katod, které na rozdíl od hliníkových nesnižují výtěžek fluoridových iontů.

6. Stanovení ²³⁹Pu na systému MILEA AMS

Na AMS MILEA (Multi-Isotope-Low-Energy AMS) lze ²³⁹Pu stanovit v oxidové terčové matrici Fe₂O₃, a to ve směsi s práškovým niobem v hliníkové katodě, nebo v matrici fluoridové PrF₃ ve směsi s PbF₂ a v měděné katodě. Ze svazku záporně nabitých iontů jsou hmotnostně separovány ionty PuO⁻ resp. PuF₄⁻ a PuF₅⁻, což jsou ionty, které poskytují nejvyšší výtěžky ze všech přítomných molekulárních i atomárních iontů plutonia. Vybrané ionty o známé energii a poměru *m/z* jsou injektovány do urychlovače, po strippingu a další hmotnostní analýze je v koncovém plynovém ionizačním detektoru (gas ionization detector, GID) detegováno ²³⁹Pu ve formě Pu³⁺. Detailní popis principu měření AMS MILEA je popsán v samostatném článku v tomto čísle časopisu Chemické listy²².

Při měření poměru ^{240/239}Pu jsou oba izotopy injektovány do urychlovače sekvenčně, počátek a trvání jednotlivých sekvencí jsou synchronizovány s měřením GID. Pro měření poměru ²³⁹Pu/²³⁸U je ²³⁸U měřen ve Faradayově detektoru ve vysokoenergetické části a ²³⁹Pu je detegováno v GID.

Nastavení měřicí trasy pro konkrétní izotop a terčový materiál (či pro konkrétní měřený vybraný molekulární iont) lze charakterizovat pomocí několika parametrů. Jedním z nich je transmise, která uvádí, kolik iontů PuO⁻ resp. PuF₄⁻ či PuF₅⁻ injektovaných do urychlovače a detegovaných před jeho vstupem Faradayovým detektorem se přemění na Pu³⁺ ionty dopadající do GID. Dále pak lze určit iontový výtěžek, tedy poměr počtu atomů plutonia detegovaný v GID vztažený na celkový počet atomů plutonia v terči.

Reálné stanovení plutonia ve fluoridové a oxidické matrici v našem výzkumu proběhlo tak, že ²³⁹Pu bylo detegováno přístrojem AMS MILEA na univerzitě ETH v Zürichu. Systém MILEA byl nejprve nalažen pomocí standardního materiálu KkU obsahující uran o známé hodnotě izotopického poměru ²³⁶U/²³⁸U, jehož hodnota byla stanovena ve studii²⁰. Měření těchto izotopů bylo zvoleno, protože jsou hmotnostně blízko ²³⁹Pu a porovnáním naměřené hodnoty poměru se standardní lze ověřit, že systém

měří správně. Následně byla pomocí standardů ²⁴²Pu a ²³⁹Pu (cit.²¹) nastavena vysokoenergetická část trasy pro signál PuO⁻ a poté PuF₄⁻. Další měření spočívalo ve zjištění přeslechu signálu ²³⁸U do signálu ²³⁹Pu. Toto měření se provádí proto, aby bylo zjištěno, jaký podíl signálu všudepřítomného ²³⁸U zasahuje do signálu ²³⁹Pu. Měření probíhalo pro porovnání pro fluoridové i oxidické matrice plutonia a to tak, že byl proměřen jednak vzorek obsahující ²³⁹Pu a následně vzorky ²³⁹Pu s přidávkou ²³⁸U. Grafickým vyhodnocením spektra z elektrostatického analyzátoru (ESA) a druhého magnetu ve vysokoenergetické části trasy bylo zjištěno, jaká část z majoritního píku příslušejícího ²³⁸U zasahuje do signálu ²³⁹Pu. Podle tohoto přesahu je poté nastaven interval napětí na ESA, aby skutečně byly měřeny pouze pulzy příslušející ²³⁹Pu. Přesnosti měření pak také napomáhá nastavení rozpětí clon za ESA a výběr rozměru vstupního okénka před GID.

7. Závěr

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie je od začátku své existence jednou z nejcitlivějších analytických metod, která stále snižuje své meze detekce, a to jak díky vývoji instrumentace, tak i pokroku při vývoji postupů přípravy vzorků. Umožňuje stanovení řady aktinoidů jako ²³³U, ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹U, ²⁴⁰Pu a ²⁴¹Am v ultrastopových koncentracích v různých vzorcích zejména přírodního původu. Měření těchto radionuklidů a stanovením jejich izotopických poměrů lze pak získat informaci o jejich původu či rozdílné migraci v životním prostředí a určit pak například směr oceánských proudů. Díky postupnému zdokonalování jednotlivých částí trasy, jako je kupříkladu použití různého plynu ve stripperu nebo typu detektoru, je budoucí výzkum zaměřen na možnost detekce více aktinoidů paralelně v rámci měření jednoho terčového vzorku a během velice krátkého času stanovení izotopických poměrů např. ²³⁹Pu/²³⁸U a ²³⁶U/²³⁸U, bez nutnosti jejich vzájemné separace. Tyto analýzy jsou prozatím realizovány pouze ve vzácných případech. Naměřené hodnoty izotopických poměrů se potom mohou posunout ještě níže než 10⁻¹⁴, což dává příležitost pro další a nové aplikace v oblasti životního prostředí⁸.

Vypracováno s finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, v projektu OP VVV č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_019/0000728 – Výzkum ultrastopových izotopů a jejich využití v sociálních a environmentálních vědách urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (RAMSES).

LITERATURA

1. Hrncek E., Steier P., Wallner A: Appl. Radiat. Isot. 63, 633 (2005).
2. <http://nucleardata.nuclear.lu.se/toi/>, staženo 11. 11. 2022.
3. Hou X., Roos P.: Anal. Chim. Acta 608, 105 (2008).

4. Wallner A., Faestermann T., Feige J., Feldstein C., Knie K., Korschinek G., Kutschera W., Ofan A, Paul M., Quinto F., Rugel G., Steier P.: *Nat. Commun.* **6**, 5956 (2015).
5. Kazi Z. H., Cornett J. R., Zhao X., Kieser L.: *Anal. Chim. Acta* **829**, 75 (2014).
6. Christl M., Dai X., Lachner J., Tremblay S., Synal H.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **331**, 225 (2014).
7. Geckeis H., Salbu B., Schafer T., Zavarin M.: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1606477>, staženo 11. 11. 2022.
8. Steier P., Hain K., Klötzli U., Lachner J., Priller A., Winkler S., Golser R.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **458**, 82 (2019).
9. Lopez Lora M., Chamizo E., Villa-Alfageme M., Hurtado-Bermúdez S., Casacuberta N., Carcía-Leon M.: *Talanta* **178**, 202 (2018).
10. Hain K., Martschini M., Gülce F., Honda M., Lachner J., Kern M., Pitters J., Quinto F., Sakaguchi A., Steier P.: *Front. Mar. Sci.* **9**, 837515 (2022).
11. Nomura T., Sakaguchi A., Steier P., Eigl R., Yamakawa A., Watanabe T., Sasaki K., Watanabe T., Golser R., Takahashi Y.: *Mar. Chem.* **190**, 28 (2017).
12. Dai X., Christl M., Kramer-Tremblay S., Synal H.-A.: *Anal. Chem.* **88**, 2832 (2016).
13. Gastaud J., Povinec P. P., Aoyama M., Hirose K., Sanchez-Cabeza J. A., Levy I., Roos P., Eriksson M., Bosc E., Rezzoug S.: *Prog. Oceanogr.* **89**, 92 (2011).
14. Hain K., Faestermann T., Famulok N., Fimiani L., Gomez-Guzmán J. M., Korschinek G., Kortmann F., Lierse v. Gostomski Ch., Shinonaga L. T.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **361**, 505 (2015).
15. Eichrom Technologies, LLC: *komerčně dostupné materiály pro separaci aktinoidů z roztoku* <https://www.eichrom.com/eichrom/products/>, staženo 11. 11. 2022.
16. Winkler S. R., Steier P., Carilli J.: *Earth Planet. Sci. Lett.* **124**, 359 (2012).
17. Špendlíková I.: *Sample preparation development for ²³⁶U determination by AMS. Disertační práce. České vysoké učení technické v Praze, Praha 2015.*
18. Kazi Z. H., Cornett J. R., Zhao X., Kieser L.: *R. Soc. Chem.* **30**, 2235 (2015).
19. Zhao X.-L., Litherland A. E., Eliades J., Kieser W. E., Liu Q.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **268**, 807 (2010).
20. Steier P., Bichler M., Fifield K. L., a 132 dalších autorů.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **66**, 2246 (2008).
21. Christl M., Vockenhuber C., Kubik P. W., Wacker L., Lachner J., Alfimov V., Synal H.- A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **294**, 29 (2013).
22. Němec M.: *Chem. Listy* **117**, 86 (2023).

K. Fenclová, M. Němec, and T. Prášek
(*Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic*): **Determination of Plutonium and Other Actinides by Accelerator Mass Spectrometry**

Accelerator mass spectrometry (AMS) is a very sensitive method for the determination of ultra-trace concentrations of long-lived radionuclides of actinides, such as uranium, plutonium, neptunium, or americium, mostly in environmental samples. This article focuses mainly on the determination of plutonium isotopes occurring in nature due to human nuclear activity, mainly ²³⁹Pu and ²⁴⁰Pu. The determination of the ^{239/240}Pu ratio enables one to identify the origin of plutonium emission in the environment, namely, whether it originates from global fallout or releases from nuclear facilities.

Actinides determination plays also an important role in environmental studies, where the measurement of individual radionuclides, such as ²³⁶U, ²³⁷Np, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu and ²⁴¹Am, can monitor the environmental processes, especially migration, sedimentation or deep ocean currents. The overall sample preparation procedure for AMS includes evaporation and pre-concentration of the sample to reduce its volume or sample decomposition. After that, to eliminate isobaric interferences, it is necessary to separate the actinides from other elements and, in most cases, also from each other. This paper describes procedures of the separation of actinides from various environmental samples, as well as the preparation of the oxide and fluoride target materials which is crucial for the measurement in terms of the isobaric interferences suppression, material quantity and the detection sensitivity.

Keywords: plutonium, accelerator mass spectrometry, actinides

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (MEYS) within project No. CZ.02.1.01./0.0/0.0/16_019/0000728 – Ultra-trace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry (RAMSES).