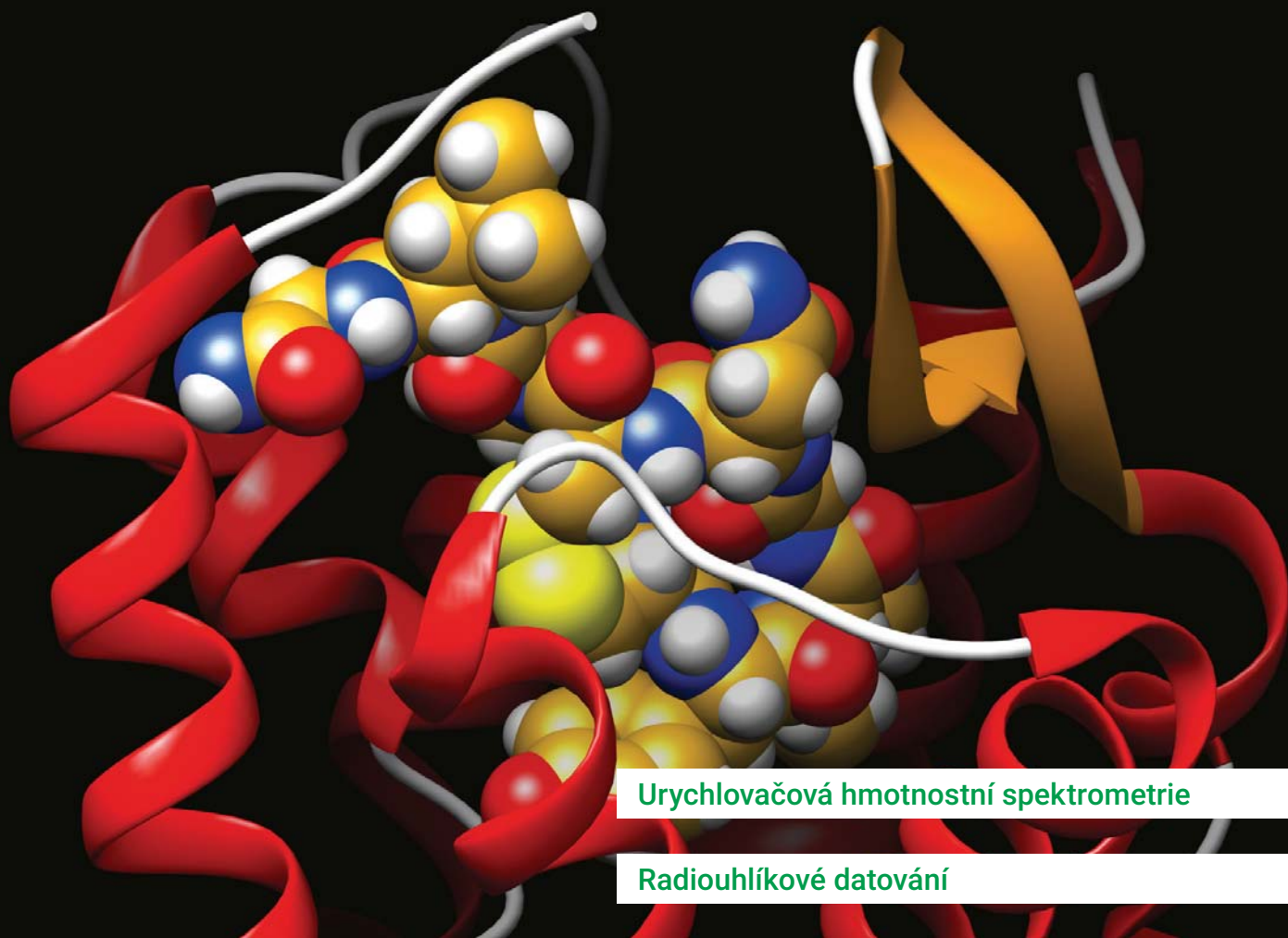


# Chemické Listy

# 2

ročník • 117



Urychlovačová hmotnostní spektrometrie

Radiouhlíkové datování

Kosmogenní  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  a jejich využití

Problematický  $^{129}\text{I}$

Stanovení ultrastopových aktinoidů



# Excellence in Chemistry Research



## Announcing our new flagship journal

- Gold Open Access
- Publishing charges waived
- Preprints welcome
- Edited by active scientists

## Meet the Editors of *ChemistryEurope*



**Luisa De Cola**

Università degli Studi  
di Milano Statale, Italy



**Ive Hermans**

University of  
Wisconsin-Madison, USA



**Ken Tanaka**

Tokyo Institute of  
Technology, Japan

### Vážené kolegyně a kolegové, vážení čtenáři,

dostává se Vám do ruky nové, monotematické číslo Chemických listů, které si klade za cíl Vás seznámit s urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (AMS – Accelerator Mass Spectrometry) a využitím této ultrastopové analytické metody.

Je únor 2023 a pro pracoviště Ústavu jaderné fyziky AV ČR, v.v.i. (ÚJF), Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze (FJFI) a Archeologického ústavu AV ČR, Praha, v.v.i. (ARÚP), se pomalu uzavírá jedna mimořádná kapitola – budování společného, vysoce specializovaného pracoviště. Spolupráce formálně trvala pět let, ale její počátky sahají mnohem dále a ukazují, že společná a vytrvalá práce může nakonec překonat i zdánlivě nepřekonatelné překážky. Bylo – nebylo. Na počátku tohoto tisíciletí, přibližně v roce 2001, se při diskusích vedoucího skupiny neutronové aktivační analýzy, prof. Ing. Jana Kučery, CSc., a vedoucího radioanalytické skupiny Katedry jaderné chemie FJFI, prof. Ing. Jana Johna, CSc., poprvé objevila myšlenka formulující potřebu ultrastopové analytické metody stanovení radionuklidů s velmi dlouhým poločasem radioaktivní přeměny a tedy zároveň s velmi nízkou hmotnostní aktivitou, která by mohla doplňovat standardní radioanalytické metody a postupy, současně významně snížit stávající meze detekce a doplnit portfolio používaných metod s využitím špičkové technologie. Metoda by měla být vhodná pro stanovení zájmových radionuklidů v životním prostředí, v geologických, paleoekologických a archeologických vzorcích. V postupně budovaných kontaktech s blízkými zahraničními pracovišti (HZDR Rossendorf, ISOLDE-CERN) začaly krystalizovat první představy o požadavcích na uvedenou metodu. V oblasti zájmu byly zejména rozvíjející se hmotnostně-spektrometrické metody nahrazující měření radioaktivity „počítáním atomů“, jako je ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) nebo TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry). V této souvislosti se do ohniska pozornosti dostala i v té době komerčně prakticky nedostupná a unikátní metoda AMS. V roce 2006 během 15. mezinárodní radiochemické konference Radchem 2006 ([www.radchem.cz](http://www.radchem.cz)) byla při setkání s prof. Heinzem Gaggelerem, tehdejším ředitelem radiochemické sekce Paul Scherrer Institute (PSI) ve Švýcarsku ([www.psi.ch](http://www.psi.ch)) a vedoucím Laboratory of Ion Beam Physics na ETH Zurich (<https://ams.ethz.ch/>), navázána dlouhodobá spolupráce, která v letech 2008–2009 vyústila v dlouhodobou stáž autora tohoto úvodníku v AMS laboratoři na Univerzitě v Bernu, ETH Zurich a PSI a v úzkou spolupráci v této oblasti. Paralelně k tomuto vývoji vznikla v roce 2004 Česká radiouhliková laboratoř s mezinárodním kódem CRL jako společné pracoviště ÚJF a ARÚP, kterou dodnes vede Ing. Ivo Světlík, Ph.D., a která za dobu svého působení dosáhla mezinárodního renomé. Radiouhlikové datování – jak se můžete dočíst v článcích tohoto čísla –

vyžaduje pečlivou přípravu vzorků a přesné měření izotopu uhlíku  $^{14}\text{C}$ . Ve svých začátcích laboratoř využívala několikokapalnostnou syntézu benzenu z oxidu uhličitého ze spáleného vzorku a aktivita  $^{14}\text{C}$  byla měřena kapalinnou scintilační spektrometrií. Tento komplexní postup je omezen statistickou radiometrické detekce, která vyžaduje pro starší vzorky velké množství materiálu a dlouhé doby měření. Ve světě se mezitím i přes svou obtížnou dostupnost, limitovanou na několik pracovišť vlastních vhodně tandemové urychlovače, stala standardní metodou radiouhlikového datování AMS, a to zejména díky svým unikátním mezím detekce a tím i minimálním požadavkům na potřebné množství vzorků. Představení a úspěchy malého urychlovačového hmotnostního spektrometru MICADAS (určeného právě pro radiouhlikovou analýzu) v letech 2004–2009 bylo dalším významným impulsem. Od tohoto okamžiku začaly ÚJF, FJFI a ARÚP spolupracovat na získání kompaktního AMS zařízení, které by v optimálním případě bylo schopno měřit nejen uhlík, ale i další dlouhodobé radionuklidy. Vzhledem k ceně dostupných zařízení, která běžně začíná u 3 milionů USD, bylo třeba získat podporu z vhodného infrastrukturního projektu. Prvním „vážným“ pokusem o získání podpory bylo podání návrhu „středního“ projektu (celkové výdaje projektu cca 390 milionů Kč) do výzvy OP VaVpI (Věda a výzkum pro inovace) v roce 2008. V obměněné podobě byly po neúspěchu této žádosti podávány grantové žádosti do všech následujících infrastrukturních výzev schopných pokrýt takto finančně nákladný projekt. Konsorcium uspělo až v roce 2018, kdy jako dvanáctý projekt v pořadí získalo přímou podporu z OP VVV výzvy Excelentní výzkum na vybudování laboratoře AMS v rámci projektu RAMSES – „Výzkum ultrastopových izotopů a jejich využití v sociálních a environmentálních vědách urychlovačovou hmotnostní spektrometrií“. Následujících pět let bylo naplněno řadou výzev, počínaje zvládnutím náročné administrativy projektů operačních programů, přes přístavbu nové budovy laboratoře AMS v Řeži, pořízení, zprovoznění a zavedení techniky AMS a vybudování celého vědeckého týmu až po masivní komplikaci v podobě pandemie SARS-CoV-2, která prakticky přerušila některé typy prací na mnoho měsíců. V tomto okamžiku – v únoru 2023 – je již naštěstí většina těchto výzev za námi a laboratoř postupně přechází z testovacího do rutinního provozu a může se pochlubit prvními výsledky, prezentovanými spolu s principy a možnostmi AMS v tomto tematickém čísle Chemických listů. Rádi bychom poděkovali všem, kteří nás při psaní žádosti a následném řešení projektu podporovali.

Doufáme, že Vás následující články a možnosti metody AMS zaujmou a obohatí. Pokud tomu tak bude, neváhejte se na autory obrátit s upřesňujícími dotazy, potřebou měření, návrhem spolupráce či jen ze zvědavosti s žádostí o prohlídku zařízení a laboratoře. Jsme vám k dispozici.

Mojmír Němec a tým RAMSES



## PRINCIPY A POUŽITÍ URYCHLOVAČOVÉ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

MOJMÍR NĚMEC

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

Došlo 2.6.22, přijato 19.7.22.

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (AMS) představuje ultracitlivou analytickou metodu pro měření dlouhožijících radionuklidů, konkrétně  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  a  $^{236}\text{U}$ . Poskytuje informace o izotopových poměrech až do  $10^{-16}$  ve vzorcích o hmotnosti od několika miligramů po desítky mikrogramů. První AMS laboratoř v České republice byla vybudována v Ústavu jaderné fyziky AV ČR v Řeži ve spolupráci s Archeologickým ústavem AV ČR, Praha, v.v.i., a Fakultou jadernou a fyzikálně inženýrskou ČVUT v Praze a vybavena zařízením AMS MIELA (Ionplus AG, Švýcarsko). Tento přehled shrnuje historii, principy a využití této unikátní analytické metody.

Klíčová slova: urychlovačová hmotnostní spektrometrie,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{236}\text{U}$ , ultrastopová analýza, datování

### Obsah

1. Úvod
2. Historie
3. Princip urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) a zařízení MILEA (Multi Isotope Low Energy AMS)
  - 3.1. Iontový zdroj s měničem vzorků
  - 3.2. Nízkoenergetická část s injektorem svazku vybraných záporných iontů
  - 3.3. Tandemový urychlovač
  - 3.4. Vysokoenergetická část analyzující urychlený svazek kladných iontů
  - 3.5. Koncová detekční část
4. Možnosti a využití AMS analýz
  - 4.1. Izotop uhlíku  $^{14}\text{C}$
  - 4.2. Radionuklidy  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$
  - 4.3. Izotop jodu  $^{129}\text{I}$
  - 4.4. Izotopy uranu  $^{236}\text{U}$  a  $^{233}\text{U}$
  - 4.5. Plutonium a ostatní aktinoidy

### 1. Úvod

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je analytická metoda využívající poznatky urychlovačové fyziky a techniky k detekci ultrastopových množství látek. Jedná se o jednu z nejcitlivějších metod vůbec, která je schopná detegovat nuklidy zastoupené ve stopových izotopických poměrech  $10^{-12}$  až  $10^{-16}$  vůči příslušnému stabilnímu izotopu, a to ve vzorcích o hmotnosti od jednotek miligramů do desítek mikrogramů. Těto citlivosti pak odpovídá vysoká cena a komplexnost zařízení, včetně souvisejících provozních nákladů.

Základní oblastí použití AMS je dnes stanovení radiouhlíku  $^{14}\text{C}$  a i dalších nuklidů jako  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  a  $^{236}\text{U}$ . Rozsah a využitelnost AMS pro již zmíněné, ale i řadu dalších radionuklidů, je prokazována už více než 45 let<sup>1-4</sup>. Během této doby došlo k řadě vylepšení a rozšíření<sup>5,6</sup> a AMS si získala výlučné postavení mezi ultrastopovými měřicími metodami.

Ve spolupráci Ústavu jaderné fyziky AV ČR, Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze a Archeologického ústavu AV ČR Praha v projektu RAMSES programu OPVVV vzniká pracoviště urychlovačové hmotnostní spektrometrie v Řeži, kam bylo zakoupeno nejnovější AMS zařízení MILEA (Multi Isotope Low Energy AMS) výrobce Ionplus AG (Dietikon, Švýcarsko).

### 2. Historie

Vznik a vývoj AMS je historicky spojen s rozvojem urychlovačové techniky, jaderné fyziky a hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry, MS), souvisí také s vývojem jaderné chemie jako oboru využívajícího radionuklidy a projevy jejich přeměny.

Při měřeních prvními MS metodami se poměrně brzy přišlo na problém izobarických interferencí. Izobary (nuklidy se stejným počtem nukleonů) a stejně tak izobarické molekulární ionty mají velmi blízkou hmotnost a ve stejném nábojovém stavu jsou prostým dělením v magnetickém poli prakticky nerozlišitelné. Tento stav dobře ilustruje objev izotopů helia a vodíku o hmotnosti 3 ( $^3\text{He}$  a  $^3\text{H}$ ) v roce 1934. V té době nebylo známo, který z nich je radioaktivní a jak je v přírodě zastoupen. Měření a stanovení vlastností izobarů  $^3\text{He}$  a  $^3\text{H}$  zásadně komplikovaly i jejich molekulární izobarické interference, jako  $\text{HD}^+$  a  $\text{H}_3^+$ . O vyřešení  $^3\text{He}$ - $^3\text{H}$  problému se pokusil Luis Walter

Alvarez připojením cyklotronu k jednoduchému hmotnostnímu spektrometru<sup>7–9</sup>. Podařilo se mu změřit zastoupení <sup>3</sup>He ve vzorcích helia a také změřit radioaktivitu <sup>3</sup>H, které získal ozařováním deuteria urychlenými deuterony.

Použití spojení cyklotronu a MS se stalo důležitým mezníkem pro vývoj AMS. Cyklotrony byly používány zejména pro studium jaderných reakcí nebo produkci vzácných nuklidů. Kromě intenzivních iontových svazků byly také schopny urychlovat lehké ionty na energie dostatečné pro destrukci molekulárních iontů. Jejich vlastnosti a tehdejší technologie nestačily na analytické použití těžkých iontů<sup>4</sup>. Vývoj elektrostatických urychlovačů započal ve 30. letech 20. století pracemi například Roberta Jemisona Van De Graafa<sup>10</sup> a dalších<sup>11</sup>. Pro AMS vhodný tandemový urychlovač byl vyvíjen v letech 1956–1959 a poprvé byl spuštěn v laboratořích Atomic Energy of Canada, Chalk River, pro jaderně-fyzikální výzkum<sup>12</sup>.

Průběžně s vývojem urychlovačů vyvstaly požadavky na dostatečně výkonné a variabilní iontové zdroje. Pro aplikace v oblastech jaderné fyziky byly využívány hlavně pozitivní svazky, a tak vývoj negativních iontových zdrojů započal až s vývojem a rozšířením tandemových urychlovačů a s nimi spojenými aplikacemi svazků těžkých iontů.

Na konci 60. a počátku 70. let se začaly v iontových zdrojích využívat páry cesia jako doplňkového prostředí při produkci záporných iontů bombardováním terčového vzorku urychlenými ionty kryptonu. Samotné využití par cesia a urychlených cesných iontů bylo poprvé publikováno v roce 1974. Cesiový iontový zdroj byl dále rozvíjen a modifikován tak, aby bylo dosaženo maximálních proudů záporných iontů v plynných i pevných vzorcích. Kromě tohoto zdroje vzniklo několik dalších typů zdrojů produkujících záporné ionty, nedosáhly však takového rozšíření nebo parametrů<sup>4</sup>.

Na tomto místě je třeba uvést další skutečnost, která podstatně zasáhla do vývoje AMS a ve výsledku byla jednou z hlavních myšlenek, která výzkum v této oblasti poháněla. Jedná se o problematiku měření a stanovení <sup>14</sup>C a s tím související možnosti radiouhlíkového datování vzorků – látek, procesů, artefaktů, i prostředí. Od doby, kdy Willard Frank Libby v roce 1946 publikoval princip radiouhlíkové datovací metody<sup>13</sup>, za jejíž zavedení dostal později Nobelovu cenu za chemii (1960), byla tato metoda intenzivně rozvíjena. Díky poločasů izotopu uhlíku <sup>14</sup>C (5730 let) původně používaná radiometrická měření svými parametry nedostačovala požadavkům na nejistoty výsledků. V případě radiometrického měření se deteguje záření emitované při radioaktivní přeměně, kdy je aktivita měřeného radionuklidu svázána s počtem jeho částic známým vztahem

$$A = \lambda N = \ln(2) \cdot N / T_{1/2} \quad (1)$$

kde  $A$  [Bq] je aktivita,  $\lambda$  je přeměnová konstanta [ $s^{-1}$ ],  $N$  je počet částic a  $T_{1/2}$  [s] je poločas přeměny radionuklidu. Izotopický poměr <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C se v přírodě pohybuje mezi  $10^{-12}$ – $10^{-16}$ , poločas <sup>14</sup>C je 5730 let a nuklid emituje měkké záření  $\beta^-$  o maximální energii  $E_{\beta_{\max}} = 156$  keV. Při konvenčním radiometrickém stanovení kapalínou scinti-

lační spektrometrií (Liquid Scintillation Counting, LSC), je do měřeného vzorku zapotřebí převést obvykle 1–10 g uhlíku v různých chemických formách. Dnešní přirozená izotopická směs obsahuje přibližně  $6 \cdot 10^{10}$  atomů <sup>14</sup>C v 1 g uhlíku a aktivita tohoto množství je přibližně 234 mBq. Účinnost měření na LSC je obvykle mezi 70–80 % a tak je měřená četnost  $\sim 0,17$   $s^{-1}$ . Pro dosažení nejistoty měření 1 % ( $10^4$  impulsů) je třeba v tomto modelovém případě více jak 16 hodin. Pro dosažení nejistoty 1 ‰ ( $10^6$  impulsů) by bylo třeba měřit přibližně 70 dní. Tyto limity je možné zlepšit nejvýše faktory v řádu jednotek například zvýšením účinnosti detekce nebo měřením ještě většího množství vzorku uhlíku. Avšak vzorky s obsahem datovatelné chemické formy uhlíku o hmotnosti řádu gramů nejsou ve většině případů k dispozici nebo by získání takového množství uhlíku znamenalo významný a nežádoucí zásah do původního datovaného objektu.

Požadavek na přesné datování malých vzorků působil tlak na vývoj MS metod, které při měření nečekají na přeměnu prvku, ale přímo „počítají“ atomy přítomného zájmového radionuklidu. V současném běžném AMS uspořádání je pro porovnání do terčiku v iontovém zdroji obvykle nalisováno jeden až několik miligramů materiálu, u radiouhlíkového datování většinou grafitu. V 1 mg přirozeného uhlíku se nachází cca  $10^7$  atomů <sup>14</sup>C. I při nízké účinnosti převodu iontů <sup>14</sup>C z terče do detektoru (obvykle 1–10 %) je během měření do detektoru převedeno  $10^5$ – $10^6$  částic ze vzorku. Podle množství vzorku a nastavení systému může být měření i tak malého vzorku s nejistotou měření 1 ‰ dokončeno v řádu hodin. Je vidět, že za určitých okolností je tedy mnohem výhodnější počítat atomy stanoveného nuklidu ve vzorku než čekat na jejich přeměnu, a to zejména v případech, kdy je poločas přeměny řádově delší než doba měření.

V 50. letech se však hmotnostně-spektrometrické stanovení <sup>14</sup>C potýkalo se zásadním problémem izobarických interferencí stejně jako dříve rozlišení <sup>3</sup>H-<sup>3</sup>He. Při převodu vzorku do ionizovaného stavu totiž obvykle vzniká směs atomárních iontů o různých nábojích a díky existenci izotopů vznikají stejně nabitě atomární ionty různých prvků o stejné hmotnosti nebo různě nabitě atomární ionty o stejném poměru hmotnosti a náboje, navíc vznikají také izobarické molekulární ionty. U <sup>14</sup>C se projevily rovnou dvě interference a to od všudypřítomného <sup>14</sup>N (99,636 %) jako <sup>14</sup>N<sup>+</sup> a taktéž běžného <sup>28</sup>Si (92,223 %) jako <sup>28</sup>Si<sup>2+</sup> a samozřejmě několika molekulárních izobarických iontů, zejména <sup>12</sup>CH<sub>2</sub><sup>+</sup>, <sup>13</sup>CH<sup>+</sup>. Tyto interference – zejména <sup>14</sup>N<sup>+</sup> – prakticky znemožňovaly datování hmotnostně spektrometrickou analýzou <sup>14</sup>C. Dalším technologickým nedostatkem byly iontové zdroje, které nedokázaly dodávat dostatečně intenzivní iontové proudy.

Od Alvarezových experimentů v roce 1939 tak uplynulo téměř 40 let, než se podařilo problém interferencí a nedostatečného iontového proudu vyřešit a nalézt technologické řešení vhodné i pro další nuklidy. Během tohoto období probíhal vzájemně provázaný vývoj elektrostatických urychlovačů, iontových zdrojů, iontové optiky, magnetů i detektorů urychlených iontů, které byly využívány

hlavně v oblastech jaderné a částicové fyziky. Během vývoje iontových zdrojů byly také zkoumány podmínky a tvorba atomárních a molekulárních iontů. Ke zlomu došlo v roce 1977, kdy několik týmů publikovalo výsledky svého mnohaletého snažení. V práci „Radioisotope dating with a cyclotron“<sup>14</sup> autoři obnovili myšlenky využití urychlovače jako součásti velmi citlivého MS systému a provedli měření několika izotopů, které se později ukázaly jako primární pro využití AMS –  $^3\text{H}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  a  $^{26}\text{Al}$ . Několik výzkumných skupin však paralelně pracovalo na možnostech měření  $^{14}\text{C}$  pomocí tandemového urychlovače: „An attempt to detect stable  $\text{N}^-$  ions from a sputter ion source and some implications of the results on the design of tandems for ultrasensitive carbon analysis“<sup>15</sup>, „Carbon-14: direct detection at natural concentrations“<sup>16</sup> a „Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key“<sup>17</sup>. Převážně z těchto důvodů se rok 1977 pokládá za rok zrození novodobé AMS.

Jak plyne z citovaných názvů, v publikacích bylo navrženo využití tandemového urychlovače ve spojení se zdrojem záporně nabitých iontů a dokázáno, že tento systém je možné využít pro radiouhlíkové datování. Hlavní myšlenkou a objevem<sup>18</sup> bylo právě využití neochoty dusíku tvořit záporně nabitě ionty, což umožňuje přirozeným způsobem potlačit nejzávažnější izobarický interferent pro měření  $^{14}\text{C}$ . Produkce svazků záporných těžkých iontů byla také ideální pro použití s tandemovými urychlovači, kde díky principu urychlování dochází i k potlačení izobarických molekulárních interferencí. Tehdy nalezené principy jsou stále základem i dnešních technologií a konstrukcí AMS zařízení. Shrnutí vývoje AMS je uvedeno například v pracích<sup>1–4,6,19–22</sup>.

### 3. Princip AMS a zařízení MILEA

Výše naznačený princip urychlovačové hmotnostní spektrometrie je ve své genialitě relativně jednoduchý. Obecné AMS zařízení se skládá z pěti základních částí, z nichž každá má několik dílčích celků a prakticky všechny pro svou činnost vyžadují stabilní hodnoty vysokého vakua. Jedná se o (3.1.) iontový zdroj s měničem vzorků, (3.2.) nízkoenergetickou část s injektorem svazku vybraných záporných iontů, (3.3.) tandemový urychlovač, (3.4.) vysokoenergetickou část analyzující urychlený svazek kladných iontů a (3.5.) koncovou detekční část určenou pro měření iontů analyzovaného vzácného/stopového radionuklidu.

První tandemové urychlovače a jejich trasy nebyly konstruovány pro AMS a aplikace v jaderné fyzice využívaly relativně vysoká napětí 6 a více MV. Jejich hlavními nevýhodami, kromě práce s tak vysokým napětím, byla větší složitost iontových tras, nutnost plynového hospodářství pro izolační plyn  $\text{SF}_6$ , použití velkých magnetů apod. Pro AMS naopak představovalo výhodnou možnost využití vyšších ionizovaných stavů (viz dále). Během dalšího vývoje byly navrhovány menší tandemové urychlovače jak

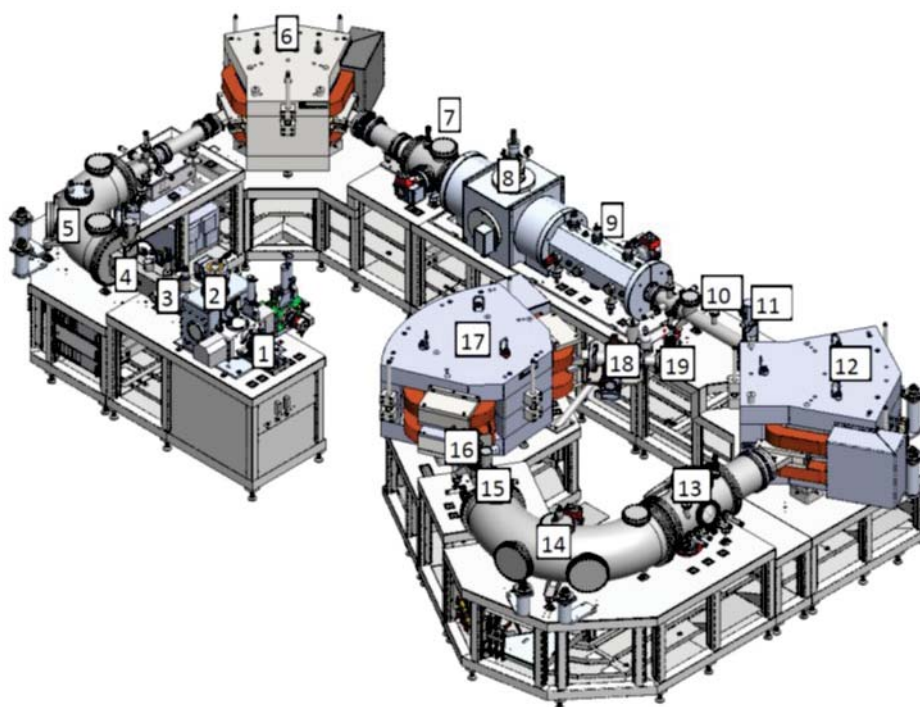
z důvodů zjednodušení celého systému, tak snížení provozních nákladů<sup>3,23–26</sup>.

Urychlovačový hmotnostní spektrometr MILEA, v nákrese na obr. 1, představuje komplexní AMS systém s nízkým terminálovým napětím. AMS systémů s nízkým terminálovým napětím do 1 MV vzniklo u různých výrobců v posledních letech několik, většina z nich byla zaměřena na měření  $^{14}\text{C}$ , ty robustnější však dovolují i multiizotopová měření. (V principu jsou na světě pouze 3 výrobci AMS: High Voltage Engineering Europa B. V. (HVE), Nizozemí; National Electrostatics Corp. (NEC), Wisconsin, USA; Ionplus A.G., Švýcarsko). Toto konkrétní zařízení vzniklo kompletním přepracováním a vylepšením prototypu malého tandemového urychlovače AMS Tandy<sup>27</sup>, který vznikl spoluprací ETH Zurich (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Švýcarsko), PSI (Paul Scherrer Institut, Švýcarsko) a NEC (National Electrostatic Corporation Inc., Wisconsin, USA), dále také využitím zkušeností z konstrukce malého a komerčně velmi úspěšného AMS MICADAS (Mini CARbon DATING System)<sup>28</sup> a technologického vývoje posledních 20 let. Konstrukce MILEA dovoluje i při nižším urychlovacím napětí vysoce citlivé analýzy základních AMS nuklidů s možností rozšíření této skupiny podle možností a potřeb i na širší skupinu aktinoidů od izotopů Th až po Cm. Důležitou konstrukční inovací je achromaticita iontové optiky celého systému a s tím související návaznost ohnisek jednotlivých iontově-optických členů i pro různé hmotnosti/energie iontů.

#### 3.1. Iontový zdroj s měničem vzorků

Nejčastěji využívaným zdrojem záporných iontů je cesiový iontový zdroj („cesium sputter source“, obr. 1), který využívá urychlený svazek cesných iontů zaostřený na terč se vzorkem. Ze zásobníku s vysoce čistým kovovým cesiem (b.t. 28,4 °C) vyhříváného na 140 °C vstupují páry cesia do prostoru iontového zdroje, část par kondenzuje na chladnějším povrchu katody a jejím okolí, část se ionizuje na žhaveném ionizátoru. Vzniklé  $\text{Cs}^+$  ionty jsou rozdílem elektrických potenciálů urychlovány k výměnné katodě, což je malý terčik z hliníku nebo jiného vhodného materiálu (Cu, Ni, Ti), do kterého je nalisován analyzovaný vzorek. Při dopadu urychlených  $\text{Cs}^+$  iontů dochází k odprášení a ionizaci vzorku, část rozprášeného materiálu při kontaktu s elementárním cesiem ve svém okolí získá jeden až několik elektronů. Vzniklé záporné atomární a molekulární ionty jsou soustavou elektrod s vhodnými potenciály extrahovány a urychleny ze zdroje do další části AMS trasy.

Většina současných AMS zařízení disponuje měničem vzorků, který dovoluje měnit terčové katody se vzorky pod vakuem bez nutnosti otevírat iontový zdroj. Toto konstrukční řešení dovoluje měřit relativně velké sady vzorků bez přerušení, a i bez stálého fyzického dohledu operátora. MILEA navíc využívá unikátní systém pro výměnu vzorků s kapacitou 40 pozic (1, obr. 1), který je umístěn



Obr. 1. MILEA a její dílčí části: 1 – měnič vzorků, 2 – iontový zdroj, 3 – iontové čočky typu Box lens, 5 – LE ESA, 6 – LE magnet, 7 – LE analyzátor se dvěma FC, 8 – urychlovač, 9 – kvadrupólový triplet, 10 – zasouvatelný FC, 12 – první HE magnet, 13 – HE analyzátor se sedmi pozičně nastavitelnými FC a sadou degračních fólií pro měření  $^{10}\text{Be}$ , 14 – HE ESA, 16 – zasouvatelný FC, 17 – druhý HE magnet, 19 – plynový detektor. 4, 11, 15 a 18 jsou uzávěry typu „gate valve“, které jsou určeny k oddělení jednotlivých částí iontové trasy z důvodů ochrany vakua při servisních či havarijních událostech (převzato s povolením Ionplus AG).

v dělené vakuové komoře a umožňuje tak výměnu zásobníku se vzorky za nový během měření a bez ztráty vakua.

### 3.2. Nízkoenergetická část s injektorem svazku vybraných záporných iontů

Celá část AMS před vstupem do urychlovače prakticky představuje první hmotnostní spektrometr, který má za úkol vybrat požadovanou frakci iontů vzorku vhodnou k analýze. Svazek záporných iontů z iontového zdroje je urychlen a tvarován magnetickými a elektrostatickými členy (3, 5, 6, obr. 1). U MILEA je za výstupem z iontového zdroje zařazen nízkoenergetický (LE-low energy) elektrostatický analyzátor (5, obr. 1), který vložním elektrického pole posílá do vstupního ohniska LE magnetu pouze ionty o zvolené energii a pracuje tak jako první filtr možných interferencí. Svazek dále vstupuje do LE magnetu (6, obr. 1), který vybírá ionty o zvoleném poměru  $m/z$  do první části urychlovače. Magnet obsahuje tzv. vychylovač svazku (bouncer, pulser, sekvenční injektor), jehož úkolem je malou změnou elektrického pole na elektrodách vložených do komory magnetu zacílit výchozí svazek o daném  $m/z$  do Faradayových detektorů (Faraday cup, FC) umístěných mimo hlavní osu svazku jak před

urychlovačem, tak i za ním (7, 13 obr. 1). Vychylování probíhá v cyklech s velmi krátkou mikro- až milisekundovou periodou. V detektorech změřené proudy molekulárních (před urychlovačem) a atomárních iontů stabilních (nebo majoritních) izotopů jsou poté využity pro výpočty účinnosti zdroje a transmitance celé trasy. Stopové izotopy jsou směřovány vždy tak, aby ve svém pulsu procházely trasou až do koncového detektoru.

### 3.3. Tandemový urychlovač

Tandemový urychlovač pracuje na elektrostatickém urychlovacím principu a jeho konstrukce využívá změny náboje urychlovaných iontů mezi jeho první a druhou částí. Terminálové kladné vysoké napětí urychlovače je připojeno na elektrodu uprostřed zařízení. Do urychlovače vstupuje svazek záporných iontů nejčastěji s nábojem  $-1$  o energiích obvykle desítek keV, které jsou urychlovány až na hodnotu terminálového napětí. Poté urychlené ionty prolétají kolizní celou se zředěným plynem nebo tenkou fólií. Srážkami iontů s částicemi látkového prostředí dojde ve stripperu, jak se tato část urychlovače nazývá, ke ztrátám elektronů a destrukci molekulárních iontů; ve výsledku získají urychlené ionty kladný náboj. Díky tomu jsou urychlovány dále od terminálové kladné elektrody k výstu-



pu z urychlovače. Takto je terminálové napětí využito hned dvakrát, odtud název tandemový urychlovač. Prakticky vždy dojde k ionizaci atomů do několika různých nábojových stavů a je třeba zvolit vhodné terminálové napětí a hustotu látkového prostředí stripperu, aby byl získán optimální výtěžek vybraných iontů a výstupní svazek měl vhodné parametry pro následnou hmotnostní analýzu.

Vakuum izolovaný urychlovač v MILEA pracuje při terminálovém napětí laditelném až na 300 kV. Zásadní inovací je použití helia jako stripovacího plynu, proti běžně používaným plynům (Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) je dosaženo lepší účinnosti ionizace a menšího rozptylu částic v svazku po průchodu plynem.

### 3.4. Vysokoenergetická část analyzující urychlený svazek kladných iontů

Urychlený svazek z urychlovače vstoupí do další části AMS, což je ve skutečnosti komplexní hmotnostní spektrometr pro vysoké energie. Podle požadavků na potlačení interferencí se při měření konkrétního izotopu využívá jeden nebo více magnetů, degradační fólie, elektrostatické analyzátoary (ESA), nezbytná iontová optika a Faradayovy detektory pro měření svazků stabilních izotopů. MILEA přímo za urychlovačem využívá vložený kvadrupólový triplet, který umožňuje zaostřit ionty o různých hmotnostech/energiích do vstupního ohniska prvního magnetu a dovoluje tak další trasu efektivně využít pro nuklidy až po Cm.

V prvním magnetu jsou ze svazku vybrány ionty o poměru  $m/z$  odpovídající analyzovanému stopovému radionuklidu a směřovány dále v ose trasy. Díky použití vychylovače svazku (3.2) jsou trajektorie lehčích či těžších stabilních izotopů tohoto nuklidu ve vysokoenergetickém (HE-high energy) magnetu zakřiveny mimo osu iontové trasy a při vhodném nastavení přímo do jednotlivých Faradayových detektorů (13, obr. 1). Jak už bylo řečeno, měřené hodnoty iontových proudů jsou využity k výpočtům transmitance celé trasy a také k normalizaci měřeného signálu stopového radionuklidu.

V dalších částech trasy AMS může vybraný svazek procházet dalšími elektrostatickými a magnetickými filtry, konkrétní uspořádání závisí na požadavcích koncové detekce, energii urychlených iontů a potřebě filtrovat různé typy interferencí. U MILEA svazek vstoupí do HE ESA, který dále odfiltruje ionty s nežádoucí energií. Je zde zařazen také proto, že při měření <sup>10</sup>Be je za analyzátor do cesty svazku o  $m/z$  stopového izotopu vkládána tenká degradační fólie pro potlačení izobarického <sup>10</sup>B. Interakce izobarů se díky různému protonovému číslu liší, ionty <sup>10</sup>B tak ve fólii ztratí více energie a jsou potlačeny v ESA. Následný druhý magnet zajistí fokusaci svazku rozšířeného průchodem fólií a navede ionty stopového nuklidu do detektoru.

### 3.5. Koncová detekční část

Pro detekci svazku a tedy počtu urychlených iontů měřeného stopového radionuklidu se nejčastěji používají různě upravené typy plynových detektorů. Méně často používané polovodičové detektory mají sice výhodu rychlejší odezvy a lepšího rozlišení, nicméně díky intenzitě svazku u nich dochází k relativně rychlému poškození a ztrátě vlastností. Plynové detektory těmito nedostatky netrpí a vhodnou konstrukcí je možné jejich detekční vlastnosti značně vylepšit. Základní podmínkou je měření celkové energie detegovaného iontu a měrné ztráty jeho energie při průletu plynem  $dE/dx$ , díky kterým je možné dále rozlišit mezi izotopem analyzovaného iontu, jeho izobary či jinými interferujícími ionty. Používají se ionizační komory různých konstrukcí, s jednou či několika sběrnými elektrodami, případně mřížkovou elektrodou. Cílem je dosáhnout co nejvyššího energetického rozlišení při potlačení šumu a zachování rychlosti odezvy.

Jako doplňkový detekční systém se v některých případech u AMS s vyšším terminálovým napětím používá detektorů typu TOF (time-of-flight, detektor doby letu), které umožňují další odlišení izotopů od případného vysokého pozadí.

MILEA používá plynový detektor se dvěma sběrnými elektrodami a náplní izobutanu<sup>29</sup>. Při měření <sup>26</sup>Al je navíc používána tzv. absorpční cela, což je prostor před detektorem oddělený vstupním okénkem a naplněný plynem, který potlačuje zbytky interferujících iontů <sup>13</sup>C<sup>2+</sup>.

## 4. Možnosti a využití AMS analýz

Pro dosažení nízkých detekčních limitů AMS vhodných i pro stanovení ultrastopových koncentrací radionuklidů na úrovních jejich přirozeného zastoupení je třeba zajistit splnění čtyř následujících podmínek<sup>25</sup>:

- potlačení interferencí atomárních izobarů,
- potlačení interferencí molekulárních izobarů,
- dosažení dostatečného hmotnostního rozlišení pro měřený prvek,
- spolehlivý postup normalizace naměřených dat ke zvolenému standardu.

Z chemického pohledu je využití AMS dále limitováno možnostmi separace měřeného prvku, jeho převedením do terče, v případě radionuklidů bez stabilního izotopu naležením vhodného neizotopického nosiče nebo stopovače.

Izobarické interference jsou stále jedním z největších omezení AMS měření. Lze je potlačit součinností chemických metod při přípravě terče, využitím interakce urychlených iontů závislé na protonovém čísle  $Z$  (stripper, degradační fólie) nebo rozdílem v zastoupení ionizovaných stavů při vysokých terminálových napětích. Obvykle jsou používány všechny techniky postupně v celé trase svazku z iontového zdroje až do vhodného typu detektoru. Je to dáno tím, že hmotnostně se jaderné izobary liší jen málo a současně zastoupení interferujícího radionuklidu je řádově vyšší. Poslední novinkou je potlačení izobarů selektivně



ionizací zpomaleného iontového svazku laserem s přesně nastavenou vlnovou délkou a intenzitou<sup>30</sup>. Izobarické molekulární interference mohou být prakticky úplně potlačeny díky ionizaci a změnám náboje iontů ve svazku při průchodu urychlených částic stripperem.

AMS je relativní analytická metoda, která měří poměr zvolených izotopů vůči stejnému poměru ve standardu. Vzhledem k tomu, že v trase svazku dochází ke změnám izotopického poměru měřeného prvku, je třeba abso-

lutní měřené veličiny – četnost impulsů a proud iontového svazku – vztáhnout na hodnoty získané měřením standardu o známém izotopickém složení. Ze změn, ke kterým v izotopickém složení standardu dojde, jsou pak za předpokladu dostatečné stability celého zařízení během měření vzorku a standardu vypočteny normalizační faktory pro měřené hodnoty jednotlivých izotopů.

Při separaci a následném měření ultrastopových koncentrací se množství látky pohybuje v blízkosti nebo i pod

Tabulka I

Oblasti využití AMS (převzato a upraveno z cit.<sup>3,31</sup>)

<b>Atmosféra</b>	
Antropogenní a kosmogenní radionuklidy v atmosféře (produkce, chování, rezervoáry, míchání vzdušných hmot, studium aerosolů)	<sup>3</sup> H, <sup>7</sup> Be, <sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>32</sup> Si, <sup>36</sup> Cl, <sup>39</sup> Ar, <sup>81</sup> Kr, <sup>85</sup> Kr, <sup>129</sup> I
Chování a chemie stopových plynů (CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> ...), vliv spalování fosilních paliv, transport CO <sub>2</sub> v životním prostředí	<sup>14</sup> C
<b>Biosféra</b>	
Datování v archeologii, paleoekologii a příbuzných oblastech	<sup>14</sup> C, <sup>41</sup> Ca, <sup>10</sup> Be, <sup>26</sup> Al
Datování a tvorba kalibrační křivky pomocí letokruhů, korálů, sladkovodních a oceánských sedimentů a krasových usazenin	<sup>14</sup> C, izotopy U, Th, Pu
Forenzní studie využívající „bombový pík“	<sup>14</sup> C, <sup>41</sup> Ca
In vivo stopovací studie rostlin, zvířat a lidí, „microdosing“.	<sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>41</sup> Ca, <sup>79</sup> Se, <sup>99</sup> Tc, <sup>129</sup> I
<b>Hydrosféra</b>	
Datování podzemních vod	<sup>14</sup> C, <sup>36</sup> Cl, <sup>39</sup> Ar, <sup>81</sup> Kr, <sup>129</sup> I
Studium oceánského proudění	<sup>14</sup> C, <sup>39</sup> Ar, <sup>99</sup> Tc, <sup>129</sup> I, <sup>231</sup> Pa, <sup>236</sup> U
Paleoklimatické studie sladkovodních a oceánských sedimentů	<sup>14</sup> C
<b>Kryosféra</b>	
Paleoklimatické studie ledovců a polárního ledu	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>32</sup> Si, <sup>36</sup> Cl, <sup>39</sup> Ar, <sup>81</sup> Kr
Variace intenzity slunečního/kosmického záření	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>36</sup> Cl
Využití „bombového píku“ a zkoušek jaderných zbraní	<sup>36</sup> Cl, <sup>41</sup> Ca, <sup>129</sup> I, aktinoidy
<b>Litosféra</b>	
Datování expozice a eroze povrchů hornin	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl
Monitoring neutronového toku v uranových minerálech	<sup>236</sup> U
Paleoklimatické studie spraší a usazenin, studie subdukce tektonických desek pomocí analýz magmatických hornin	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C
Geochronologie, datování stáří hornin	izotopy U, <sup>230</sup> Th, <sup>231</sup> Pa, <sup>40</sup> K, <sup>147</sup> Sm
<b>Kosmosféra</b>	
Kosmogenní radionuklidy v meteoritech a jiných extraterestrických materiálech	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl, <sup>41</sup> Ca, <sup>44</sup> Ti, <sup>59</sup> Ni, <sup>60</sup> Fe, <sup>129</sup> I
Pozůstatky projevů blízkých supernov na Zemi	<sup>60</sup> Fe, <sup>146</sup> Sm, <sup>182</sup> Hf, <sup>244</sup> Pu, <sup>247</sup> Cm
Poměry stabilních izotopů v pre-solárních materiálech	izotopy Pt, Os
Geochemická detekce solárních neutrin	<sup>99</sup> Tc, <sup>205</sup> Pb
<b>Technosféra</b>	
Výpusti z jaderných elektráren	<sup>99</sup> Tc, <sup>129</sup> I, <sup>14</sup> C
Stanovení poločasů vzácných radionuklidů	<sup>32</sup> Si, <sup>41</sup> Ca, <sup>44</sup> Ti, <sup>60</sup> Fe, <sup>79</sup> Se, <sup>126</sup> Sn
Měření teploty plazmatu při termojaderné fúzi	<sup>26</sup> Al
Rekonstrukce toku neutronů při explozi jaderné zbraně (Hirošima)	<sup>36</sup> Cl, <sup>41</sup> Ca, <sup>63</sup> Ni
Studie reakcí pro jadernou astrofyziku	<sup>10</sup> Be, <sup>14</sup> C, <sup>26</sup> Al, <sup>36</sup> Cl, <sup>41</sup> Ca, <sup>44</sup> Ti, <sup>59</sup> Ni, <sup>63</sup> Ni, <sup>146</sup> Sm, <sup>202</sup> Pb, <sup>230</sup> Th, <sup>231</sup> Pa
Záruky o nešíření jaderných materiálů	<sup>233</sup> U, <sup>236</sup> U, <sup>237</sup> Np, <sup>239</sup> Pu, <sup>240</sup> Pu, <sup>241</sup> Pu, <sup>242</sup> Pu, <sup>244</sup> Pu, izotopy Sm

hranicí tzv. koncentrace všudypřítomnosti, která se pro většinu prvků uvažuje na úrovních pod  $1 \text{ ng kg}^{-1}$ . Díky velmi vysokému hmotnostnímu rozlišení a separaci interferujících iontů AMS dokáže měřit izotopické poměry až  $10^{-16}$  a to ve vzorcích o hmotnostech v intervalu jednotek miligramů až desítek mikrogramů. Současně však platí, že na těchto úrovních koncentrací radionuklidů a velikosti vzorku jsou odběr a příprava vzorku kritické kroky, kdy je velmi jednoduché do vzorku zanést analyzovaný radionuklid z externího zdroje v koncentraci blízké nebo vyšší jeho původní ultrastopové koncentraci. Jako u každé analytické metody je příprava a výběr chemického individua k měření kritickým krokem, jak je dobře patrné například při analýzách  $^{236}\text{U}$  nebo  $^{14}\text{C}$ .

Stručný přehled oblastí, ve kterých hraje AMS nezapíratelnou roli, a výčet nejčastěji stanovovaných radionuklidů v dané oblasti je uveden v tab. I.

#### 4.1. Izotop uhlíku $^{14}\text{C}$

Už v úvodu byl naznačen vliv, který mělo radiouhlíkové datování na vznik a vývoj AMS. V současnosti je AMS nejčastějším a prakticky nejpřesnějším způsobem, jakým jsou získávány údaje o poměru  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  ve vzorku. Tato měření jsou také většinou využívána pro radiouhlíkové datování. V tab. I jsou uvedeny i další možnosti, jak měření  $^{14}\text{C}$  využít. Ve všech případech jsou v současné době, kdy je AMS měření  $^{14}\text{C}$  dobře zvládnutou metodou, klíčovými požadavky kvalitní příprava vzorku, jednoznačné přiřazení chemické entity ke konkrétnímu stáří a interpretace získaných výsledků.

#### 4.2. Radionuklidy $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$

Tyto dva nuklidy s relativně dlouhým poločasem přeměny –  $^{10}\text{Be}$  ( $1,51 \cdot 10^6$  let) a  $^{26}\text{Al}$  ( $7,17 \cdot 10^5$  let) – v přírodě spojuje podobný způsob vzniku interakcemi kosmického záření a jsou jako pár vhodné pro datování zejména geologických procesů v rozmezí nejčastěji jednotek milionů let. Současně jsou oba nuklidy využívány pro sledování historie intenzity kosmického záření a projevů cyklů sluneční aktivity.

#### 4.3. Izotop jodu $^{129}\text{I}$

Tento nuklid vzniká zejména při štěpení těžkých jader a to jej předurčuje do role stopovače antropogenních aktivit. Jod může přecházet mezi několika oxidačními stavy a také mezi anorganickými a organickými formami, což mu propůjčuje vysokou mobilitu a schopnost vstupovat do mnoha přírodních procesů. Díky jaderným testům, přepracování jaderného paliva a nehodám jaderných zařízení jsou tímto nuklidem již označeny jednotlivé složky životního prostředí a je tak možné studovat například transportní procesy mezi nimi (tab. I).

#### 4.4. Izotopy uranu $^{236}\text{U}$ a $^{233}\text{U}$

Stejně jako u  $^{129}\text{I}$  jsou zdrojem  $^{236}\text{U}$  zejména přepracování jaderného paliva a testování jaderných zbraní. Izotop uranu  $^{236}\text{U}$  vzniká zejména reakcí  $^{235}\text{U}(n,\gamma)^{236}\text{U}$ , která je s přibližně pětinou pravděpodobností konkurenční ke štěpné reakci. Přírodní izotopový poměr  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  v ložiscích uranu, tedy místech s přirozeně zvýšenou hustotou toku neutronů, je přibližně  $6 \cdot 10^{-11}$  a odhaduje se, že v oceánském uranu je ještě o 2 řády nižší. Naproti tomu například v jaderném palivu je tento poměr řádově  $10^{-4}$ . Tyto rozdíly způsobily, že prakticky veškeré prostředí dostupné globálnímu spadu a následné migraci uranu je označené  $^{236}\text{U}$  a běžně jsou tak v přírodních vzorcích měřeny izotopové poměry mezi  $10^{-10}$  až  $10^{-8}$ . Tato skutečnost je velmi výhodná pro studium přírodních procesů (tab. I) nebo forenzní analýzu jaderných materiálů, ale u nízkých izotopových poměrů značně ztěžuje vlastní analytické stanovení, neboť nelze jednoznačně rozlišit kontaminaci vzorku od jeho skutečné hodnoty. V těchto případech je nezbytná práce v čistém prostředí, s vysoce čistými chemikáliemi a s materiály neznečištěnými lidskou činností nebo vzniklými před 2. světovou válkou. Z těchto důvodů bývá stanovení  $^{236}\text{U}$  doplněno stanovením  $^{233}\text{U}$  nebo  $^{129}\text{I}$ .

#### 4.5. Plutonium a ostatní aktinoidy

Další nuklidy ze skupiny aktinoidů mohou být využívány pro široké spektrum studií (tab. I) ať už v datování nebo studii přírodních migračních procesů. Jejich stanovení je obtížné jak díky komplikovanému chemickému chování (Pa, Np), tak zejména díky nepřítomnosti stabilních izotopů i vhodných stopovačů a tedy velmi obtížnému nastavení hmotnostně spektrometrického systému při stopových koncentracích. Stanovují se zejména izotopy plutonia, u kterých vzájemný poměr může indikovat jejich původ<sup>33</sup>.

*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

- Hellborg R., Faarinen M., Kiisk M., Magnusson Ce., Persson P., Skog G., Stenström K.: *Vacuum* 70, 365 (2003).
- Hellborg R., Skog G.: *Mass. Spectrom. Rev.* 27, 398 (2008).
- Kutschera W.: *Int. J. Mass. Spectrom.* 349-350, 203 (2013).
- Litherland A. E., Zhao X.-L., Kieser W. E.: *Mass. Spectrom. Rev.* 30, 1037 (2011).
- Hou X. a Roos P.: *Anal. Chim. Acta* 608, 105 (2008).

6. Povinec P. P., Litherland A. E., Von Reden K. F.: *Radiocarbon* 51, 45 (2009).
7. Alvarez L. W., Cornog R.: *Phys. Rev.* 56, 613 (1939).
8. Alvarez L. W.: *Phys. Rev.* 56, 379 (1939).
9. Alvarez L. W.: *Phys. Today* 35, 25 (1982).
10. Van de Graaff R. J., Compton K. T., Van Atta L. C.: *Phys. Rev.* 43, 16 (1933).
11. McKay J., v knize: *Electrostatic Accelerators: Fundamentals and Applications* (Hellborg R., ed.), kap. 4, Springer – Verlag, Berlin 2005.
12. Gove H. E., Kuehner J. A., Litherland A. E., Almqvist E., Bromley D. A., Ferguson A. J., Rose P. H., Bastide R. P., Brooks N., Connor R. J.: *Phys. Rev. Lett.* 1, 251 (1958).
13. Libby W. F.: *Phys. Rev.* 69, 671 (1946).
14. Muller R. A.: *Science* 196, 489 (1977).
15. Purser K. H., Liebert R. B., Litherland A. E., Beukens R. P., Gove H. E., Bennet C. L., Clover H. R., Sondheim W. E.: *Rev. Phys. Appl.* 12, 1487 (1977).
16. Nelson D. E., Korteling R. G., Stott W. R.: *Science* 198, 507 (1977).
17. Bennet C. L., Beukens R. P., Clover M. R., Gove H. E., Liebert R. B., Litherland A. E., Purser K. H., Sondheim W. E.: *Science* 198, 508 (1977).
18. Nelson E. D.: *Radiocarbon* 52, 219 (2010).
19. Fifield K.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 172, 134 (2000).
20. Gove H. E., Purser K. H., Litherland A. E.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 268, 17 (2010).
21. Suter M.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 223-224, 139 (2004).
22. Tuniz C.: *Radiat. Phys. Chem.* 61, 317 (2001).
23. Jull A. J. T., Burr G. S.: *Earth Planet. Sc. Lett.* 243, 305 (2006).
24. Klein M. G., Mous D. J. W., Gott dang A.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 249, 764 (2006).
25. Synal H.-A., Schulze-König T., Seiler M., Suter M., Wacker L.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 294, 349 (2013).
26. Synal H.-A., M., Wacker L.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 268, 701 (2010).
27. Synal H.-A., Jacob S., Suter M.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 172, 1 (2000).
28. Synal H.-A., Stocker M., Suter M.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 259, 7 (2007).
29. Müller A. M., Döbeli M., Synal H.-A.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 407, 40 (2017).
30. Martschini M., Hanstorp D., Lachner J., Marek C., Priller A., Steier P., Wasserburger, P., Golser R.: *Nucl. Instrum. Meth. B* 456, 213 (2019).
31. Kutschera W.: *Epj. Web Conf.* 63, 03001 (2013).
32. Hain K., Steier P., Froehlich M. B., Golser R., Hou X., Lachner J., Nomura T., Qiao J., Quinto F., Sakaguchi, A.: *Nat. Commun.* 11, 1275 (2020).
33. Bisinger T., Hippler S., Michel R., Wacker L., Synal H.-A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 268, 1269 (2010).

**M. Němec** (*Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague*): **Principles and Applications of Accelerator Mass Spectrometry**

Accelerator mass spectrometry (AMS) represents an ultrasensitive analytical method for measurement of long-lived radionuclides, namely  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$ , and  $^{236}\text{U}$ . It provides information about isotopic ratios up to  $10^{-16}$  in samples of mass from several milligrams to tens of micrograms. The first AMS laboratory in the Czech Republic was built in Nuclear Physics Institute, Řež, in collaboration with Archaeological Institute, Prague (both Czech Academy of Sciences) and Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, and equipped with AMS MIELA (Ionplus AG, Switzerland). This review summarizes history, principles, and use of this unique analytical method.

**Keywords:** accelerator mass spectrometry, ultratrace analysis, dating,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{236}\text{U}$

*Acknowledgements*

*This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union (European Structural and Investment Funds – Operational Program Research, Development and Education) in the frames of the project "RAMSES – Ultratrace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry" (Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728).*



## MILNÍKY A VYBRANÉ APLIKACE RADIOUHLÍKOVÉHO DATOVÁNÍ

VOJTĚCH VALÁŠEK<sup>a,b</sup>, MARKÉTA PETROVÁ<sup>a,c</sup>, IVO SVĚTLÍK<sup>a</sup>, VERONIKA BRYCHOVÁ<sup>a</sup>,  
JAN KUBANČÁK<sup>d</sup> a KATEŘINA PACHNEROVÁ BRABCOVÁ<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Ústav jaderné fyziky AV ČR, v.v.i., Na Truhlářce 39/64, 180 00 Praha, <sup>b</sup> Ústav pro životní prostředí, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy Praha 2, Benátská 2, 128 01 Praha, <sup>c</sup> Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha, Česká republika, <sup>d</sup> Ústav experimentálnej fyziky SAV, v.v.i., Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovensko  
brabcova@ujf.cas.cz

Došlo 29.11.22, přijato 2.1.23.

Historie radiouhlíkového datování je vymezena několika zásadními milníky – vlastním objevem, vynucenou revizí základních principů, objevem urychlovačové hmotnostní spektrometrie a antropogenními vlivy. Současné možnosti metody jsou ukázány na dvou forenzních aplikacích v oblasti trestné činnosti páchané na lidech i ohrožených druzích zvířat.

Klíčová slova: radiouhlíkové datování, urychlovačová hmotnostní spektrometrie, forenzní aplikace, slonovina

### Obsah

1. Úvod
2. Objev radiouhlíkového datování
3. Revize základních principů
4. Měření radiouhlíku metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie
5. Antropogenní vlivy: jaderné testy a fosilní paliva
6. Datování tkání chráněných živočichů
7. Dynamika tvorby lidských tkání

### 1. Úvod

Radiouhlík  $^{14}\text{C}$  je společně se stabilními izotopy  $^{12}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$  přirozenou součástí uhlíkové izotopické směsi v poměru zhruba 99:1:10<sup>-14</sup> ( $^{12}\text{C}$ : $^{13}\text{C}$ : $^{14}\text{C}$ ), a tedy i uhlíkového koloběhu v přírodě, tj. toků mezi atmosférou, hydrosférou a biosférou. Hlavním přirozeným zdrojem  $^{14}\text{C}$  je jaderná reakce tepelných neutronů sekundárního kosmického záření s jádru atmosférického dusíku  $^{14}\text{N}(\text{n,p})^{14}\text{C}$ . Rychlost vzniku  $^{14}\text{C}$  činí zhruba 2 atomy cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Vzniklý  $^{14}\text{C}$  je v atmosféře oxidován na oxid uhličitý ( $^{14}\text{CO}_2$ ), vstupuje do všech složek životního prostředí (ŽP) a stává se součástí uhlíkového koloběhu. Fyzikálně chemické vlastnosti uhlíkových izotopů jsou sice velmi podobné, přesto však při jejich přestupech mezi jednotlivými složkami ŽP, například při asimilaci fotosyntetizujícími rostlinami, dochází k izotopické frakcionaci, většinou zvýhodňující lehčí izotopy.

Radiouhlíkové datování patří mezi nejvýznamnější aplikace využívající  $^{14}\text{C}$ , radioaktivní izotop uhlíku, v archeologii, kvartérní geologii, klimatologii, paleoekolo-

gii a dalších disciplínách. Stanovením zbytkové aktivity  $^{14}\text{C}$  lze určit dobu, kdy byl daný artefakt (organismus) vyloučen z uhlíkového koloběhu (např. okamžikem smrti). Tato doba odpovídá poklesu původní aktivity  $^{14}\text{C}$  v důsledku radioaktivní přeměny s poločasem přeměny 5730 let (cit.<sup>1</sup>). Současný dosah metody je 55 tisíc let (cit.<sup>2</sup>).

### 2. Objev radiouhlíkového datování

Myšlenka radiouhlíkového datování, za kterou Frank Willard Libby obdržel v roce 1960 Nobelovu cenu za chemii, je vyvrcholením řady souvisejících dedukcí učiněných při zkoumání kosmického záření a jeho působení v zemské atmosféře. V širším smyslu sem patří objev neutronů a jejich geneze v atmosféře (Serge Alexander Korff, Wade Danforth, 1939–1941), návrh cyklotronu (Ernest Orlando Lawrence, Nobelova cena v roce 1939) a mnoho dalšího. Existence  $^{14}\text{C}$  byla předpovězena už ve třicátých letech 20. století paralelně několika skupinami, které při ozařování vzduchu neutrony v mlžné komoře detegovali stopy protonů a neznámého beta zářiče s energií cca 170 keV (Franz Kurie, 1936). Vzhledem k podobné energii beta již známého zářiče  $^{35}\text{S}$  se mu chybně přisoudil pravděpodobný poločas přeměny pouhých několika měsíců. Po prvním experimentu, jenž selhal na chybném odhadu poločasu přeměny a vygeneroval  $^{14}\text{C}$  pod mezí detekce, se dvojici mladých vědců Martinu Kamenovi a Samuelu Rubenovi v druhém pokusu o vytvoření detegovatelného množství  $^{14}\text{C}$  v roce 1940 podařilo dokázat existenci atomů  $^{14}\text{C}$ .

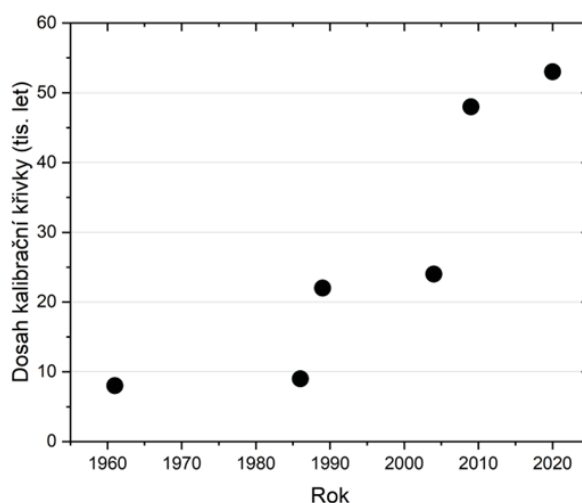
Libby, působící na University of Chicago, později tvrdil, že myšlenka radiouhlíkového datování ho napadla již v roce 1939 při čtení Korffova článku o neutronech kosmického záření, každopádně v roce 1946 publikoval základní teoretické principy<sup>3</sup> a zahájil rozsáhlou experimentální kampaň na jejich podporu. Spolu s kolegy Ernestem C. Andersonem a Jamesem R. Arnoldem postupně testovali, jestli je měřitelný rozdíl mezi obsahem  $^{14}\text{C}$  v živých a fosilních organismech, jestli je obsah radiouhlíku v živých organismech nezávislý na geografické poloze a jaká je jeho absolutní aktivita, a konečně jaké je porovnání  $^{14}\text{C}$ -odvozeného stáří se stářím stanoveným např. z historických dokumentů nebo dendrochronologických dat<sup>4</sup>. S tehdejšími dostupnými měřicími metodami se všechny výchozí předpoklady ukázaly jako správné, byla stanovena absolutní hodnota aktivity  $^{14}\text{C}$  v živých organismech (255 Bq/kg) a z poklesu aktivity v důsledku radioaktivní přeměny (s tzv. Libbyho poločasem přeměny 5558 let) byly úspěšně datovány historické předměty a dřevo známého stáří do cca 5000 let.

### 3. Revize základních principů

Hned na počátku rozvoje metody se začaly objevovat problémy v komunikaci s archeologickou a antropologickou komunitou. Libbyho tým fyziků a chemiků byl závislý na vzorcích poskytnutých archeology, přesto nebyl zejména v počátcích schopný komunikovat, že potřebuje spolehlivě datované vzorky a jaký je přesně stav vývoje výzkumu. Archeologická komunita proto z pochopitelných důvodů váhala poskytnout vzácné staré artefakty, v množství, které metoda tehdy vyžadovala a které byly navíc během analýzy zničeny. Libby svoje zklamání dokonce veřejně vyjádřil během přednášky při obdržení Nobelovy ceny, kdy v podstatě archeology obvinil ze lži ohledně odhadů stáří civilizací nad cca 5000 let (cit.<sup>5</sup>).

Až po udělení Nobelovy ceny se skokově vylepšila technologie měření radiouhlíku a v rámci menších nejistot se ukázal nesoulad  $^{14}\text{C}$ -odvozeného a dendrochronologického stáří u dřeva staršího cca 1000 let před naším letopočtem<sup>6</sup>. To vedlo k revizi původních předpokladů radiouhlíkového datování –  $^{14}\text{C}$  aktivita v přírodě není konstantní, přičemž variace jsou způsobeny změnami v kosmogenní produkci  $^{14}\text{C}$  (cit.<sup>7</sup>) a je nutné kompenzovat tyto změny použitím kalibrační křivky. Navíc byl revidován odhad poločasu přeměny a zavedeny nutné opravy na izotopickou frakcionaci<sup>8</sup>.

První kalibrační křivky převodu „radiouhlíkového“ na kalendářní stáří byly sestaveny z dat z letokruhů borovic získaných Wesley Fergusonem v šedesátých letech a měly dosah 8 tisíc let (cit.<sup>9</sup>). Od té doby je kalibrační sada postupně rozšiřována nejprve o letokruhy dalších stromů, zejména dubu, a postupně i o data například z jezerních ročních vrstev sedimentů (varv) a dalších, a křivky jsou dodnes zpřesňovány a prodlužovány (obr. 1). V roce 1970 se začala odlišovat kalibrační křivka pro severní a jižní polokouli<sup>9</sup>.



Obr. 1. Prodlužování dosahu radiouhlíkové kalibrační křivky v historii. Od roku 1970 jsou uvedeny údaje pro kalibrační křivku pro suchozemské vzorky severní polokoule<sup>2,9,11</sup>

V sedmdesátých letech byl také sjednocen způsob vyjadřování výsledků, aktivity a frakcionace  $^{14}\text{C}$ , která se vztahuje k definovanému radiouhlíkovému standardu<sup>10</sup>.

### 4. Měření radiouhlíku metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie

Zásadním mezníkem aplikovatelnosti radiouhlíkového datování byl vývoj urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS, z angl. accelerator mass spectrometry) pro měření  $^{14}\text{C}$  atomů<sup>12,13</sup>. Do té doby využívané radiometrické metody detegující radioaktivní přeměny vyžadovaly minimálně desítky gramů a desítky hodin měření jednoho vzorku, zatímco AMS dramaticky snížila nároky na hmotnost vzorku na sub-miligramová množství a zároveň zkrátila doby měření na jednotky hodin. To významně rozšířilo portfolio datovatelných vzorků z klasického dřeva, zuhelnatělého dřeva a kostí na semena, papír, chitin, textilie, vlasy, velmi vzácné umělecké nebo historické artefakty a vůbec prakticky jakýkoliv materiál organického nebo anorganického původu obsahující  $^{14}\text{C}$  a splňující podmínku uzavřeného systému.

### 5. Antropogenní vlivy: jaderné testy a fosilní paliva

Vlivem atmosférických testů jaderných zbraní došlo během 50. a 60. let 20. století k prudkému, téměř dvojnásobnému, zvýšení aktivity  $^{14}\text{C}$  v porovnání s přírodní hodnotou před testováním. Výsledkem bylo vytvoření tzv. bombových píků na kalibračních křivkách, s maximem v roce 1963 na severní polokouli a o rok později na jižní polokouli. Poté, co byla podepsána Smlouva o částečném

zákazu zkoušek jaderných zbraní v roce 1963, začala aktivita  $^{14}\text{C}$  v atmosféře opět klesat, a to rychlostí větší, než by odpovídalo pouhé radioaktivní přeměně, především přesunem  $^{14}\text{C}$  do oceánských vod. V roce 2004 byly sestaveny oficiální radiouhlíkové bombové kalibrační křivky pro čtyři světové zóny odrážející rozdíly v atmosférické cirkulaci<sup>14</sup> a v roce 2013 bylo toto rozdělení revidováno na pět světových zón<sup>15</sup>. Strmé části kalibrační křivky znamenají pro radiouhlíkové datování příslušných vzorků možnost velkého časového rozlišení, někdy i menší než jeden kalendářní rok. Na druhou stranu datování takových vzorků poskytuje téměř vždy dvojnásobný výsledek, neboť dojde k průmětu výsledku stanovení  $^{14}\text{C}$  na rostoucí i klesající část kalibračního bombového píku.

Došlo-li v důsledku antropogenní jaderné činnosti k navýšení aktivity  $^{14}\text{C}$ , spalování fosilních paliv má právě opačný efekt. Fosilní paliva již neobsahují  $^{14}\text{C}$ , neboť ten zcela podlehl radioaktivní přeměně, a proto  $\text{CO}_2$  uvolněný jejich spálením ředí přirozený obsah radiouhlíku v uhlíkové izotopické směsi. Tento efekt a dohoda o zastavení atmosférických jaderných testů z 50. let způsobuje od šedesátých let 20. století setrvalý pokles  $^{14}\text{C}$ , a to až na současné hodnoty odpovídající hodnotám před začátkem testů jaderných zbraní. Pokud bude pokračovat současné masivní spalování fosilních paliv, klesnou měrné aktivity  $^{14}\text{C}$  postupně až na středověké hodnoty, přičemž období středověku je z hlediska datování mimořádně nepříznivé, neboť aktivita  $^{14}\text{C}$  masivně kolísala od roku cca 1650 až po antropogenní jaderné testy. Důsledkem pro radiouhlíkové datování vzorků z blízké budoucnosti bude mnohonásobný výsledek pokrývající kromě blízké budoucnosti také celé období 1650–1955 (cit.<sup>16</sup>).

Datování pomocí bombového píku je využíváno v mnoha aplikacích – k určení stáří moderních lidských pozůstatků a tkání ohrožených druhů, v biomedicině k určování rychlosti obnovy nebo nárůstu jednotlivých tkání, k vyloučení falšování biopaliv fosilními palivy, k potvrzení přírodního původu kosmetických a potravinových výrobků nebo k odhalení moderních uměleckých padělků<sup>17</sup>.

V případě zkoumání lidských pozůstatků i tkání zvláště chráněných druhů je možným řešením prvního problému datování pomocí bombového píku, tedy nevyhnutelné dvojnásobnosti výsledku, analyzovat alespoň dva vzorky ve známém relativním chronologickém vztahu (mladší/starší). To většinou umožní vyloučit jeden z průmětových intervalů a zúžit výsledek datování.

Řešením druhého problému, víceznačnosti výsledku, je podobný princip, avšak vstupem musí být více vzorků se známou absolutní chronologií, která umožní sekvenci výsledků ukotvit na kalibrační křivku.

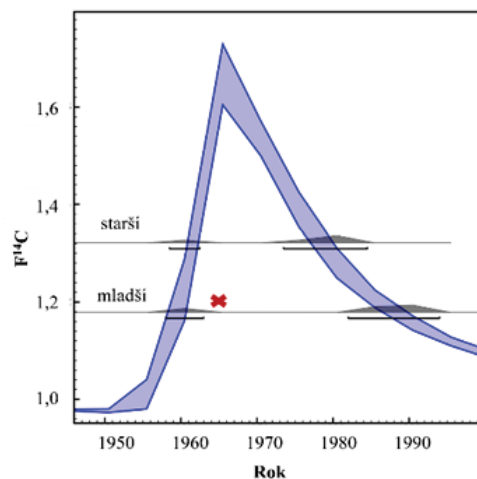
## 6. Datování tkání chráněných živočichů

Pytláctví a nelegální obchod s ohroženými živočichy a rostlinami je závažný trestný čin, který nahrává riziku přenosu zoonóz, má ničivé dopady na legální ekonomiku

států a v krajním případě je hlavní příčinou vymírání některých druhů<sup>18–20</sup>.

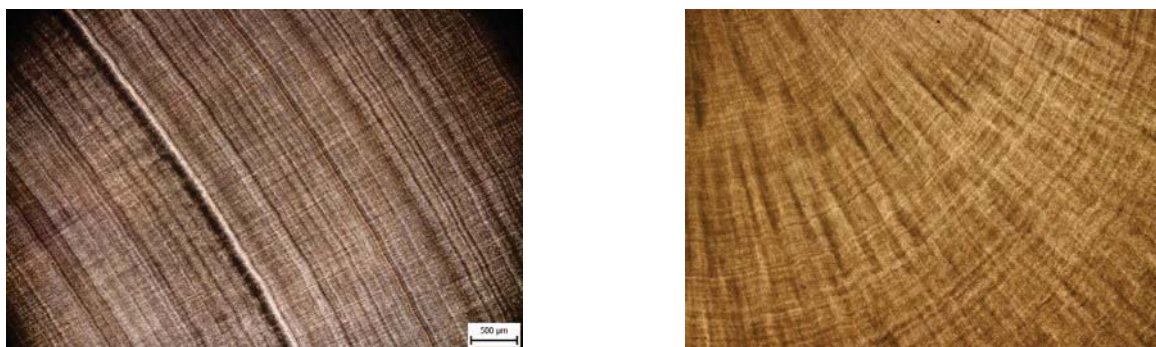
K nejvíce pytlacným savcům patří sloni, luskouni a nosorožci. V případě slonů se jedná téměř výhradně o lovení za účelem získání klu a obchodu se slonovinou, ať už v původním stavu nebo upravené do nejrůznějších artefaktů, kterým je přisuzována buď estetická nebo magická hodnota. Jenom malý podíl představuje obchod s kůží, žíněmi a živými slony. Luskouni se loví za účelem zisku masa, kůže a pak také šupin, které pokrývají jejich tělo a z nichž se připravují různé artefakty a také produkty tradiční medicíny. U nosorožců se pytláci zajímají zejména o jejich rohy, kterým jsou přisuzovány léčebné účinky, a také o maso. Odhaduje se, že v tomto tisíciletí je každý den uloveno 7000 luskounů, 55 slonů a 3 nosorožci, což přivedlo tyto živočichy na pokraj vyhynutí a v současné době jsou dle tzv. Červeného seznamu ohrožených druhů klasifikovány jako ohrožení nebo kriticky ohrožení<sup>21</sup>.

V roce 1973 byla sjednána úmluva o regulaci mezinárodního obchodu s ohroženými druhy volně žijících živočichů a planě rostoucích rostlin, známá jako CITES (Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora). Česká republika tuto úmluvu ratifikovala v roce 1997. Na základě stupně ohrožení rozlišuje CITES tři základní skupiny, které korelují s mírou regulace mezinárodního obchodu: CITES I – druhy přímo ohrožené vyhynutím, mezinárodní obchod s nimi je v principu zakázán, CITES II – druhy, jejichž situace není kritická, ale bez regulace mezinárodního obchodu by mohly být ohrožené a CITES III – druhy, u nichž na regulaci mezinárodního obchodu mají primárně zájem jen některé konkrétní státy<sup>22</sup>.



Obr. 2. Dvojnásobnost výsledku radiouhlíkového datování slonoviny pomocí bombové křivky: naměřená aktivita, zde v bezrozměrných jednotkách  $F^{14}\text{C}$  – tzv. fraction modern<sup>24</sup>, se promítá na rostoucí i klesající část bombového píku kalibrační křivky a její nejistoty. Jelikož jsou vzorky odebrány z různých částí klu, musí být zachována jejich chronologie (mladší/starší). Lze tedy vyloučit část výsledného intervalu u vzorku pocházejícího z mladší části klu





Obr. 3. Výbrus slonoviny zobrazený optickou mikroskopií – tmavé a světlé čáry pravděpodobně odpovídají až denním přírůstkovým liniím. Vlevo kel divoce žijícího slona, vpravo kel slonice Sally žijící v Zoologické zahradě ve Dvoře Králové

Radiouhlíkové datování je v boji proti nelegálnímu obchodu užitečným nástrojem, který pomáhá rozhodnout, jestli je artefakt legálně obchodovatelný, či ne. Jak už bylo řečeno, v důsledku bombového píku na radiouhlíkové kalibrační křivce vzniká při datování moderních vzorků často dvojnásobný výsledek. Ten se v případě známé relativní chronologie dá zpřesnit. Například sloní kel si lze představit jako vnořené různě staré kužely slonoviny, stárnoucí směrem ke špičce klu a zevnitř ven, s rychlostí klesající se stářím slona<sup>23</sup>. Odběrem a analýzou dvou vzorků v různé délce klu, případně různé hloubce, lze pak často zpřesnit výsledek, tak jako v případě situace ilustrované na obr. 2, kdy lze vyloučit starší výsledný interval.

V případě ještě nepříznivějších výsledků je výhodou podrobná znalost přírůstání zájmové tkáně. Je zřejmé, že mnoho tkání obsahuje podrobný chronologický záznam, který by mohl být využitý ke zpřesnění výsledku forenzního datování. Na obr. 3 jsou příklady pravděpodobného chronologického záznamu slonoviny.

## 7. Dynamika tvorby lidských tkání

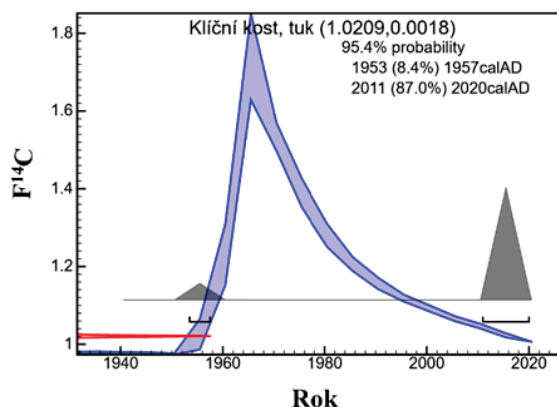
Určení stáří lidských pozůstatků pomocí radiouhlíkového datování, ať už ve službách forenzních věd či archeologie, se potýká s problémem dynamiky tvorby tkání a jejich remodelace<sup>25</sup>, neboť jednotlivé tkáně lidského těla vykazují rozdíl mezi aktivitami  $^{14}\text{C}$  v atmosféře v době úmrtí a aktivitami  $^{14}\text{C}$  v jednotlivých tkáních. Tento rozdíl, označovaný jako doba zdržení, hraje klíčovou roli při odhadu doby úmrtí nebo narození datovaného jedince<sup>26</sup>.

V rámci unikátní experimentální studie<sup>27</sup> byla analyzována série vzorků vybraných tkání ze dvou jedinců narozených v letech 1964 a 1977, u kterých byly k dispozici informace o roku narození, úmrtí, nálezových okolnostech a přibližných životních podmínkách. K analýze byly vybrány tkáně s předpokládanou dobou rychlosti remodelace – od velmi rychlé (vlasy, ochlupení, nehty, kostní tuk) přes střední (kostní kolagen) až po nulovou (zuby). Ze vzorků byl chemickým postupem izolován keratin, kolagen nebo tuk, které byly vysušeny a spáleny na oxid uhlí-

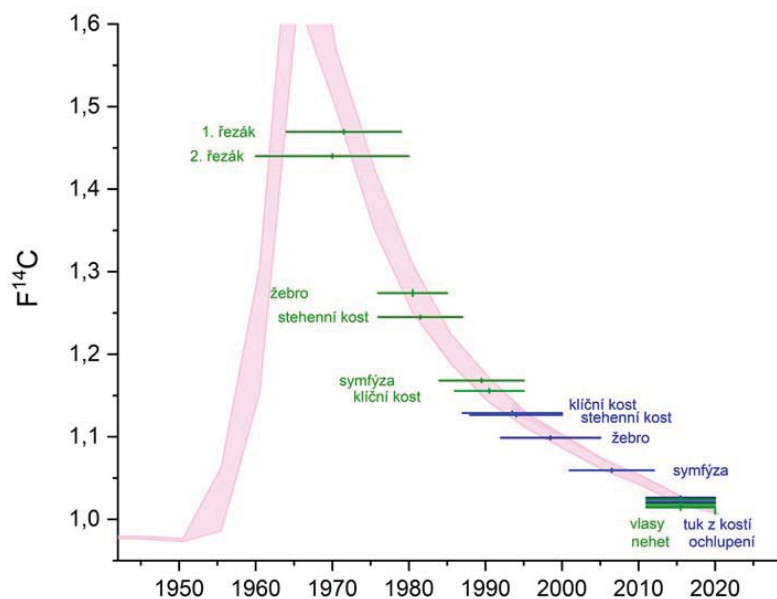
čitý<sup>28</sup>. Ten se zinkem zredukoval na čistý grafit, který byl zalisovaný v hliníkových katodách měřen na AMS systému.

Výsledkem radiouhlíkového datování byly vždy minimálně dva intervaly, v důsledku násobných průmětů aktivity  $^{14}\text{C}$  na bombovou kalibrační křivku a její nejistotu (obr. 4). Tato dvojnásobnost byla vzhledem ke známému roku narození obou jedinců potlačena a výsledný interval spadající do vzrůstající části bombového píku byl vyloučen.

Ve většině aplikací ovšem potřebné doplňující informace nejsou známy. V takovém případě lze dvojnásobnost výsledku potlačit analýzou tkání s různou rychlostí remodelace, pokud jsou k dispozici<sup>28</sup>. Na obr. 5 lze pozorovat, že nejrychlejší remodelaci podléhají vlasy a ochlupení, nehty a také tuk z kostí, jejich stáří tedy nejvíce odpovídá době úmrtí jedince. Rychlost obnovy v zubním dentinu je minimální a se znalostí tvorby zubu během vývoje lze zjistit přibližný interval narození jedince. U kostního kola-



Obr. 4. Dvojnásobnost výsledku radiouhlíkového datování pomocí bombové křivky – naměřená aktivita se promítá na rostoucí i klesající část bombového píku kalibrační křivky. Vzhledem k dalším informacím o zesnulém jedinci (rok narození 1977) lze v tomto případě vyloučit starší výsledek<sup>27</sup>.



Obr. 5. Intervaly stáří různých tkání odebraných dvěma jedincům, ročníky narození 1964 (zeleně) a 1977 (modře). Růžově je vyznačena bombová radiouhlíková křivka NH1 pro část severní hemisféry, do které spadá i Česká republika. Obrázek je barevně dostupný v online podobě.

genu je doba zadržení  $^{14}\text{C}$  delší a pravděpodobně závisí i na biologickém věku, tedy u starších jedinců se prodlužuje. Dle dostupné literatury<sup>29</sup> dochází v období od 20 do 80 let k poklesu rychlosti obměny kolagenu o 1,5–3 % za každý rok. Dobu zdržení  $^{14}\text{C}$  může také ovlivňovat strava jedince či užívání léků<sup>30</sup>. Na základě výsledků analýz  $^{14}\text{C}$  ve formě kostního kolagenu izolovaného z jednotlivých typů kostí nelze jednoznačně určit typ kosti, která by se vyznačovala nejkratší dobou zdržení  $^{14}\text{C}$ . Tyto závěry potvrzují i ostatní dostupné studie<sup>25,26,31</sup>.

*Autorský kolektiv děkuje za finanční podporu 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) a Ministerstvu vnitra České republiky, v projektu VJ01010026 – Efektivní využívání forenzních metod v dokazování v oblasti boje proti wildlife crime.*

## LITERATURA

- Godwin H.: *Nature* 195, 984 (1962).
- Reimer P. J. a 41 spoluautorů: *Radiocarbon* 62, 725 (2020).
- Libby W. F.: *Phys. Rev.* 69, 681 (1946).
- Taylor R. W.: *Radiocarbon* 56, 913 (2014).
- Libby W. F.: Nobel lecture, Les Prix Nobel En 1960, 95, Nobel Foundation, Stockholm. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1960/libby/lecture/>. Staženo 31. 12. 2022.

- Currie L. A.: *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 109, 185 (2004).
- De Vries H.: *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen Series B-Palaeontology Geology Physics Chemistry Anthropology* B61, 94 (1958).
- Olsson I. U.: *Radiocarbon* 51, 1 (2009).
- Reimer P. J.: *Radiocarbon* 64, 523 (2022).
- Stuvier M., Polach H. A.: *Radiocarbon* 19, 255 (1977).
- Oxcal online, dostupné na <https://c14.arch.ox.ac.uk/oxcal/OxCal.html>. Staženo 31. 12. 2022.
- Muller E. A.: *Science* 196, 489 (1977).
- Němec M.: *Chem. Listy* 117, 86 (2023).
- Hua Q., Barbetti M.: *Radiocarbon* 46, 1273 (2004).
- Hua Q., Barbetti M., Rakowski A. Z.: *Radiocarbon* 55, 2059 (2013).
- Graven H. D.: *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 112, 9542 (2015).
- Hajdas I.: *Radiocarbon* 51, 79 (2009).
- Singh R. R., Goyal S. P., Khanna P. P., Mukherjee P. K., Sukumar R.: *Forensic Sci. Int.* 162, 144 (2006).
- Wasser S. K., Brown L., Mailand C., Mondol S., Clark W., Laurie C., Weir B.: *Science* 349, 84 (2015).
- Roe D., Dickman A., Kock R., Milner-Gullnad E. J., Rihoy E., Sasrolfes M.: *World Dev.* 136, 105121 (2020).
- The IUCN Red List of threatened species (2017). <https://www.iucnredlist.org/>. Staženo 31. 12. 2022.

22. CITES, Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora, signed at Washington, D.C., USA (1973). <https://cites.org/eng/disc/text.php>. Staženo 31. 12. 2022.
23. Valášek V., Pachnerová Brabcová K., Kufnerová J., Molnár M., Světlík I.: *Radiat. Prot. Dosim.* 198, 675 (2022).
24. Reimer P. J., Brown T. A., Reimer R. W.: *Radiocarbon* 46, 129 (2004).
25. Ubelaker D. H.: *J. Forensic Sci.* 59, 1466 (2014).
26. Ubelaker D. H., Thomas C., Olson J. E.: *Forensic Sci. Int.* 251, 56 (2015).
27. Petrová M.: *Radiouhlikové datování kostí pro forenzní účely. Diplomová práce.* Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2019.
28. Handlos P. a 11 spoluautorů.: *Radiocarbon* 60, 1017 (2018).
29. Hedges R. E.: *Am. J. Phys. Anthropology* 133, 808 (2007).
30. Geyh M. A.: *Radiocarbon* 43, 723 (2001).
31. Wild E.-M., Arlamovsky K. A., Golser R., Kutschera W., Priller A., Puchegger S., Rom W., Steier P., Vycudilik W.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 172, 944 (2000).

**V. Valášek<sup>a,b</sup>, M. Petrová<sup>a,c</sup>, I. Světlík<sup>a</sup>, V. Brychová<sup>a</sup>, J. Kubančák<sup>d</sup>, and K. Pachnerová Brabcová<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Nuclear Physics Institute of the Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, <sup>b</sup>*Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Prague*, <sup>c</sup>*Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic*, <sup>d</sup>*Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Košice, Slovakia*): **Milestones and Selected Applications of Radiocarbon Dating**

The history of radiocarbon dating is defined by several major milestones – its own discovery, the forced revision of basic principles, the discovery of accelerator mass spectrometry and anthropogenic influences. The current capabilities of the method are demonstrated through two forensic applications in the field of crime against humans and endangered species.

**Keywords:** radiocarbon dating, accelerator mass spectrometry, forensic applications, ivory

#### *Acknowledgements*

*This work was supported by Ministry of Education, Youth and Sport of the Czech Republic (Grant number: CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728), and by Ministry of Interior of the Czech Republic (Grant number: No. VJ01010026).*



## MOLEKULÁRNĚ-SPECIFICKÁ RADIOUHLÍKOVÁ ANALÝZA

VERONIKA BRYCHOVÁ<sup>a</sup>, LUCIE DAVIDOVÁ<sup>b</sup>, IVO SVĚTLÍK<sup>a</sup>,  
KATEŘINA PACHNEROVÁ BRABCOVÁ<sup>a</sup>, MARKÉTA PETROVÁ<sup>a,c</sup> a GABRIELA FLORESCU<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Oddělení dozimetrie záření, Ústav jaderné fyziky AV ČR v.v.i., Husinec-Řež 130, Řež 250 68, <sup>b</sup> Department of Chemistry-BMC, Uppsala University, 751 23 Sweden, <sup>c</sup> Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha, <sup>d</sup> Department of Geography, Stefan cel Mare University of Suceava, Universitatii 13, 720229, Romania  
brychova@ujf.cas.cz

Došlo 30.11.22, přijato 6.1.23.

Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza hraje důležitou roli v nových metodických postupech radiouhlíkového datování. Díky moderním analytickým možnostem lze molekulárně-specifickým přístupem určit stáří u vzorků, které by jinak byly, ať už kvůli své heterogenní povaze či vlivu sekundární kontaminace, nedatovatelné. Cílem tohoto příspěvku je přiblížit problematiku molekulárně-specifického přístupu v radiouhlíkovém datování a ukázat některé konkrétní aplikace, které již byly v rámci této metodiky vyzkoušeny a zavedeny.

**Klíčová slova:** molekulárně-specifická radiouhlíková analýza, preparativní plynová a kapalinová chromatografie, AMS, radiouhlíkové datování, lipidy

### Obsah

1. Úvod
2. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza
3. Preparativní plynová chromatografie v molekulárně-specifické radiouhlíkové analýze
4. Preparativní kapalinová chromatografie v molekulárně-specifické radiouhlíkové analýze
5. Hlavní aplikace molekulárně-specifické radiouhlíkové analýzy
  - 5.1. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza lipidů v archeologické keramice
  - 5.2. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza sedimentárních vrstev
  - 5.3. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza při datování kostního kolagenu
6. Závěr

### 1. Úvod

Metoda radiouhlíkového datování využívá přeměny radioaktivního izotopu  $^{14}\text{C}$  k určení stáří materiálů složených z uhlíku a jeho sloučenin. Díky poločasu přeměny  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5700 \pm 30$  let)<sup>1</sup> lze určit stáří uhlíkatých materiálů vytvořených v časovém horizontu posledních 55 tisíc let<sup>1</sup>. Vhodné vzorky pro radiouhlíkové datování musí splňovat princip uzavřenosti, což znamená, že výměna datované chemické formy uhlíku mezi vzorkem a okolním prostředím musí být zanedbatelná<sup>2</sup>. Vzorky jsou však často

tvořeny směsí organických látek<sup>3</sup> a v některých případech pocházejí tyto látky z různých zdrojů a rezervoárů<sup>3</sup> a datování celkového vzorku by tak nepřineslo relevantní výsledek, jelikož není jasné, jaká událost ve vzorku je vlastně datována. V takových případech je nutné zvážit, zda by k přesnějšímu určení stáří zkoumaného vzorku nemohl přispět molekulárně-specifický přístup, ve kterém je možné tyto rušivé vlivy odstranit<sup>3,4</sup>.

### 2. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza

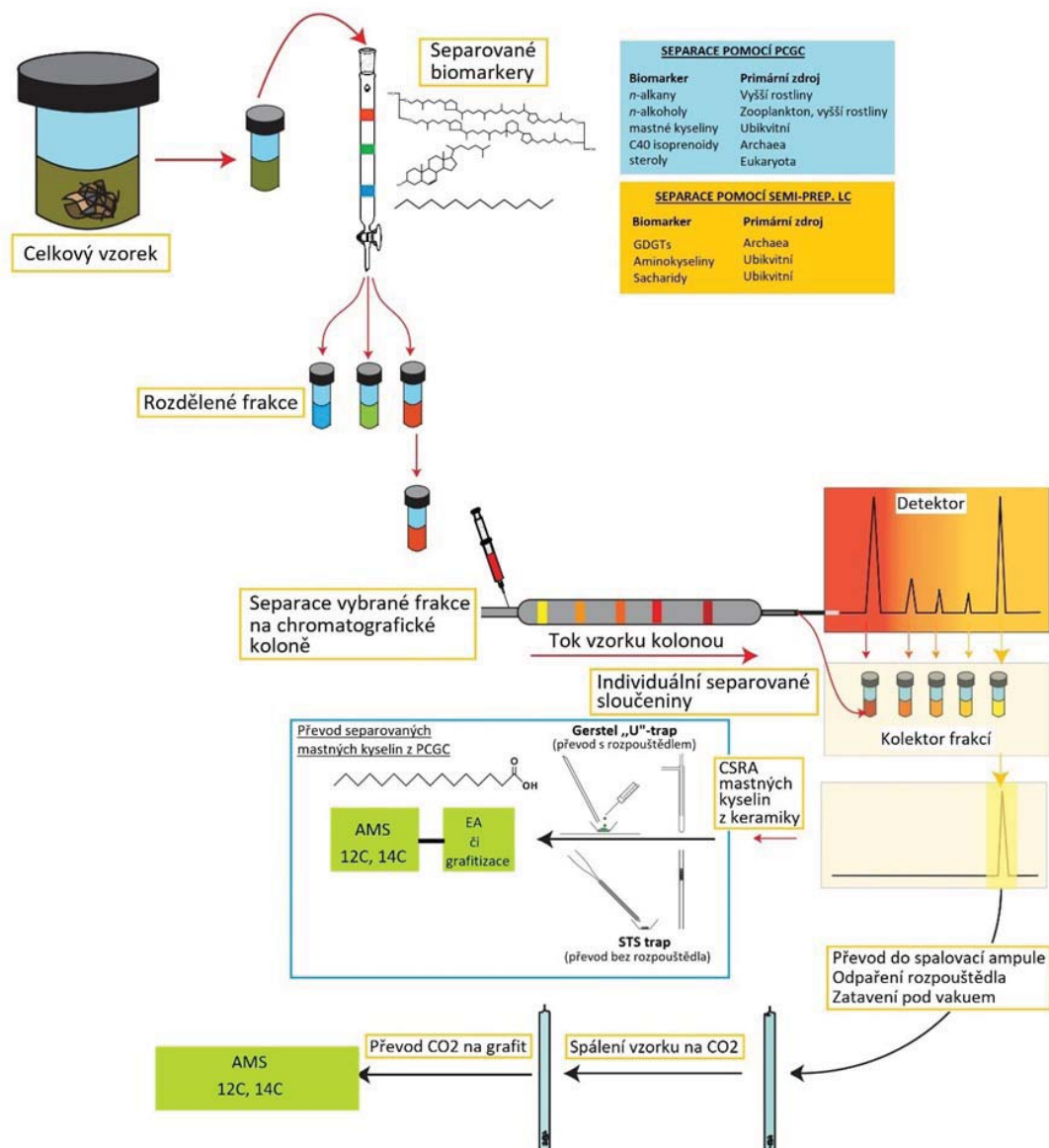
Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza (Compound Specific Radiocarbon Analysis, CSRA) patří mezi relativně nové metodické postupy v problematice radiouhlíkového datování<sup>5</sup>. Rozvoj této aplikace umožnil v polovině 90. let minulého století zejména technický vývoj potřebného přístrojového vybavení v oblasti kapalinové a plynové chromatografie, a možnost koncového určení množství atomů  $^{14}\text{C}$  v datovaném vzorku metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie (accelerator mass spectrometry, AMS)<sup>6</sup>, díky které lze v relativně krátkém čase s vysokou přesností měřit i mikrogramy uhlíku obsaženého ve zpracovaném vzorku<sup>1,7</sup>.

Klasické předúpravy vzorků za účelem radiouhlíkového datování zahrnují přečištění a izolaci dílčí frakce ze vzorku, např. izolaci bílkovinné frakce z kostí či zubů<sup>8</sup>. Princip CSRA spočívá v rozdělení heterogenní směsi izolované ze vzorku přímo na jednotlivé reprezentativní mo-

lekuly, tzv. biomarkery, které mají přímou souvislost se vzorkem a mohou být následně datovány<sup>3,7</sup>. Přístup CSRA zároveň vyžaduje technicky i finančně nákladné přístrojové laboratorní vybavení<sup>3</sup>.

V přírodních vzorcích jsou většinou biomarkery přítomny v relativně malých koncentracích (typicky v řádu jednotek až desítek  $\mu\text{g g}^{-1}$  celkového vzorku), CSRA přístup je proto spojen se složitějšími úpravami vzorků<sup>3,9</sup>. Vzorky jsou nejprve extrahovány nebo hydrolyzovány, následně je celkový extrakt chromatograficky (na přístroji či kolonovou chromatografií) separován na třídy sloučenin (obr. 1). Pokud je požadována jen třídní specifita, mohou

se datovat pouze tyto frakce<sup>9–11</sup>. Datováním frakcí, v nichž je přítomno potenciálně vyšší množství datovatelného uhlíku, však ve většině případů nelze získat relevantní výsledek stáří. Důvodem je, že měření je zatíženo vyšší chybou (kontaminace „mladším“/„starším“ uhlíkem pocházejícím z různých zdrojů a rezervoárů), než když je separována pouze jedna individuální sloučenina reprezentující konkrétní zdroj<sup>3,12</sup>. Pro separaci individuálních sloučenin v čistotě a množstvích dostatečných pro AMS jsou celkové extrakty či dílčí frakce dále separovány metodou kapilární plynové chromatografie (preparative capillary gas chromatography, PCGC) nebo semi-preparativní kapa-



Obr. 1. Schéma průběhu CSRA (upraveno podle cit. 5,19,23)

linové chromatografie (preparative liquid chromatography, PLC), propojené se sběračem frakcí<sup>7</sup> (obr. 2). Izolované sloučeniny jsou poté spáleny na oxid uhličitý a měřeny přes přímý vstup CO<sub>2</sub> či po redukci na grafit pomocí AMS<sup>5</sup>. Množství taktó separovaných molekul se obvykle pohybuje od desítek mikrogramů po maximálně 1 miligram (cit.<sup>3,11</sup>), což klade další nároky na výslednou čistotu vzorku i jeho zpracování před samotným měřením metodou AMS.

Birkholz a spol.<sup>13</sup> ve své studii uvedli, že pro relativně přesné určení stáří vzorku pomocí CSRA přístupu ve spojení s AMS je zapotřebí získat alespoň 25 µg uhlíku, přičemž grafitizační krok, následující po izolaci a spálení vzorku na CO<sub>2</sub>, je hlavním limitujícím faktorem s ohledem na možnou další ztrátu uhlíku ze vzorku a zvyšující se hodnoty požadových vzorků<sup>7</sup>. Největší potenciál, co se týče hmotnosti izolovaného vzorku, má spojení elementárního analyzátoru přímo s urychlovačem (EA-AMS)<sup>14</sup> – tak lze vynechat proces grafitizace a snížit tím i nároky na množství původního vzorku (automatické měření vzorků o množstvích pod 100 µg uhlíku)<sup>7,15</sup>. V některých případech lze však stále pozorovat problém vyšších hodnot pozadí (plynoucích i z křížové kontaminace mezi jednotlivými měřeními vzorky)<sup>15</sup>. Vyčíslení možného přídavku cizorodého uhlíku během extrakčních a preparačních kroků, které CSRA zahrnuje, je zásadní pro správnou interpretaci radiouhlíkových dat<sup>3</sup>. Tento přídavek lze vyhodnotit pouze důsledným používáním procesních standardů a požadových vzorků<sup>16–18</sup>, které by měly monitorovat celý proces CSRA od extrakce po AMS měření a dokládat i reprodu-

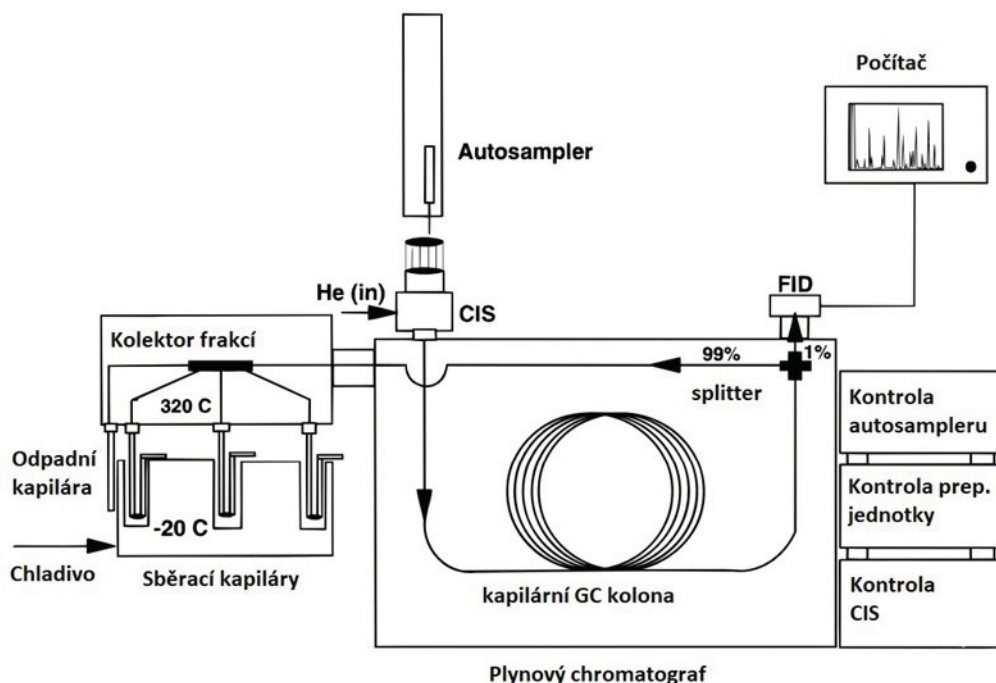
kovatelnost CSRA aplikace. Míra ovlivnění výsledku možnou kontaminací z procesu CSRA se zvyšuje se stářím zkoumaného vzorku a snižujícím se množstvím izolované látky<sup>14</sup>.

Příklady nejčastějších sloučenin a jejich původních zdrojů spolu se základním schématem aplikace CSRA je uveden na obr. 1.

### 3. Preparativní plynová chromatografie v molekulárně-specifické radiouhlíkové analýze

V rámci problematiky CSRA s koncovou analýzou uhlíku metodou AMS nachází PCGC ve spojení s kolektorem frakcí (obr. 2) uplatnění v separaci, přečištění a izolaci těkavých či středně těkavých organických sloučenin<sup>16</sup>. Jako první byly pro CSRA cíleny lipidické biomarkery z extraktů půdy<sup>3</sup>, mořských a jezerních sedimentů<sup>3,4</sup> či archeologické keramiky<sup>18,20</sup>. Vyšší výtěžky izolovaných biomarkerů lze získat opakovanými nástřiky vzorku na chromatografickou kolonu, použitím širších GC kolon (průměr min. 0,53 mm)<sup>18</sup> a chlazeným záchytem v programovatelném kolektoru frakcí, kterým lze po separaci maximálně eliminovat potenciální ztráty separovaného vzorku<sup>21</sup>.

Pro nástřik vzorků se s výhodou používá teplotně programovatelný split/splitless nástřik (programmed temperature vaporizing inlet, PTV), který lze kryogenně chla-



Obr. 2. Schéma PCGC (upraveno podle cit.<sup>22,23</sup>) CIS – cooled injection system, FID – flame ionization detector, GC – gas chromatography

dit pomocí CO<sub>2</sub> či kapalného N<sub>2</sub>, a tím zamezit ztrátám těkavějších složek nastříkovaného vzorku současně s nastříknutím vyššího množství vzorku na chromatografickou kolonu. Separace látek zpravidla probíhá na chromatografických kolonách se stacionární fází tvořenou z 95 či 99 % cyklickými dimethylpolysiloxany. Používané kolony by zároveň měly být odolné vůči potenciálnímu uvolnění stacionární fáze (tzv. column bleed), aby nedocházelo k dodatečnému přidání cizorodého uhlíku k separovanému uhlíku. U moderních GC kolon je tento přídavek zanedbatelný a nemá tak vliv na výsledné stáří měřeného vzorku<sup>18</sup>. V klasickém uspořádání PCGC je konec chromatografické kolony přiveden do křížového separátoru (splitter), ve kterém se proud separovaných látek rozdělí a z 99 % prochází inaktivovanou kapilárou (transferline) do kolektoru frakcí a pouze 1 % separovaných látek je spáleno v plamenově ionizačním detektoru (flame ionization detector, FID) pro kontrolu průběhu separace. Pokud je PCGC připojen ke kolektoru frakcí Gerstel<sup>24</sup>, lze látky v předem definovaných časech separovat do 6 na sobě nezávislých sběracích kapilár (objem od 1 do 100 µl). Mikroprocesor ovládající sběr frakcí je schopen přepínat mezi jednotlivými sběracími okny s přesností na 0,01 min, což umožňuje oddělit i látky, které jsou z kolony eluovány těsně u sebe<sup>22,24</sup>, o vysoké čistotě (zpravidla vyšší než 90 %)<sup>18</sup>.

Množství separované látky pomocí PCGC po několika desítkách nástřiků (40 až 50 opakování) většinou nepřesahuje 300 µg (při koncentraci nástřiku 5 µg rozpouštěného vzorku v 1 µl rozpouštědla)<sup>19</sup>. Po ukončení analýzy jsou izolované látky ze sběracích kapilár vymývány organickým rozpouštědlem, které je následně ze vzorku odpařeno pod proudem inertního plynu a izolovaná látka je dále zpracována pro radiouhlíkové datování (spálení na CO<sub>2</sub> a redukce na grafit před měřením metodou AMS). Nicméně, použitím organického rozpouštědla pro vymytí izolované látky lze opět do celého procesu CSRA zanést kontaminaci cizorodým uhlíkem, jelikož následné odpaření rozpouštědla zpravidla neproběhne kvantitativně. Kontaminace uhlíkem v izolovaném vzorku po PCGC analýze pocházející ze stacionární fáze a použitého rozpouštědla byla prokázána pomocí NMR analýzy separovaných látek<sup>18</sup>. Proto Casanova a spol.<sup>25</sup> ve své studii věnující se CSRA mastných kyselin pro určení stáří lipidů, adsorbovaných v archeologické keramice, použili pro separaci cílených lipidických látek sběrací kapiláry naplněné skelnou vatou. Skelná vata zachytila izolované látky a pro jejich převedení do spalovací jednotky na CO<sub>2</sub> nebylo potřeba organické rozpouštědlo, protože látky byly spáleny v elementárním analyzátoru přímo ve skelné vátě<sup>19</sup> (obr. 1). Tímto způsobem lze v současnosti nejpřesněji datovat lipidy obsažené v archeologické v keramice<sup>20</sup> a aplikace „bezrozpuštědlových“ (solventless trapping system, STS) sběracích kapilár v CSRA problematice by šla potenciálně rozšířit i na molekulárně-specifické datování lineárních alkanů či alkenonů, pocházejících z půdních, jezerních a mořských sedimentárních vrstev a jiné lipofilní biomarkery (viz obr. 1).

Na závěr této kapitoly je nutné dodat, že preparativní plynový chromatograf s kolektorem frakcí s výše popsaným uspořádáním je součástí přístrojového vybavení nové AMS laboratoře Ústavu jaderné fyziky AV ČR v.v.i. (cit.<sup>26,27</sup>), proto některé části textu čerpají ze zkušeností z provozu přístroje.

#### 4. Preparativní kapalinová chromatografie v molekulárně-specifické radiouhlíkové analýze

Semi-preparativní vysoko-účinnou kapalinovou chromatografií lze v rámci CSRA problematiky využít především k separaci netěkavých polárních sloučenin o vyšších molekulových hmotnostech, u nichž není nutné, na rozdíl od PCGC, zařadit před separační krok derivatizaci<sup>5,28</sup>. Jedná se o sacharidy, aminokyseliny, polyaminy či glycerol(dialkyl)glycerol tetraether (tzv. GDGTs – komplexní membránové lipidy archebakterií)<sup>11,13</sup>.

Kapalinový chromatograf je opět napojen na programovatelný kolektor frakcí, ve kterém lze sběr frakcí nastavit dle retenčních časů separovaných látek nebo na základě jejich hmotnosti, pokud je chromatograf a dělicí zařízení napojeno na hmotnostní spektrometr, který monitoruje látky separovaného vzorku<sup>3</sup>. Oproti PCGC lze v případě preparativní kapalinové chromatografie rozdělit vyšší množství žádaných sloučenin (v řádu miligramů), a to pouze v jednom nástřiku<sup>14</sup>. K rozdělení dostatečného množství látek se opět používají vysokokapacitní chromatografické kolony, například s kyselou stacionární fází s negativně nabitými funkčními skupinami (např. Primosep A) pro separaci kolagenních aminokyselin<sup>14</sup> či kyanopropylovými skupinami navázanými na silikagelu pro rozdělení GDGTs izolovaných ze sedimentů<sup>28</sup>. Stejně jako v případě PCGC je nutné monitorovat preparativní proces pomocí procesních standardů a pozadových vzorků, jelikož i v případě užití preparativní kapalinové chromatografie existuje riziko kontaminace uvolněné ze stacionární fáze<sup>29</sup> či z mobilní fáze, která nese vzorek kolonou<sup>7,13</sup>.

#### 5. Hlavní aplikace molekulárně-specifické radiouhlíkové analýzy

##### 5.1. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza lipidů v archeologické keramice

Keramické nádoby a jejich fragmenty patří mezi běžné archeologické nálezy. Rozpouštědlovou extrakcí keramických nálezu bylo zjištěno, že se v porézních stěnách nádob, které v minulosti sloužily k přípravě, podávání či uchovávání stravy bohaté na tuk, dochovala rezidua původních lipidů. Lipidy jsou vhodnými radiouhlíkovými biomarkery, protože jsou rychle metabolizovány a vykazují tak z hlediska metod radiouhlíkového datování po-



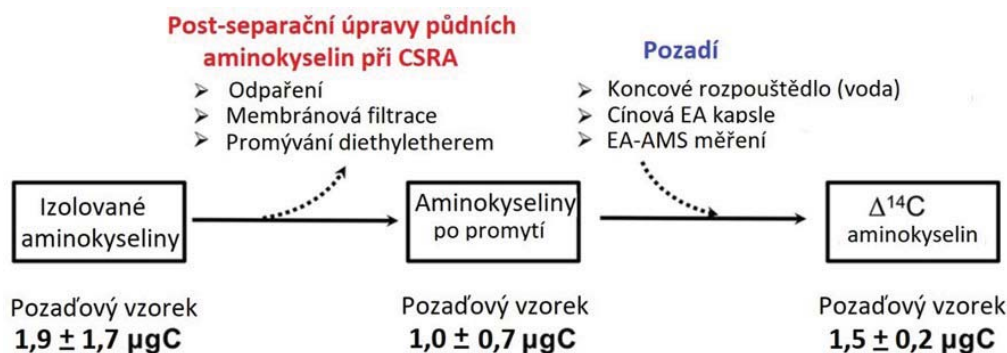
měrně krátký čas depozice. Navíc, v případě archeologické keramiky, jsou lipidy díky nízké mobilitě a hydrofobicitě pevně vázány v pórech keramiky a tím chráněny vůči okolnímu prostředí během jejich uložení v zemi<sup>30,31</sup>. Mezi nejčastější lipofilní biomarkery patří především degradační produkty tuků, olejů či vosků – mastné kyseliny či mastné alkoholy, ale i zbytky pryskyřic – látky terpenoidní povahy, které jsou také lipofilní, a tím extrahovatelné nepolárními organickými rozpouštědly, i když se mezi lipidy formálně nezařazují<sup>32</sup>. Analýzou lipofilních biomarkerů lze získat více informací o způsobu obživy našich předků, funkci původních nádob a díky CSRA mastných kyselin, adsorbovaných v porézni keramické matici, určit i stáří nalezeného artefaktu<sup>20,31</sup>. Jednou z výhod datování mastných kyselin dochovaných v keramice je, že izolované kyseliny mohou být přímo spojeny s komoditami, které byly v nádobách zpracovávány během jejich používání v minulosti<sup>20</sup>. Totální lipidický extrakt (TLE) je z pozůstatků archeologických nádob získán například pomocí rozpouštědlové extrakce či okyseleným methanolem (direct methanolic extraction)<sup>30</sup>, při níž dochází k rozrušení vazby mezi keramickou maticí a adsorbovanými lipidy, k methanolýze esterů glycerolu na methylestery mastných kyselin a glycerol a zároveň k esterifikaci volných mastných kyselin<sup>30</sup>. Nejvíce zastoupenými mastnými kyselinami v lipidickém extraktu archeologické keramiky jsou kyseliny palmitová (C<sub>16:0</sub>) a stearová (C<sub>18:0</sub>). Pro izolaci těchto mastných kyselin z lipidického extraktu, a to v podobě jejich methylesterů<sup>30</sup>, lze s výhodou využít PCGC s kolektorem frakcí. Klíčové je odstranění jakékoli externí uhlíkaté kontaminace a minimalizace jakéhokoli dalšího možného vstupu cizorodého uhlíku během finálního zpracování vzorku<sup>16,18</sup>. V původních aplikacích CSRA mastných kyselin se k převedení mastných kyselin ze sběrací kapiláry do spalovacího reaktoru využívalo organické rozpouštědlo<sup>12,31</sup>, které však mohlo vzorek kontaminovat cizorodým uhlíkem. Nejnovější postup CSRA mastných kyselin z archeologické keramiky dnes využívá tzv. bez-rozpouštědlových sběracích kapilár, při kterém jsou mastné kyseliny v podobě methylesterů izolovány v kolektoru frakcí do sběracích kapilár naplněných skelnou/křemennou vatou. Vata je pak převedena rovnou do spalovacího reaktoru bez potřeby výplachu sběrací kapiláry organickým rozpouštědlem. Použitím této metody lze získat přesné radiouhlíkové stáří i z nízkých koncentrací izolovaných mastných kyselin<sup>19,20,25</sup>. V některých případech, především u přímořských archeologických lokalit, ve kterých byly v keramice detegovány lipofilní biomarkery, odkazující na mořský původ některých adsorbovaných lipidů, lze i v případě CSRA datování lipidů očekávat ovlivnění výsledné aktivity <sup>14</sup>C tzv. mořským rezervoárovým efektem (marine reservoir effect, MRE)<sup>25,33</sup>, který je nutný pro danou lokalitu vyhodnotit a zahrnout do výsledné interpretace stáří měřeného vzorku<sup>25</sup>.

## 5.2. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza sedimentárních vrstev

Mořské či jezerní sedimenty v sobě mohou ukrývat informaci o geochemických pochodech a klimatických změnách v minulosti<sup>34</sup>. K určení časového období těchto změn lze přispět i molekulárně-specifickým datováním organických sloučenin přítomných a konzervovaných v sedimentech v rámci dlouhého časového horizontu, obzvlášť pokud sedimentární vrstvy neobsahují žádné jiné potenciální vzorky k radiouhlíkovému datování jako uhlíky či rostlinné makrozbytky<sup>13</sup>. Přítomné organické sloučeniny tak mohou sloužit jako zástupci jednotlivých rezervoárů, zdrojů organického uhlíku, které lze metodou CSRA datovat. Extrahovatelné množství specifických biomarkerů, reprezentujících jednotlivé zdroje organického uhlíku v sedimentu se liší, obecně ale bývá velmi nízké (většinou v řádu jednotek až desítek mikrogramů uhlíku). Opět je tak kladen důraz na čistotu celého extrakčního a preparačního procesu a na kvantifikaci případné kontaminace cizorodým uhlíkem pomocí procesních pozadových vzorků. I tato aplikace vyžaduje náročnější technické laboratorní vybavení. Mezi organické biomarkery, které lze použít k CSRA datování sedimentárních vrstev a procesů, ke kterým v nich dochází, jsou řazeny především dlouhé alifatické lineární alkany (C<sub>27</sub>–C<sub>31</sub>)<sup>4</sup>, alkenony a steroly pocházející z rostlinných tkání a vosků<sup>22,34</sup>, půdní aminokyseliny po hydrolyze z původně přítomných půdních proteinů a peptidů<sup>35</sup> či terpenoidní GDGTs (lineární či rozvětvené) produkované půdními bakteriemi<sup>3,28</sup>. Alifatické lineární alkany či alkenony lze z extraktů izolovat s využitím preparativní plynové chromatografie<sup>22</sup>, polárnější a výše-molekulární látky jsou izolovány s využitím preparativní kapalinové chromatografie, využívající široké preparační kolony s normální či reverzní stacionární fází<sup>7,13,28,35</sup>. Posledním krokem před samotným spálením izolované látky na CO<sub>2</sub> a jejím měřením metodou AMS je kvantitativní odpaření mobilní fáze, ve kterém je izolovaná látka rozpuštěna, a promývání izolované frakce v organickém rozpouštědle pro odstranění možné stržené kontaminace ze stacionární fáze separační kolony. V případě aminokyselin je k tomuto účelu s úspěchem používán diethylether<sup>35,36</sup> (obr. 3).

## 5.3. Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza v datování kostního kolagenu

Alternativou pro přípravu kostních vzorků pro stanovení aktivity <sup>14</sup>C je zaměřit se na datování jednotlivých aminokyselin přítomných v kostním kolagenu, čímž je možné potlačit molekulární a izotopické heterogenity celkového kolagenu způsobené sekundární kontaminací původem z uložení vzorků v zemi či z restaurátorského zásahu<sup>8,14,29</sup>. V případě živočišných kostí je cíleno zejména na 4-hydroxyprolin, který tvoří asi 13 % celkového uhlíku savčího kolagenu<sup>14,37</sup>. Metoda pro CSRA aminokyselin je rozdělena na několik kroků: extrakci a hydrolyzu kolagenu, separaci a finální přečištění aminokyselin, následované



Obr. 3. Schéma post-separačních úprav CSRA půdních aminokyselin a požadových vzorků při použití diethyletheru pro odstranění potenciální kontaminace uhlíkem ze stacionární fáze chromatografické kolony (upraveno podle cit.<sup>36</sup>)

radiouhlíkovým měřením metodou AMS. Pro separaci aminokyselin je využívána semi-preparativní kapalinová chromatografie, která kombinuje interakci s reverzní fází s iontově-výměnnými interakcemi. Jako mobilní fáze je používána deionizovaná voda ( $<4 \text{ ng g}^{-1} \text{ C}$ )<sup>8,1435</sup>. CSRA 4-hydroxyprolinu byla s úspěchem aplikována především u vzorků velmi starých kostí ( $> 40\,000$  let BP), které vykazují hraniční koncentraci datovatelného  $^{14}\text{C}$  dostupnými detekčními metodami. Avšak takové nálezy bývají velmi vzácné a jsou obvykle kontaminovány sekundárními restaurátorskými zásahy<sup>8,14</sup> znemožňujícími radiouhlíkové datování celkového vzorku.

## 6. Závěr

Metodou CSRA lze dnes s úspěchem datovat chemicky komplexní organické vzorky, které by jinak byly kvůli své heterogenní povaze z radiouhlíkového datování vyloučeny. Extrakcí a izolací cílených biomarkerů je možné získat informace o procesech, odehrávajících se v naší minulosti s přesahem do archeologie, environmentální geochemie, sedimentologie či paleoklimatologie<sup>3</sup>. Kromě náročnějšího technického vybavení je zapotřebí v rámci laboratorního zpracování vzorků pro CSRA implementovat i složitější extrakční a izolační postupy předúpravy, přičemž celý postup musí být monitorovaný pomocí procesních standardů a požadových vzorků<sup>16</sup>, které by měly sloužit jako „záchytné body“ před nesprávnou interpretací výsledku radiouhlíkového datování. Dodržením všech bodů separačního postupu však lze získat spolehlivé výsledky analýzy  $^{14}\text{C}$  i u velmi nízkých množství izolované látky.

*Tato publikace vznikla na základě podpory z OP VVV MŠMT, v rámci projektu „Výzkum ultrastopových izotopů a jejich využití v sociálních a environmentálních vědách urychlovačovou hmotnostní spektrometrií“, „Reg. č. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728“.*

## LITERATURA

- Hajdas I., Ascough P., Garnett M. H., Fallon S. J., Pearson Ch. L., Quarta G., Spalding K. L., Yamaguchi H., Yoneda M.: *Nat. Rev. Methods Primers* 1, 62 (2021).
- Světlik I., Dreslerova D., Limburský P., Tomášková L.: *Archeologické rozhledy* 59, 80 (2007).
- Rosenheim B. E., Day M. B., Domack E., Schrum H., Benthien A., Hayes J. M.: *Geochem. Geophys. Geosyst.* 9, Q04005 (2008).
- Mollenhauer G., Rethemeyer J.: *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 5, 1 (2009).
- Ingalls A., Pearson A.: *Oceanography* 18,18 (2005).
- Tuniz C., Bird J. R., Fink D., Herzog G. F.: *Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*. CRC Press, Florida 1998.
- Kusch S., Mollenhauer G., Willmes C., Hefter J., Eglinton T. I., Galy V.: *Org. Geochem.* 157, 104259 (2021).
- Deviese T. a 12 spoluautorů: *Nat. Commun.* 10, 1 (2019).
- Bronk Ramsey C.: *Archaeometry* 50, 249 (2008).
- Wang X.-C., Druffel E. R. M., Griffin S., Lee C., Kashgarian M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1365 (1998).
- Hwang J., Druffel E. R. M.: *Science* 299, 881 (2003).
- Berstan R., Stott A. W., Minnitt S., Ramsey C., Hedges R. E. M., Evershed R. P.: *Antiquity* 82, 702 (2008).
- Birkholz A., Smittenberg R. H., Hajdas I., Wacker L., Bernasconi, S. M.: *Org. Geochem.* 60, 9 (2013).
- Deviese T., Comeskey D., McCullagh J., Bronk

- Ramsey C., Higham T.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 32, 373 (2018).
15. Wacker L., Fahrni S. M., Hajdas I., Molnar M., Sýnal H. A., Szidat S., Zhang Y. L.: *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Accelerator Mass Spectrometry* (Albert Zondervan A., Prior C., Bruhn F., Sparks R., ed.), str. 315. Elsevier, 2013.
  16. Haghypour N., Ausín B., Usman M. O., Ishikawa N., Wacker L., Welte C., Ueda K., Eglinton T. I.: *Anal. Chem.* 91, 2042 (2020).
  17. Sun S. a 13 spoluautorů: *Radiocarbon* 62, 207 (2020).
  18. Casanova E., Knowles T., Williams C., Crump M., Evershed R.: *Anal. Chem.* 89, 7090 (2017).
  19. Casanova E., Knowles T. D. J., Williams C., Crump M. P., Evershed R. P.: *Anal. Chem.* 90, 11025 (2018).
  20. Casanova E. a 19 spoluautorů: *Nature* 580, 506 (2020).
  21. Kim L., Marriott P. J., v knize: *Preparative Gas Chromatography. Gas Chromatography*, 1. vyd., str. 395. Elsevier, Inc., Waltham 2012.
  22. Eglinton T. I., Aluwihare L. I., Bauer J. E., Druffel E. R., McNichol A. P.: *Anal. Chem.* 68, 904 (1996).
  23. Davidová Lucie: *Izolace a separace organických reziduí z archeologického materiálu za účelem radiouhlíkového datování. Bakalářská práce. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2020.*
  24. Gerstel: *GC Preparative Fraction Collector – PFC (Německo)* <https://www.gerstel.com/products/pfc/>, staženo 30. 10. 2022.
  25. Casanova E., Knowles T. D., Ford C., Cramp L. J., Sharples N., Evershed R. P.: *Radiocarbon* 62, 1679 (2020).
  26. Kučera J. a 12 spoluautorů: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 527, 29 (2022).
  27. Kučera J., Němec M., John J., Světlík I., Pachnerová Brabcová K., Kameník J., Dreslerová D.: *European Symposium on Analytical Spectrometry and Czech-Slovak Spectroscopic Conference, Brno, September 4–9, 2022*, Book of Abstracts OL 33, str. 75. <http://esas-cssc2022.spektroskopie.cz/files/ESAS%202022%20BOOK%20OF%20ABSTRACTS.pdf>, staženo 30. 10. 2022.
  28. Smittenberg R. H., Hopmans E.C., Schouten S., Damsté J. S. S.: *J. Chromatogr. A* 978, 129 (2002).
  29. Linscott B., Spindler L., Chivall D., Zelechonok Y., Wood R.: *24th Radiocarbon Conference 10th 14C & Archaeology Conference Zurich, 11 – 16 September, 2022, Zurich, Switzerland*, Book of abstracts, str. 157. <https://radiocarbon24.ethz.ch/wp-content/uploads/2022/09/BookOfAbstracts.pdf>, staženo 30. 10. 2022.
  30. Correa-Ascencio M., Evershed R. P.: *Anal. Methods* 6, 1330 (2014).
  31. Stott A. W., Berstan R., Evershed R. P., Bronk-Ramsey C., Hedges R. E. M., Humm M. J.: *Anal. Chem.* 75, 5037 (2003).
  32. Velíšek J., Hajšlová J.: *Chemie potravin I.* 3. vyd., OSSIS, Tábor 2009.
  33. Cook G. T., Ascough P. L., Bonsall C., Hamilton W. D., Russell N., Sayle K. L., Scott E. M., Bownes J. M.: *Quat. Geochronol.* 27, 164 (2015).
  34. Kusch S., Mollenhauer G., Willmes C., Hefter J., Eglinton T. I., Galy V.: *Org. Geochem.* 157, 104259 (2021).
  35. Blattmann T. M., Montluçon D. B., Haghypour N., Ishikawa N. F., Eglinton T. I.: *Front. Mar. Sci.* 7, 174 (2020).
  36. Ishikawa N. a 11 spoluautorů: *Anal. Chem.* 90, 12035 (2018).
  37. McCullagh J., Marom A., Hedges R.: *Radiocarbon* 52, 620 (2010).
- V. Brychová<sup>a</sup>, L. Davidová<sup>b</sup>, I. Světlík<sup>a</sup>, K. Pachnerová Brabcová<sup>a</sup>, M. Petrová<sup>a,c</sup>, and G. Florescu<sup>d</sup>** (<sup>a</sup> Department of Radiation Dosimetry, Nuclear Physics Institute CAS, Husinec-Rez, <sup>b</sup> Department of Chemistry-BMC, Uppsala University, Sweden, <sup>c</sup> Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Prague, <sup>d</sup> Department of Geography, Stefan cel Mare University of Suceava, Suceava, Romania): **Compound-Specific Radiocarbon Analysis**
- Compound-specific radiocarbon analysis has played important role in the methodology applied in radiocarbon dating since the development of modern analytical instrumentation. Thank to this evolution it is nowadays possible to radiocarbon date samples which would be normally considered as undatable due to their heterogenous nature or secondary contamination. The aim of this review is to introduce molecular-specific radiocarbon dating approach and show some particular applications already successfully tested and used in radiocarbon dating.
- Keywords:** molecular-specific radiocarbon analysis, preparative gas and liquid chromatography, AMS, radiocarbon dating, lipids
- Acknowledgements*  
This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union (European Structural and Investment Funds – Operational Program Research, Development and Education) in the frames of the project "RAMSES – Ultra-trace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry" (Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728).

## METODIKA A APLIKACE STANOVENÍ KOSMOGENNÍCH RADIONUKLIDŮ $^{10}\text{Be}$ A $^{26}\text{Al}$ URYCHLOVAČOVOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ

JAN KUČERA<sup>a</sup>, JAN KAMENÍK<sup>a</sup>, ROMAN GARBA<sup>a,b</sup> a PAVEL P. POVINEC<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i., Řež 130, 250 68 Husinec-Řež, Česká republika, <sup>b</sup> Archeologický ústav AV ČR, v. v. i., Praha, Letenská 123/4, 118 01 Praha, Česká republika, <sup>c</sup> Fakulta matematiky, fyziky a informatiky, Univerzita Komenského, Mlynská dolina F1, 842 48 Bratislava, Slovensko  
kucera@ujf.cas.cz

Došlo 28.11.22, přijato 15.12.22.

Měření kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  se stalo neocenitelným nástrojem pro datování událostí a procesů v kvartérní geochronologii, archeologii a paleoantropologii. V článku je uveden současný stav výzkumu na základě teoretických a metodických poznatků a jsou popsány postupy přípravy vzorků a jejich měření metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie. Také je podán přehled hlavních geochronologických modelů pro datování povrchové expozice a stáří uložení pro výše uvedené aplikace a pro analýzu mimozemských materiálů.

**Klíčová slova:** Urychlovačová hmotnostní spektrometrie, kosmogenní radionuklidy,  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{26}\text{Al}$ , datování, vědy o Zemi, archeologie

### Obsah

1. Úvod
2. Vznik kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$ 
  - 2.1. Původ, složky a interakce kosmického záření
  - 2.2. Analytický rámec stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$
  - 2.3. Vznik  $^{10}\text{Be}$
  - 2.4. Vznik  $^{26}\text{Al}$
3. Příprava vzorků a měření  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$
4. Aplikace stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  v kvartérní geologii a paleoklimatologii
  - 4.1. Stanovení meteorického  $^{10}\text{Be}$
  - 4.2. Stanovení *in situ*  $^{10}\text{Be}$ 
    - 4.2.1. Datování povrchové expozice
    - 4.2.2. Datování stáří uložení (burial dating)
5. Použití v archeologii a paleoantropologii
6. Jiné aplikace
7. Závěr

### 1. Úvod

Dlouhodobé kosmogenní radionuklidy  $^{10}\text{Be}$  (poločas přeměny  $T_{1/2} = (1,389 \pm 0,014) \cdot 10^6$  roků, cit.<sup>1</sup>) a  $^{26}\text{Al}$  ( $T_{1/2} = (7,08 \pm 0,17) \cdot 10^5$  roků, cit.<sup>2</sup>) vznikají účinkem kosmického záření v zemské atmosféře, hydrosféře (včetně kryosféry) a litosféře. Vzhledem ke svým dlouhým poločasům přeměny jsou jen obtížně měřitelné radiometrickými metodami (měřením počtu přeměn přítomných radionuklidů). Jejich měření bylo usnadněno zavedením urychlovačové hmotnostní spektrometrie (dále označované jako Accelerator Mass Spectrometry – AMS) počátkem 80. let minulého

století a jejím rozmachem v posledních třech dekadách. V metodě AMS nečekáme na přeměnu radionuklidu a vyzáření měřitelných produktů přeměny (radiometrické měření), ale přímo počítáme počet atomů přítomných radionuklidů ve vzorku. Výsledkem je snížení mezi detekce dlouhodobých radionuklidů až o 6 řádů, což umožňuje analýzu mnohem menších vzorků a značné zkrácení doby měření.

Vznik  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  účinkem kosmického záření poskytuje důležité informace např. o paleoklimatu Země a proběhlých klimatických změnách, horotvorných procesech a procesech formování krajiny, transportu a ukládání sedimentů v období před  $10^2$  až  $10^7$  lety, což jsou důležité poznatky zejména pro kvartérní geologii, které jsou jen obtížně zjistitelné jinými metodami<sup>1,3–7</sup>. Metoda AMS dále umožňuje stanovení stáří některých archeologických nálezů<sup>8</sup> a studium stáří a původu mimozemských materiálů, zejména meteoritů.

Počet aplikací stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  metodou AMS v posledních 30 letech podstatně vzrostl v důsledku zdokonalování potřebného experimentálního vybavení. Byly vyvinuty nízkoenergetické systémy AMS s terminálovým napětím do 500 kV s nižšími prostorovými a energetickými nároky a metoda AMS se tak stává dostupnější<sup>9–17</sup>. I když většina nízkoenergetických systémů AMS jsou zařízení dedikovaná pro měření  $^{14}\text{C}$  (cit.<sup>9,17</sup>), některá z nich umožňují měření i jiných radionuklidů<sup>10–16,18</sup>.

V Ústavu jaderné fyziky (ÚJF) AV ČR v Řeži byla nedávno vybudována první laboratoř AMS v ČR v rámci konsorcia ÚJF, Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze a Archeologického ústavu AV ČR, Praha, která je vybavena AMS systémem MILEA (MultiIsotope



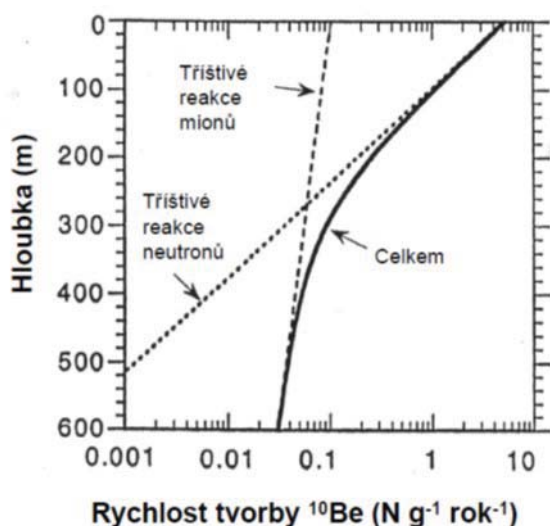
Low Energy AMS). Toto zařízení s maximálním terminálovým napětím 300 kV umožňuje stanovení  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{41}\text{Ca}$ ,  $^{129}\text{I}$  a aktinoidů, zejména  $^{236}\text{U}$ , s mezemi detekce srovnatelnými se systémy s vyšším terminálovým napětím<sup>18</sup>. Tento článek má proto za cíl seznámit českou odbornou veřejnost s rozsáhlými aplikacemi stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  metodou AMS v geologických, environmentálních a archeologických vědách.

## 2. Vznik kosmogenních radionuklidů $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$

### 2.1. Původ, složky a interakce kosmického záření

Kosmické záření dělíme na primární a sekundární. Primární kosmické záření rozlišujeme podle původu na galaktické (GCR – Galactic Cosmic Rays) a extragalaktické, jehož zdroj je mimo naši galaxii, a solární (SCR – Solar Cosmic Rays). GCR je tvořeno přibližně z 99 % jádry lehkých prvků a kolem 1 % je soliterních elektronů. Z lehkých jader převažují protony (kolem 90 %), méně jsou zastoupena jádra helia ( $\alpha$  částice) a nejmenší zastoupení (kolem 1 %) mají jádra těžších prvků. Energie GCR ojediněle dosahuje až  $3 \cdot 10^{20}$  eV, nejnějnější je zastoupení částic s energiemi kolem  $3 \cdot 10^8$  eV. SCR má podobné složení částic jako GCR, jejich energie jsou však nižší, zpravidla v rozmezí  $10^7$ – $10^{10}$  eV.

Při vstupu do zemské atmosféry interaguje primární kosmické záření s atomy a molekulami, hlavně kyslíku a dusíku, za vzniku spršek sekundárního kosmického záření tvořeného čtyřmi složkami: hadronovou, elektromagnetickou, mionovou a neutrinovou. Mechanismus vzniku jednotlivých složek sekundárního kosmického záření je



Obr. 1. Závislost rychlosti tvorby  $^{10}\text{Be}$  účinkem kosmického záření v křemenném arenitu v lokalitě SLHL na hloubce od povrchu (upraveno podle cit.<sup>23</sup>), N = počet atomů

detailně popsán v několika monografiích<sup>19–21</sup>. Na vzniku kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  se nejvíce podílí hadronová a mionová složka působící třířstivé reakce atomů v zemské atmosféře, hydrosféře a litosféře. Intenzita sekundárního kosmického záření v atmosféře závisí na geomagnetické šířce a nadmořské výšce – vzrůstá s geomagnetickou šířkou (nejvyšší intenzita je na pólech) a s nadmořskou výškou (nejnižší intenzita je u mořské hladiny). Lokální rychlost produkce kosmogenních radionuklidů se proto porovnává s hodnotami pro hladinu moře a vysokou zeměpisnou šířku ( $> 60^\circ$ ), pro tzv. SLHL (Sea Level High Latitude) polohu<sup>1</sup>. Dosah kosmického záření či jeho zeslabení při průchodu látkovým prostředím vyjadřujeme buď v jednotkách délky pro danou hustotu prostředí (viz obr. 1) nebo se používá součinu délky dráhy a hustoty prostředí, tzv. interakční hloubky či absorpční délky, jejíž jednotkou je  $\text{g cm}^{-2}$ .

### 2.2. Analytický rámec stanovení $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$

V posledních 30 letech se v důsledku rozvoje a lepší dostupnosti metody AMS stalo stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  důležitým nástrojem v geologii pro datování různých událostí v průběhu čtvrtohor. Dosažení porovnatelných výsledků závisí na přesné znalosti rychlosti vzniku obou radionuklidů i v jiných lokalitách než SLHL, na použití kalibrace postupů AMS v různých laboratořích na stejné standardy a zlepšení hodnocení nejistot výsledků. Postupy používané před rokem 2000 pro přepočítání (scaling) lokální rychlosti vzniku kosmogenních radionuklidů jsou shrnuty v práci Stona<sup>23</sup>. Další zlepšení přinesla práce Balca a spol.<sup>24</sup>. V novější práci byl vytvořen v rámci projektu CRONUS-Earth výpočetní kód, který zahrnuje funkce pro kalibraci rychlosti vzniku kosmogenních radionuklidů na povrchu hornin, v různých hloubkách pod povrchem a rychlost eroze povrchových vrstev hornin<sup>25</sup>. Tento projekt obecně zlepšil přesnost a preciznost datování s využitím kosmogenních radionuklidů posunem od metod založených na empirickém zkoumání k metodám využívajících fyzikálních základů vzniku kosmogenních radionuklidů<sup>26</sup>. Nové postupy kalibrace vedly i ke změně původně udávané hodnoty poločasů přeměny  $^{10}\text{Be}$   $1,51 \cdot 10^6$  roků (cit.<sup>3,22</sup>) na hodnotu  $(1,389 \pm 0,014) \cdot 10^6$  roků (cit.<sup>1</sup>).

### 2.3. Vznik $^{10}\text{Be}$

Hlavní reakce vzniku  $^{10}\text{Be}$  jsou uvedeny v tab. I. V atmosféře vzniká většina  $^{10}\text{Be}$  třířstivými reakcemi neutronů na dusíku a kyslíku, reakce mionů nabývají na významu v nižších výškách, protože jejich absorpční délka je  $270 \text{ g cm}^{-2}$ , zatímco u neutronů činí jen  $150 \text{ g cm}^{-2}$ . Koncentrace  $^{10}\text{Be}$  ve stratosféře je okolo  $10^7$  atomů na standardní kubický metr (SKM), v troposféře činí  $10^4$  atomů SKM<sup>-1</sup> (cit.<sup>3</sup>). Pro  $^{10}\text{Be}$  vzniklé v atmosféře se nejčastěji používá termín meteorické  $^{10}\text{Be}$ . Koncentrace  $^{10}\text{Be}$  v dešťové vodě je řádově  $10^4$  atomů  $\text{g}^{-1}$ , v polárním ledu je mezi  $2 \cdot 10^4$  a  $2 \cdot 10^5$  atomů  $\text{g}^{-1}$ . Do sladkovodního i moř-

Tabulka I

Vznik  $^{10}\text{Be}$  v atmosféře, hydrosféře a litosféře (upraveno podle cit.<sup>1,5,22</sup>)

Reakce	Výskyt terčového nuklidu
$^{14}\text{N}(n,3p2n)^{10}\text{Be}$	N v atmosféře
$^{16}\text{O}(n,4p3n)^{10}\text{Be}$	O v atmosféře, hydrosféře, křemenu
$^{16}\text{O}(\mu^+,apn)^{10}\text{Be}$	O v atmosféře, hydrosféře, křemenu
$^{16}\text{O}(\mu^-,3p3n)^{10}\text{Be}$	O v atmosféře, hydrosféře, křemenu
$^{28}\text{Si}(n,x)^{10}\text{Be}$	Si v křemenu, olivínu
$^{28}\text{Si}(\mu^-,x)^{10}\text{Be}$	Si v křemenu, olivínu

ského prostředí se dostává  $^{10}\text{Be}$  vstupem z atmosféry nebo erozními procesy v litosféře<sup>3</sup>.

Z obr. 1 je zřejmé, že v horninách vzniká největší podíl  $^{10}\text{Be}$  v povrchových vrstvách tříštivými reakcemi na kyslíku a křemíku (> 95 %), s rostoucí hloubkou roste význam účinku mionů<sup>22</sup>. Vytvořené atomy  $^{10}\text{Be}$  jsou uvězněny v zrnech minerálů (např. křemene) a označují se jako *in situ*  $^{10}\text{Be}$ . Pro rychlost vzniku v křemenu v lokalitě SLHL se v současnosti udávají hodnoty v rozmezí 4,7–5,1 atomů  $\text{g}^{-1} \text{rok}^{-1}$  (cit.<sup>3</sup>). Koncentrace  $^{10}\text{Be}$  v povrchových vrstvách půdy a sedimentech je řádově  $10^8$  atomů  $\text{g}^{-1}$  (cit.<sup>3</sup>). V meteoritech se  $^{10}\text{Be}$  tvoří tříštivými reakcemi indukovanými jen GCR, protože nižší energie SCR k tvorbě  $^{10}\text{Be}$  nestačí.

#### 2.4. Vznik $^{26}\text{Al}$

Hlavní reakce vzniku  $^{26}\text{Al}$  jsou uvedeny v tab. II. V atmosféře vzniká  $^{26}\text{Al}$  tříštivou reakcí neutronů na argonu, jehož nízká koncentrace (~ 1 %) způsobuje, že rychlost tvorby  $^{26}\text{Al}$  v atmosféře je nízká v porovnání s  $^{10}\text{Be}$  (poměr  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  činí přibližně  $4 \cdot 10^{-3}$ ). Koncentrace  $^{26}\text{Al}$  v dešťové vodě je přibližně  $7 \cdot 10^4$  atomů  $\text{l}^{-1}$ . Poměr  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  v dešťové vodě je přibližně  $3 \cdot 10^{-3}$  podobně jako ve vzorcích ledu z Antarktidy<sup>3</sup>.

V horninách vzniká  $^{26}\text{Al}$  nejvíce tříštivými reakcemi na křemíku. Pro rychlost vzniku v křemenu v lokalitě SLHL udávají novější data hodnotu 31 atomů  $\text{g}^{-1} \text{rok}^{-1}$  (cit.<sup>1</sup>). Vysoká rychlost vzniku v křemenu způsobuje, že okolo 70 % pozemského  $^{26}\text{Al}$  vzniká v povrchových horninách na rozdíl od  $^{10}\text{Be}$ , jehož vzniká přibližně 1 % v povrchových horninách a zbytek v atmosféře<sup>3</sup>. Pro řadu aplikací, zejména pro datování stárí uložení geologických formací, je důležitá znalost poměru rychlostí vzniku  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$ . V posledních letech je pro tento poměr přijímána hodnota přibližně 6,8 (cit.<sup>1</sup>). V meteoritech vzniká  $^{26}\text{Al}$  jak účinkem GCR, tak SCR.

### 3. Příprava vzorků a měření $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$

Příprava vzorků je náročným krokem stanovení těchto nuklidů. V případě stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  vzniklých *in situ* – jadernými reakcemi na atomech kyslíku a křemí-

ku v  $\text{SiO}_2$  – je třeba z křemenných zrn získat oba nuklidy odděleně a ve vysoké čistotě, bez přítomnosti rušivých prvků. Základem úspěchu je získání vzorků s vysokým zastoupením křemene a minimálním zastoupením jiných minerálů obsahujících prvky, které mohou ztížit následující chemické zpracování a měření metodou AMS, zejména B, Mg, Al, Ti, Fe. Při stanovení  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  vzniklých *in situ* v křemenu proto platí, že čím vyšší je čistota křemene, tím menší úsilí je třeba vynaložit na jeho čištění fyzikálními a chemickými procesy a naopak. Fyzikální zpracování zahrnuje drcení a síťování vzorků, magnetickou separaci minerálů a dělení minerálů v těžkých kapalinách<sup>27</sup>. Chemickým zpracováním se odstraní zbytky jiných minerálů než křemenu, které nebyly odstraněny fyzikálním zpracováním. Používá se směs 1 % HF + 1 %  $\text{HNO}_3$  k rozpuštění jílových minerálů, živců a dalších silikátových minerálů<sup>28</sup>, loužení v horké koncentrované (85 %)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (k přednostnímu rozpuštění silikátů, ne však křemene)<sup>29</sup>, loužení ve směsi 1+1 HCl (32 %) a  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (34 %)<sup>30,31</sup> nebo rozpuštění povrchu křemenných zrn (až do ztráty hmotnosti 30 %) v koncentrované (48 %) HF (cit.<sup>31</sup>). Posledně uvedený krok zajišťuje úplné odstranění nežádoucího meteorického  $^{10}\text{Be}$ . Vyčištěná zrna křemene jsou pro další zpracování rozpuštěna v HF.

Na rozdíl od zpracování vzorků křemene při stanovení povrchově vázaného meteorického  $^{10}\text{Be}$  (např. ve spráších) k jeho vyloučení zpravidla postačuje směs 6 M HCl + 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , čímž dojde i k rozpuštění uhličitánů a oxidů Fe (cit.<sup>33</sup>).

Dalším krokem je separace Be a Al pro přípravu terčů pro AMS měření. K tomuto účelu byla vypracována řada postupů s využitím chromatografie na měničích iontů v kombinaci s kapalinovou extrakcí<sup>28</sup> či selektivním srážením při řízeném pH (cit.<sup>30–36</sup>) nebo extrakční chromatografie<sup>37</sup>. Posledním krokem chemické separace je srážení  $\text{Be}(\text{OH})_2$  a  $\text{Al}(\text{OH})_3$  při pH 8–9 a následné žhánání hydroxidů při 900–950 °C za vzniku  $\text{BeO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tyto oxidy jsou poté smíchány s vodivými práškovými kovy (např. Nb, Ag, Cu) a zalisovány do nosičů vzorků (katod) pro měření  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$ .

Výstupem AMS měření je poměr počtu jader radionuklidu a stabilního izotopu, tj.  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ . Tento poměr se kvantifikuje s použitím standardů o známých izotopových poměrech po odečtení pozadových hodnot (měřicí a procesní slepé vzorky). Pro kvantifikaci radionuklidů je zapotřebí znalost množství přítomného Be a Al

Tabulka II

Vznik  $^{26}\text{Al}$  v atmosféře, hydrosféře a litosféře (upraveno podle cit.<sup>1,5,22</sup>)

Reakce	Výskyt terčového nuklidu
$^{40}\text{Ar}(n,x)^{26}\text{Al}$	Ar v atmosféře
$^{28}\text{Si}(n,p2n)^{26}\text{Al}$	Si v křemenu
$^{28}\text{Si}(\mu^-,2n)^{26}\text{Al}$	Si v křemenu
$^{23}\text{Na}(\alpha,n)^{26}\text{Al}$	Na v horninách

ve vzorku. Pro stanovení *in situ*  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  v křemenu odpovídá množství Be ve vzorku většinou množství gravimetricky přidaného nosiče. Množství Al je stanovováno v odebraném alikvotu rozpuštěného křemene a zahrnuje Al přirozeně přítomný v křemenu a případný přídavek nosiče.

Při měření  $^{10}\text{Be}$  je zapotřebí odlišit tento nuklid od jeho izobaru  $^{10}\text{B}$  o velmi podobné hmotnosti. Toho se docílí vložením tenké fólie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (75 nm) do vysokoenergetické části AMS spektrometru, v níž ztrácejí urychlené ionty  $^{10}\text{B}$  více energie než ionty  $^{10}\text{Be}$ . K dalšímu odlišení obou izobarů pak dochází při detekci iontů v plynu plněné ionizační komoře (GID – Gas Ionization Detector) s více elektrodami<sup>18</sup>. Při měření  $^{26}\text{Al}$  je třeba, vzhledem k nízkým dosahovaným iontovým proudům  $\text{Al}^{2+}$ , eliminovat možnost záměny měřeného iontu  $^{26}\text{Al}^{2+}$  za iont  $^{13}\text{C}^{1+}$  se stejným poměrem hmotnosti a náboje, např. předřazením absorpční plynové komory před GID. V případě systému MILEA jsou absorpční komora a GID plněny isobutanem<sup>18</sup>.

## 4. Aplikace stanovení $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$ v kvartérní geologii a paleoklimatologii

### 4.1. Stanovení meteorického $^{10}\text{Be}$

Měření poměru  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  je často využívaným nástrojem zjišťování historického množství dešťových srážek ve studované oblasti. V atmosféře vytvořené  $^{10}\text{Be}$  se dostává na zemský povrch převážně dešťovými srážkami a pevně se váže na částice půdy, zejména spraše. Příhodné podmínky se vyskytují zejména v čínské náhorní sprašové plošině, v níž se vyskytují až několik set metrů mocné vrstvy spraše umožňující datovat paleosrážky v období

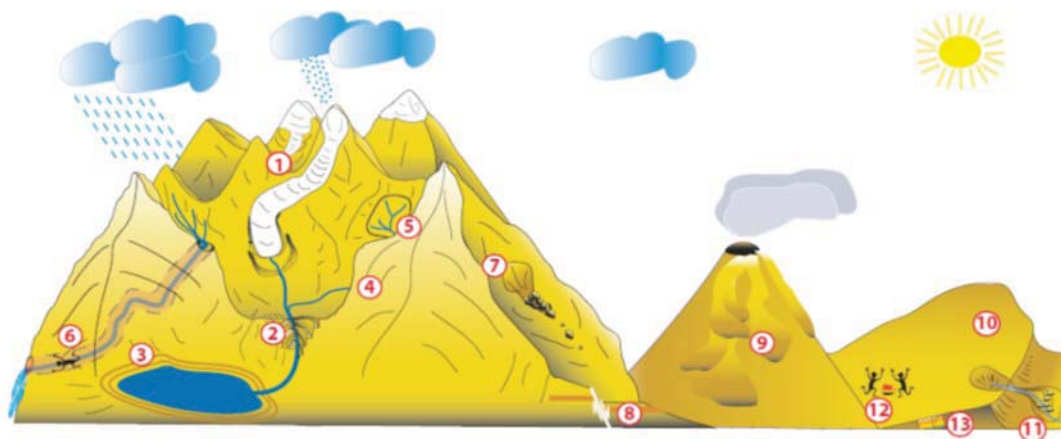
posledních 130 000 let (cit.<sup>33</sup>). Jiná práce uvádí datování východo-asijských monzunových srážek za posledních 450 000 let (cit.<sup>38</sup>).

### 4.2. Stanovení *in situ* $^{10}\text{Be}$ a $^{26}\text{Al}$

Stanovení poměrů  $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , případně poměrů  $^{10}\text{Be}/^{26}\text{Al}$ , má velké množství aplikací v geomorfologii a vývoji krajiny, které jsou schematicky znázorněny na obr. 2. Využívá se dvou procesů – datování stanovením povrchové expozice (surface exposure) a datování stanovením stáří uložení podpovrchových vrstev (burial dating).

#### 4.2.1. Datování povrchové expozice

Stanovením povrchové expozice se určuje, jak dlouho byly horniny nebo sedimenty exponovány kosmickému záření na zemském povrchu nebo v jeho blízkosti. V úvahu je třeba vzít i rychlost eroze povrchových vrstev. Na vzniku *in situ*  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  na povrchu hornin a ve vrstvách blízkých povrchu a v podpovrchových vrstvách se převážně podílí hadronová složka kosmického záření, až z 97,5 % (cit.<sup>39</sup>). Ve větších hloubkách nabývá na významu účinek mionů, a to až do absorpční délky 200–5000  $\text{g cm}^{-2}$  v důsledku jejich vyšší pronikavosti<sup>7,39</sup>. Tak může být datováno obnažení skalního podloží fluvialní a větrnou erozí, sesuvy lavin, nadloží a půd, stanovení plošné míry denudace, ústup zalednění a mohou být též datovány plochy zlomů a poruch geologických formací. V přehledovém článku<sup>7</sup> (a v něm citovaných pracích) je diskutována problematika eroze vrchních vrstev hornin a možnosti datování měřením  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  a uvádí se speciální předpoklady pro možnosti datování ledovcových útvarů a jejich podloží po ústupu ledovců, morén, naplavenin, říčních,



Obr. 2. Aplikace měření  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  v kvartérní geologii, ve studiu klimatických změn a v archeologii (upraveno podle cit.<sup>7</sup>); 1 – Chronologie ledovců (vysokohorské ledovce a ledové příkrovy); 2 – Chronologie říčních teras a zářezů; 3 – Chronologie jezerních a mořských břehů; 4 – Rychlost vzniku svahů; 5 – Rychlost eroze povodí; 6 – Datování stáří uložení (jeskyně, terasy, paleosoly); 7 – Chronologie půdních sesuvů; 8 – Chronologie zlomů zemského povrchu; 9 – Chronologie vulkanických erupcí; 10 – Chronologie poutí; 11 – Chronologie náplavových kuželů; 12 – Archeologie; 13 – Chronologie tvorby půdy



jezerních a mořských teras a říčních zářezů, tektonických pohybů, půdních sesuvů, vznik aridních oblastí, aj. Charakter krajiny může být za příznivých okolností datován od stáří stovek let až do desítek milionů let<sup>7,40</sup>.

#### 4.2.2. Datování stáří uložení (*burial dating*)

Stanovení stáří uložení je založeno na předpokladu, že v horninách exponovaných kosmickému záření vzniknou kosmogenní radionuklidy  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$ . Jestliže se původně povrchové vrstvy nebo jejich erozní produkty překryjí vrstvou jiného materiálu, která odstíní kosmické záření, vznik kosmogenních radionuklidů ustane (v závislosti na tloušťce a hustotě stínící vrstvy) a jejich množství začne ubývat v závislosti na jejich poločasu přeměny. Měření koncentrace i jednoho radionuklidu, lépe však dvou s rozdílnými poločasy přeměny, pak lze určit, kdy k odstínění kosmického záření došlo. Radionuklidy  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  jsou pro stanovení stáří uložení velmi vhodné, protože oba dva vznikají *in situ* v křemenu a mají dlouhé a rozdílné poločasy přeměny. Nejjednodušší příklad procesu uložení vychází z jednostupňové historie expozice, např. u jeskynních sedimentů, protože počátek jejich stínění před kosmickým zářením proběhne rychle a efektivně. Vztahy pro stanovení stáří uložení na základě poměrů  $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$  udávají Dehnert a Schlüchter<sup>39</sup>. Komplikovanější je případ vícenásobné historie expozice, jestliže nemůžeme zanedbat expozici kosmickému záření po prvotním překrytí stínící vrstvou, po níž následuje další expozice. Stanovení stáří uložení komplikovaného a někdy i opakovaného sledu expozice a překrývání exponovaných vrstev je také možné, vyžaduje však dobrou znalost stratigrafie ukládaných vrstev<sup>39</sup>. Řada konkrétních aplikací datování stáří uložení je uvedena v přehledovém článku<sup>39</sup> (a v něm citovaných pracích).

Nově byl navržen „source-to-sink“ inverzní model datování stáří uložení pro glaciogenní sedimenty s názvem P-PINI (Particle Pathway Inversion of Nuclide Inventories)<sup>41</sup>, který nabízí vitální alternativu k zavedené isochronní metodě<sup>42,43</sup> stanovení stáří uložení v případech neustálené expozice a eroze. Jinou možností je měření tripletu kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}/^{14}\text{C}/^{26}\text{Al}$  reprezentujících tři nezávislé chronometry s rozdílnými poločasy přeměny. Měření  $^{14}\text{C}$  ( $T_{1/2} = 5730$  let, cit.<sup>4</sup>) vznikajícího *in situ* v křemenu tříštvou reakcí na jádrech  $^{16}\text{O}$ , které umožňuje stanovení stáří v řádu tisíců až desítek tisíců let, je doposud málo používané<sup>39</sup> pro diskutovanou problematiku, na rozdíl od konvenční radiouhlíkové metody známé pro datování organických materiálů.

## 5. Použití v archeologii a paleoantropologii

Datování s využitím kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  nachází použití i v archeologii. K datování archeologických nálezů a struktur lze využít jak měření povrchové expozice, tak stanovení stáří uložení.

Pro možnost použití měření povrchové expozice by měly být splněny tři podmínky<sup>8</sup>. První je, že koncentrace

kosmogenních radionuklidů na počátku expozice kosmickému záření je nulová nebo známá (zděděná koncentrace). Druhou podmínkou je, že datované objekty nebo struktury musí tvořit uzavřený systém bez vedlejšího příjmu, jako je např. meteorické  $^{10}\text{Be}$ , a bez podstatných ztrát příslušných radionuklidů, např. erozí povrchu. Poslední podmínkou je, že musí být známa rychlost tvorby kosmogenních radionuklidů, která musí být konstantní. Nejedná se však o speciální podmínky, stejné se vyžadují i při použití v kvartérní geologii a geomorfologii (viz kap. 4.2.1). Lze datovat nejen dobu stavby archeologických struktur, ale i jejich zhroucení (datování kvádrů či balvanů z ruin). Z výše uvedených podmínek je nejkritičtější ta prvně uvedená, protože stavební materiál mohl být exponován již v lomech před použitím ke stavbě. V takových situacích je zapotřebí stanovení hloubkového profilu koncentrace  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  ve stavebním materiálu z daného lomu (je-li znám).

Možnost datování stáří uložení je vázána na splnění čtyř podmínek. První je, že vzniklé množství kosmogenních radionuklidů je dostatečné k měření metodou AMS, což nebývá problém. Další podmínkou je, že transport datovaného materiálu (křemen) a jeho překrytí stínící vrstvou proběhne současně (v časovém rámci poločasů přeměn  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$ ). Třetí podmínkou je, že vrstva překrytí je dostatečně silná, aby zabránila významné expozici uloženeho materiálu kosmickým zářením po jeho překrytí. Poslední podmínkou je, že ke vzniku kosmogenních radionuklidů došlo po jednoduché expozici kosmickému záření před uložení datovaného materiálu (bez opakovaného odkrytí a expozice). Opět se jedná o podmínky, jejichž splnění je žádoucí i pro dříve uvedené aplikace měření stáří uložení (viz kap. 4.2.2.), aby nebylo nutno provádět složité korekce vedoucí ke zhoršení přesnosti stáří uložení.

Měření kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  se v posledních 10 letech začalo používat i v paleoantropologii<sup>44</sup>, zejména s využitím stanovení stáří uložení. Příkladem je datování rozšíření hominidů (*Homo erectus*) z Afriky do Evropy a Asie<sup>45–47</sup> a k datování lidských sídel<sup>44</sup>. Datování prehistorických lidských sídel vyžaduje, aby v dané lokalitě byly nalezeny kamenné nástroje (tzv. štípaná industrie, např. z pazourku). Pokud je nalezeno jen nedostatečné množství kamenných nástrojů, lze při dobré znalosti stratigrafie použít k datování i křemenné valouny nalezené v dané kulturní vrstvě.

Jistou nevýhodou použití jak datování stanovením povrchové expozice, tak stanovením stáří uložení je, že analýza metodou AMS není nedestruktivní a datovaný materiál nebo jeho část se při analýze metodou AMS spotřebuje při přípravě vzorků pro měření (viz kap. 3). Tato nevýhoda je však vyvážena možností datování stáří (až několik milionů let), které jinými metodami nelze docílit.

## 6. Jiné aplikace

Již od počátku využívání AMS bylo velmi atraktivní datování materiálů mimozemského původu, jako jsou meteority, mikrometeority, kosmický a meziplanetární



prach či vzorky lunárních hornin<sup>3,4</sup>. Problémem těchto studií je malé množství vzorku, které bývá k dispozici. Naopak, výhodou je, že koncentrace kosmogenních radionuklidů jsou v těchto vzorcích vyšší než v pozemských materiálech v důsledku vyššího toku kosmického záření v kosmu. Navíc v případě použití <sup>10</sup>Be a <sup>26</sup>Al lišících se poločasem přeměny, z nichž první vzniká výlučně účinkem GCR, druhý jak účinkem GCR, tak SCR, lze z poměru <sup>10</sup>Be/<sup>26</sup>Al usuzovat i na stanovení původu mimozemských materiálů z délky expozice mimo naši sluneční soustavu.

Kosmogenní radionuklidy lze také využít pro studium časových změn intenzity kosmického záření jejich stanovením v geologických archivech, jako jsou polární led nebo hlubokomořské sedimenty<sup>3,4</sup>. Analýzy těchto materiálů také významnou měrou přispěly ke studiu historie klimatických změn na naší planetě.

## 7. Závěr

Stanovení kosmogenních radionuklidů <sup>10</sup>Be a <sup>26</sup>Al metodou AMS doznává ve světě v posledních 30 letech intenzivní rozvoj v metodologii i aplikacích ve více vědních oborech. Lze očekávat, že po vybudování první laboratoře AMS v ČR tomu bude jinak i u nás. Aplikace ve vědách o Zemi, zejména v kvartérní geologii, geomorfologii, při studiu změn klimatu a mimozemských materiálů, v astrofyzice a v neposlední řadě i v archeologii a paleoantropologii jsou velmi atraktivní, protože velmi dlouhé poločasy přeměny uvedených radionuklidů umožňují datování procesů, změn a nálezů v časovém rozpětí, které jsou jinými datovacími metodami nedosažitelné. Další rozvoj AMS v metodické i aplikační oblasti vyžaduje úzkou spolupráci odborníků ve více oborech, hlavně fyziků, chemiků, geologů, archeologů a antropologů.

*Tato práce vznikla 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

- Granger D. E., Lifton N. A., Willenbring J. K.: *Geol. Soc. America Bull.* 125, 1379 (2013).
- Nishiizumi K.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 223 – 224, 388 (2004).
- Finkel R. C., Suter M.: *Adv. Anal. Geochem.* 1, 1 (1993).
- Tuniz C., Bird J. R., Fink D., Herzog G. F.: *Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*. CRC Press, Florida 1998.
- Fifield L. K.: *Rep. Prog. Phys.* 62, 1223 (1999).
- Hellborg R., Skog G.: *Mass Spectr. Rev.* 27, 398 (2008).
- Ivy-Ochs S., Kober F.: *Quater. Sci. J.* 57, 179 (2008).
- Akçar N., Ivy-Ochs S., Schlüchter C.: *Quater. Sci. J.* 57, 226 (2008).
- Synal H.-A., Stocker M., Suter M.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 259, 7 (2007).
- Christl M., Vockenhuber C., Kubik P. W., Wacker L., Lachner J., Afimov V., Synal H.-A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 294, 29 (2013).
- Maxeiner S., Synal H.-A., Christl M., Suter M., Müller A., Vockenhuber C.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 439, 84 (2019).
- Gautschi P., Christl M., Vockenhuber C., Müller A., Maxeiner S., Synal H.-A.: *15<sup>th</sup> Int. Conf. on Accelerator Mass Spectrometry, November 15<sup>th</sup>–19<sup>th</sup>, 2021, ANSTO, Sydney, Australia*, Book of Abstracts, str. 164, <https://ams15sydney.com/wp-content/uploads/2021/11/AMS-15-Full-Abstract-Book-2.pdf>, staženo 4. 12. 2022.
- Scognamiglio G., Klein M., Mous D.: *15<sup>th</sup> Int. Conf. on Accelerator Mass Spectrometry, November 15<sup>th</sup>–19<sup>th</sup>, 2021, ANSTO, Sydney, Australia*, Book of Abstracts, str. 161, <https://ams15sydney.com/wp-content/uploads/2021/11/AMS-15-Full-Abstract-Book-2.pdf>, staženo 4. 12. 2022.
- Fujita N., Miyake M., Matsubara A., Saito-Kukuba Y., Columna E., Klein M., Scognamiglio G., Mous D., Shimada A., Ishimara T.: *15<sup>th</sup> Int. Conf. on Accelerator Mass Spectrometry, November 15<sup>th</sup>–19<sup>th</sup>, 2021, ANSTO, Sydney, Australia*, Book of Abstracts, str. 300, <https://ams15sydney.com/wp-content/uploads/2021/11/AMS-15-Full-Abstract-Book-2.pdf>, staženo 4. 12. 2022.
- Saito-Kokubu Y. a 12 spoluautorů: *15<sup>th</sup> Int. Conf. on Accelerator Mass Spectrometry, November 15<sup>th</sup>–19<sup>th</sup>, 2021, ANSTO, Sydney, Australia*, Book of Abstracts, str. 296, <https://ams15sydney.com/wp-content/uploads/2021/11/AMS-15-Full-Abstract-Book-2.pdf>, staženo 4. 12. 2022.
- Zondervan A., Hauser T. M., Kaiser J., Kitchen R. L., Turnbull J. C., West J. G.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 361, 25 (2015).
- Synal H.-A., De Maria D., Wacker L., Maxeiner S., Herrmann A.: *Low Energy AMS: How to reach 50 kV with 50 kV*. ETH Zürich, Annual Report 2019, Laboratory of Ion Beam Physics. Librum Publishers & Editors, LLC Verlag, Zürich 2020, ISBN-978-3-906897-42-4.
- Kučera J. a 12 spoluautorů: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 527, 29 (2022).
- Carroll B. W., Ostlie D. A.: *An Introduction to Modern Astrophysics*. 2. vyd., Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, NJ, USA 2007.
- Morison I.: *Introduction to Astronomy and Cosmology*. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
- Grupen C.: *Astroparticle Physics*. Springer, Berlin 2008.
- Gosse J. C., Philips F. M.: *Quater. Sci. Reviews* 20, 1475 (2001).
- Stone J. O.: *J. Geophys. Res.* 105, 23753 (2000).

24. Balco G., Stone J. O., Lifton N. A., Dunai T. J.: *Quat. Geochronol.* 3, 174 (2008).
25. Marrero S. M., Philips F. M., Borchers B., Lifton N., Aumer R., Balco G.: *Quat. Geochronol.* 31, 160 (2016).
26. Philips F. M. a 21 spoluautorů: *Quat. Geochronol.* 31, 119 (2016).
27. Corbett L. B., Bierman P. R., Rood D. H.: *Quat. Geochronol.* 32, 24 (2016).
28. Kohl C. P., Nishiizumi K.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3583 (1992).
29. Mifsud C., Fujioka T., Fink D.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 294, 203 (2013).
30. Merchel S., Gärtner A., Beutner S., Bookhagen B., Chabilan A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 455, 293 (2019).
31. Ruzkiczay Z., Neuhuber S., Braucher R., Lachner J., Steier P., Wieser A., Braun M., ASTER Team: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 329, 1523 (2022).
32. Child D., Elliot G., Mifsud C., Smith A. M., Fink D.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 172, 856 (2000).
33. Zhou W., Xian F., Du Y., Kong X., Wu Z.: *J. Geophys. Res. Solid Earth* 119, 191 (2014).
34. Von Blanckenburger F., Hewawasam T., Kubik P. W.: *J. Geophys. Res.* 109, F03008 (2004).
35. Merchel S., Arnold M., Aumaître G., Benedetti L., Bourlès D. L., Braucher R., Alfimov V., Freeman S. P. H. T., Steier P., Wallner A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 266, 4921 (2008).
36. Li Z., Zhenkun W., Hong C., Ming L., Guocheng D., Yunchong F., Guoqing Z., Weijian Z.: *Radiocarbon* 58, 193 (2016).
37. Binnie S. A., Dunai T. J., Voronina E., Goral T., Heinze S., Dewald A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 361, 397 (2015).
38. Beck J. W., Zhou W., Li C., Wu Z., White L., Xian F., Kong F., An Z.: *Science* 360, 877 (2018).
39. Dehnert A., Schlüchter C.: *Quater. Sci. J.* 57, 210 (2008).
40. Dunai T. J., Gonzales Lopes G. A., Juez-Larre J.: *Geology* 33, 321 (2005).
41. Knudsen M. F., Nørgaard J., Grischott R., Kober F., Egholm D. L., Hansen T. M., Jansen J. D.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 549, 116491 (2020).
42. Erlanger E., Granger D. E., Gibbon R. J.: *Geology* 40, 1019 (2012).
43. Granger D. E., v knize: *Treatise on Geochemistry* (Holland, H. D., Turekian K. K., ed.), 2. vyd., str. 81–97, Elsevier, Oxford 2014.
44. Ivy-Ochs S., Wüst R., Kubik P. W., Müller-Beck H., Schlüchter C.: *Radiocarbon* 43, 759 (2001).
45. Carbonell F. a 29 spoluautorů: *Nature* 452, 465 (2008).
46. Shen G. J., Gao B., Granger D. E.: *Nature* 458, 198 (2009).
47. Granger D. E., Gibbon R. J., Kuman K., Clarke R. J., Bruxelles L., Caffee M. W.: *Nature* 522, 85 (2015).

**J. Kučera<sup>a</sup>, J. Kameník<sup>a</sup>, R. Garba<sup>a,b</sup>, and Pavel P. Povinec<sup>c</sup>** (<sup>a</sup>*Nuclear Physics Institute, Czech Academy of Sciences, Husinec-Řež, Czech Republic*, <sup>b</sup>*Institute of Archaeology, Prague, Czech Academy of Sciences, Czech Republic*, <sup>c</sup>*Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Bratislava, Slovakia*): **Methodology and Applications of the Determination of Cosmogenic Radionuclides <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al by Accelerator Mass Spectrometry**

The measurement of cosmogenic radionuclides <sup>10</sup>Be and <sup>26</sup>Al by accelerator mass spectrometry (AMS) has become an invaluable tool for dating events and processes in Quaternary geochronology, and in archaeology and paleoanthropology. Here we present an overview of the current state of research by providing the theoretical and methodological background and describe processes of sample preparation and measurement by AMS. We also summarize the main geochronology calculation models for exposure and burial dating for the above applications and analysis of extra-terrestrial materials.

**Keywords:** accelerator mass spectrometry, cosmogenic radionuclides, <sup>10</sup>Be, <sup>26</sup>Al, dating, earth sciences, archaeology

#### *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).*

## METÓDY A VYUŽITIE STANOVENIA $^{129}\text{I}$ URÝCHĽOVAČOVOU HMOTNOSTNOU SPEKTROMETRIOU

MARTIN DAŇO<sup>a</sup>, MOJMÍR NĚMEC<sup>a</sup>, MIRIAM MINDOVÁ<sup>a</sup>, JAN JOHN<sup>a</sup>, EVA VIGLAŠOVÁ<sup>b</sup> a BÁLINT CZÍFERI<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze, Břehová 78/7, 115 19 Praha 1, <sup>b</sup> Katedra jadrovej chémie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 3278/6, 842 15 Bratislava 4  
Martin.Dano@jfifi.cvut.cz

Došlo 12.7.22, prijaté 15.8.22.

Hlavným cieľom tohto článku je poskytnúť stručný prehľad o použití a stanovení  $^{129}\text{I}$  pomocou urýchľovačovej hmotnostnej spektrometrie. Hoci je AMS v súčasnosti najcitlivejšou metódou na stanovenie  $^{129}\text{I}$ , kľúčovú úlohu pri tejto metóde zohráva príprava cieľových vzoriek. Najčastejšie používané metódy zahŕňajú stratu jódu v dôsledku zvýšenej teploty. Preto by sa ešte stále malo vyvinúť úsilie na nájdenie najvhodnejších metód prípravy jódomých vzoriek na merania AMS.

Kľúčové slová: stanovenie jódu, urýchľovačová hmotnostná spektrometria,  $^{129}\text{I}$ , separácia, prírodné prostredie

### Obsah

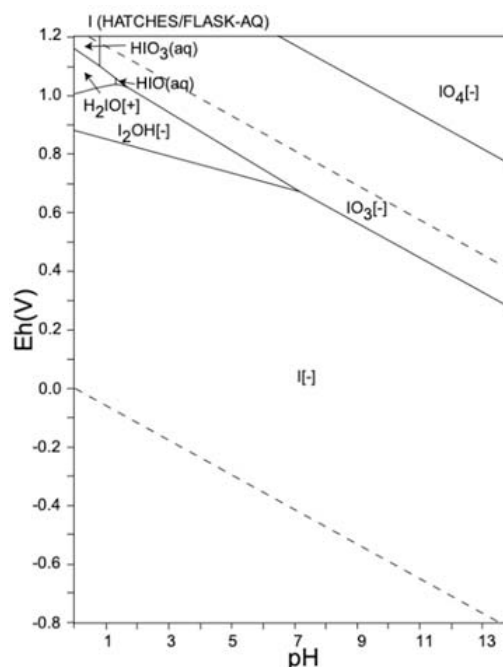
1. Úvod
2. Metódy stanovenia  $^{129}\text{I}$  a ich využitie
  - 2.1. Možnosti stanovenia  $^{129}\text{I}$
  - 2.2. Aplikácia stanovenia  $^{129}\text{I}$
3. Príprava vzoriek  $^{129}\text{I}$  pre meranie metódou urýchľovačovej hmotnostnej spektrometrie
4. Stanovenie  $^{129}\text{I}$  urýchľovačovým hmotnostným spektrometrom
5. Záver

### 1. Úvod

Jód existuje v životnom prostredí v zlúčeninách v rôznych oxidačných stavoch od  $-1$  do  $V$ . Doposiaľ nebola objavená prírodná zlúčenina, v ktorej by sa jód vyskytoval vo vyššom nábojovom stave než  $+5$  (cit.<sup>1</sup>). Jód v prírode tvorí anorganické (napr.  $\text{I}^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ) a organické (napr.  $\text{CH}_3\text{I}$ ) formy v kvapalnej i v plynnej fáze a všetky tieto prírodné formy jódu vykazujú rozličné chemické správanie<sup>2</sup>. Toto správanie závisí nielen od povahy samotných chemických foriem, ale aj od redoxných podmienok prostredia, ďalej od komplexačných, redoxných, precipitačných a mikrobiálnych reakcií. Chemické formy, v ktorých sa jód vyskytuje ukazuje závislosť oxidačného potenciálu ( $E_h$  od záporného dekadického logaritmu aktivity vodíkových kationov ( $\text{pH}$ ) na obr. 1 (cit.<sup>3</sup>). Kľúčovým environmentálnym faktorom ovplyvňujúcim osud a transport rádiojódu v životnom prostredí je organická hmota, ktorá pozostáva z rozkladajúceho sa rastlínstva a exsudátov mikrobov<sup>4</sup>. Z pôdy sa dostáva cez potravový reťazec až k človeku.

Jód je esenciálnym prvkom pri vývoji ľudského organizmu. Zaisťuje správnu funkciu štítnej žľazy, ktorá riadi produkciu tyroxínu a trijódtyroxínu, hormónov, ktoré ovplyvňujú predovšetkým vývoj pohybovej sústavy a mozgu v ranných fázach vývoja človeka.

Jód má iba jeden stabilný izotop  $^{127}\text{I}$  a dva rádioizotopy environmentálne relevantné pre životné prostredie,  $^{131}\text{I}$



Obr. 1. Eh-pH diagram chemických foriem jódu. Údaje získané z databázy HATCHES/FLASK-AQ

Tabuľka I  
Základné jadrové vlastnosti izotopov jódu s  $T_{1/2} > 10$  minút

Materský nuklid	$T_{1/2}$ <sup>a</sup>	Typ premeny <sup>b</sup>	Energia premeny [keV]	Materský nuklid
<sup>123</sup> I	13,22 h	EZ, $\beta^+$	1228	<sup>123</sup> Te
<sup>124</sup> I	4,18 d	EZ, $\beta^+$	3160	<sup>124</sup> Te
<sup>125</sup> I	59,40 d	EZ, $\beta^+$	186	<sup>125</sup> Te
<sup>126</sup> I	12,93 d	EZ, $\beta^+$	2154 (52,7 %)	<sup>126</sup> Te
		$\beta^-$	1236 (47,3 %)	<sup>126</sup> Xe
<sup>127</sup> I	stabilný			
<sup>128</sup> I	29,99 m	EZ, $\beta^+$	1256 (6,9 %)	<sup>128</sup> Xe
		$\beta^-$ ,	2123 (93,1 %)	<sup>128</sup> Te
<sup>129</sup> I	$1,57 \cdot 10^7$ r	$\beta^-$	189	<sup>129</sup> Xe
<sup>130</sup> I	12,36 h	$\beta^-$	2944	<sup>130</sup> Xe
<sup>131</sup> I	8,03 d	$\beta^-$	971	<sup>131</sup> Xe
<sup>132</sup> I	2,30 h	$\beta^-$	3575	<sup>132</sup> Xe
<sup>132</sup> I	1,39 h	IT	– (86 %)	<sup>132</sup> I
		$\beta^-$	3581 (14 %)	<sup>132</sup> Xe
<sup>133</sup> I	20,83 h	$\beta^-$	1786	<sup>133</sup> Xe
<sup>134</sup> I	52,50 m	$\beta^-$	4082	<sup>134</sup> Xe
<sup>135</sup> I	6,58 h	$\beta^-$	2634	<sup>135</sup> Xe

<sup>a</sup> d – deň, h – hodina, m – minúta, r – rok; <sup>b</sup> EZ – elektrónový záchyt, IT – vnútorný prechod

( $T_{1/2} = 8$  dní) a <sup>129</sup>I ( $T_{1/2} = 15,7$  mil. rokov)<sup>5</sup>. Základné jadrové vlastnosti izotopov jódu s dobou polpremeny ( $T_{1/2}$ ) väčšou než 10 minút sú uvedené v tabuľke I (cit.<sup>5</sup>). <sup>131</sup>I a <sup>129</sup>I vznikajú hlavne štiepením <sup>235</sup>U v jadrových reaktoroch, prirodzene spontánnym štiepením <sup>238</sup>U, opäť štiepením <sup>235</sup>U vplyvom prírodného neutrónového toku a v horných vrstvách atmosféry spalačnými reakciami kozmického žiarenia so Xe. Antropogénnym zdrojom týchto izotopov sú hlavne havárie jadrových zariadení, skúšky jadrových zbraní a taktiež prepracovanie ožiareného jadrového paliva. V priebehu týchto udalostí a procesov sú do prostredia uvoľňované prchavé formy jódu. V atmosfére sa distribuujú vo forme aerosólov a následne sa dostávajú na zemský povrch vo forme spádu. Inhaláciou alebo ingesciou môže potom nastať potenciálne ohrozenie ľudského zdravia. Z hľadiska radiačnej ochrany predstavuje významnú hrozbu bezprostredne po havárii jadrového zariadenia s únikom rádionuklidov izotop <sup>131</sup>I, ktorý sa koncentruje v štítnej žľaze. Jeho množstvo klesá pod úroveň detekcie v kontaminovanej oblasti približne po dvoch mesiacoch<sup>5</sup>. Po havárii je nutné monitorovať i dlho žijúci <sup>129</sup>I, ktorý pri akumulácii v organizme dlhodobo pôsobí na gonády a kostnú dreň. Pred využívaním jadrovej energie bol pomer <sup>129</sup>I/<sup>127</sup>I odhadom medzi  $10^{-12}$ – $10^{-15}$ . V súčasnosti je tento pomer vyšší, dosahuje hodnôt  $10^{-6}$ – $10^{-4}$ . Ako bolo vyššie naznačené, väčšie množstvo <sup>129</sup>I sa uvoľnilo do atmosféry skúškami jadrových zbraní, tým koncentrácia <sup>129</sup>I v životnom prostredí narástla, ďalej aj po haváriách v Černobyle a Fukushima<sup>4,6</sup>.

Emisie <sup>129</sup>I sú limitované a tento izotop je sledovaným rádionuklidom v produkovaných rádioaktívnych odpadoch. Spolu s rádionuklidmi, ktoré vytvárajú aniónové formy (<sup>36</sup>Cl, <sup>79</sup>Se, <sup>99</sup>Tc, <sup>125</sup>Sb a pod.) je nutné <sup>129</sup>I stanovovať a limitovať jeho aktivitu v úložiskách rádioaktívneho odpadu<sup>7–9</sup>. To súvisí hlavne s ochotou týchto rádionuklidov tvoriť aniónové, v životnom prostredí dobre mobilné formy.

## 2. Metódy stanovenia <sup>129</sup>I a ich využitie

### 2.1. Možnosti stanovenia <sup>129</sup>I

V minulosti sa jód chemicky stanovoval pomocou spektrofotometrie, hlavne metódou Sandell-Kolthoff<sup>9</sup>. Táto metóda je pomerne zdĺhavá, nešpecifická, náchylná na interferencie a navyac nedosahuje citlivosť modernejších metód. Stanovenie jódu je v súčasnosti v Českej republike normované zatiaľ iba pre potraviny podľa ČSN EN 15111. Tento predpis určuje jednotný postup stanovenia pomocou hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS)<sup>11</sup>.

<sup>129</sup>I je možné kvantitatívne stanoviť rôznymi metódami. Rádiochemická neutrónová aktivačná analýza (RNAA) a urýchľovačová hmotnostná spektrometria (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) umožňujú oveľa väčšiu citlivosť merania rádiojódu než ICP-MS, pričom



Tabuľka II

Detekčné limity rádiometrických a hmotnostne spektrometrických metód merania  $^{129}\text{I}$ 

Metóda	Matrica	Detekčný limit	
		Aktivita	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$
LSC	$\text{I}_2$ (l)	10 mBq	$10^{-6}$ – $10^{-5}$
RNAA	$\text{I}_2$ (l)	1 $\mu\text{Bq}$	$10^{-10}$
ICP-MS	priame meranie vzorky	40–100 $\mu\text{Bq cm}^{-3}$	$10^{-6}$ – $10^{-5}$
GC-MS	priame meranie vzorky	74 $\mu\text{Bq cm}^{-3}$	–
AMS	AgI (s)	1 nBq	$10^{-14}$
			$^{129}\text{I}/^{\text{total}}\text{I}$
$\gamma$ -Spektrometria	suchý prášok	–	$10^{-7}$ – $10^{-6}$

AMS má väčšiu citlivosť než RNAA. Nevýhodou RNAA je, že vyžaduje jadrový reaktor. Ďalšou možnosťou je spojenie plynovej chromatografie (GC) s hmotnostnou spektrometriou (MS)<sup>12</sup>. V tomto prípade sa citlivosť pohybuje v rozmedzí ICP-MS (cit.<sup>13</sup>).

Aj keď je  $^{129}\text{I}$   $\beta$  žiarič, jeho priama kvantifikácia je tiež možná pomocou  $\gamma$ -spektrometrie. Toto meranie však vyžaduje vysoko-čistý germániový detektor typu *n*, s relatívnou účinnosťou >50 %. Dôvodom je, že  $^{129}\text{I}$  emituje iba dve relatívne nízke energie fotónov vhodné pre detekciu. Jedna leží v oblasti röntgenového žiarenia (29,8 keV) a druhá v oblasti mäkkého  $\gamma$ -žiarenia (39,6 keV). Do stanovenia vstupujú korekčné faktory, ako je napr. korekcia na samoabsorpciu žiarenia v matrici vzorky, korekcia na zoslabenie žiarenia atď. Navyiac nie je možné účinne diskriminovať  $\gamma$ -žiarenie  $^{129}\text{I}$  od  $^{40}\text{K}$ , preto sa udáva izotopový pomer  $^{129}\text{I}/^{\text{total}}\text{I}$ , kde  $^{\text{total}}\text{I}$  predstavuje špecifickú aktivitu  $^{129}\text{I} + ^{40}\text{K}$ . V tab. II sú uvedené detekčné limity pre zmienené metódy stanovenia  $^{129}\text{I}$  (cit.<sup>14–16</sup>). Z vyššie uvedeného a z tab. II vyplýva, že v súčasnosti najcitlivejšou metódou stanovenia  $^{129}\text{I}$  je AMS.

## 2.2. Aplikácia stanovenia $^{129}\text{I}$

Okrem zmieneného monitorovania úložísk rádioaktívnych odpadov má  $^{129}\text{I}$  širokú škálu aplikácií v životnom prostredí. Môže sa uplatniť pri výskume distribúcií  $^{129}\text{I}$  okolo jadrových zariadení, pretože je jedným z kľúčových rádionuklidov v depozitári jadrového odpadu. Uplatnenie nachádza aj pri retrospektívnej štúdií dávok z jadrových havárií, odhadu expozície ľudí, environmentálnych štúdiách, sledovaní mora – ako vhodný oceánografický stopovač na štúdium transportu a výmeny vodnej masy<sup>17,18</sup>. Taktiež slúži ako stopovač pre  $^{131}\text{I}$  uvoľnený do prostredia, rovnako ako aj užitočný environmentálny indikátor na skúmanie geochemického cyklu stabilného jódu. Uplatnenie má tiež pri datovaní, napr. organických látok, ako je ropa alebo zemný plyn<sup>19</sup>. Dôležitú úlohu môže hrať v jadrovej forennej analýze<sup>20,21</sup>.

## 3. Príprava vzoriek $^{129}\text{I}$ pre meranie metódou urýchľovačovej hmotnostnej spektrometrie

Metódy stanovenia súvisia s povahou vzorky, a teda jej úpravou do formy vhodnej pre stanovenie.  $^{129}\text{I}$  sa stanovuje hlavne vo vzorkách životného prostredia, ako je napr. pôda, rastlinstvo, morská voda, mlieko, vzduch atď. Väčšina metód prípravy vzoriek jódu pre meranie na AMS je veľmi podobná metódam pre ICP-MS. Hlavným problémom pri príprave vzoriek najmä pre ultrastopovú analýzu je prchavosť jódu a jeho zlúčenín a z toho prameniaca nebezpečenstvo významnej straty analytu. Ďalším nebezpečenstvom je kontaminácia stanovovaným izotopom  $^{129}\text{I}$  z chemikálií, či (rádio)stopovačov, ktorá vedie k nesprávnym výsledkom a nutnosti presného stanovenia slepej vzorky.

V súčasnosti pre stanovenie  $^{129}\text{I}$  v pôdach sú najvyužívanejšími extrakčné metódy založené na použití hydroxidu tetrametylamónneho (TMAH). Jednoduchá extrakcia jódu je najúčinnnejšia pri 70 °C a 5 % (w/v) koncentrácií roztoku TMAH (cit.<sup>22–24</sup>), alebo pri 90 °C počas aspoň 4 h miešania v zatvorenej sklenenej alebo plastovej nádobe<sup>25</sup>. Najväčším problémom týchto procesov je zvýšená teplota. Jód ochotne vytvára organické formy, ktoré sú extrémne prchavé a zvýšenie teploty má tak za následok zníženie výťažku. Navyiac pri zvýšených teplotách má jód tendenciu sa zachytávať na plastových povrchoch. Extrakcia pri izbovej teplote je možná tiež. Yamada a spol. uskutočnili takúto extrakciu s TMAH, pričom sa dosiahol výťažok 96 % (cit.<sup>26</sup>).

Suziki a spol. vyvinuli extrakčnú metódu  $^{129}\text{I}$  založenú na aniónovej výmene. Podľa ich postupu sa vzorky pôd najskôr sušia v kremenných trubiciach pri 150 °C počas 10 minút. Potom sa trubica zahreje na 750 °C a prchavý jód je unášaný prúdom plynu ( $\text{O}_2 + \text{N}_2$ ). Jód sa zachytáva na uhlíkovom filtri, potom sa z neho eluuje 6 M NaOH. K eluátu sa pridá nosič a nechá sa pretekať cez aniónovú výmennú disk 3M Empore™. Jód sa zachytí na disku. Po premytí vodou je jód z disku eluovaný 1 M  $\text{HNO}_3$ . Touto procedúrou získali chemický výťažok >80 % (cit.<sup>28</sup>). Jód je v tomto prípade možné z uhlíkového filtru extrahovať priamo 5 % TMAH pri 90 °C počas asi 8 hodín<sup>25</sup>.

Alkalické spopolňovanie je tiež jednou z populárnych metód spracovania vzoriek pôd a rastlínstva pre meranie metódou AMS. Wang a spol. postupovali nasledovne. Vysušené rastliny sa pomelú a prenesú do niklového kelímka. K prášku sa pridá stopovač chemického výťažku  $^{125}\text{I}$ , potom 5 M NaOH. Suspenzia sa potom suší 30 minút pri 100 °C, vzostupom teploty na 350 °C začína jej karbonizácia. Proces skončí po 4 h pri teplote 600 °C. Jód sa po vychladnutí kelímka vylúhuje do pridanej vody pri zvýšenej teplote (70–80 °C). Výluh sa prefiltruje cez 0,45  $\mu\text{m}$  membránový filter. Do tohto okamihu je postup spoločný pre AMS a ICP-MS. Pre AMS sa ďalej postupuje mierne odlišne než pre ICP-MS. Do prefiltrovaného roztoku sa pridá 1 mg nosiča  $^{127}\text{I}$  a 1 M NaHSO<sub>3</sub>. Táto zmes sa potom opatrne okyslí s HNO<sub>3</sub> na pH 1–2. HNO<sub>3</sub> je potrebné pridávať po malých dávkach a postupne, pretože rýchly prídavok môže spôsobiť prudkú reakciu kyseliny s prítomnými uhličitami, siričitami, a tým náhly vývin plynov. Roztok sa preniesie do oddeľovacieho lievika, pridá sa 30 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>, potom 2 cm<sup>3</sup> 1 M NaNO<sub>2</sub> pre oxidáciu jodidov do formy I<sub>2</sub>. Ten sa extrahuje do CHCl<sub>3</sub>. Jód sa potom spätne extrahuje do 0,02 M NaHSO<sub>3</sub>. K vodnej fáze obsahujúcej jód sa pridá 1 M AgNO<sub>3</sub>. Zrazenina AgI sa separuje centrifugovaním, premyje sa vodou a vysuší. AgI sa zmieša s Nb práškom. To predstavuje konečný produkt, ktorý je zlisovaný do katódy (terča) a následne sa vloží do AMS. Ide o pomerne zdĺhavú a časovo náročnú procedúru. Týmto spôsobom sa podarilo autorom získať >90 % jódu<sup>28</sup>.

Vzorky jódu zo štítnych žliaz sa pripravujú taktiež spopolňovaním. Postup je veľmi podobný postupom popísaných vyššie. O niečo jednoduchšie sa pripravujú vzorky jódu pochádzajúce z kvapalných matric, ako je napr. morská voda, mlieko alebo moč. Alotaibi a spol. zaviedli relatívne rýchlu metódu extrakcie  $^{129}\text{I}$  z moču. 25 g moču a 5 g H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sa zmieša a zahrieva v autokláve. Po vychladnutí sa zmes znova mierne ohreje a pridá sa 20 mg Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za účelom odstránenia zvyškového H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kvapalina sa okyslí s HNO<sub>3</sub> na pH ~ 1, pridá sa nosič NaI so známym pomerom  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 1,4 \cdot 10^{-14}$ . Po premiešaní sa pomocou AgNO<sub>3</sub> vyzráža AgI. AgI sa premyje, vysuší, zmieša s nióbovým práškom a zlisuje do katódy<sup>29</sup>.

Veľmi často sa v procese spracovania vzoriek využíva mikrovlnný rozklad. Jerše a spol. skúmali obsah jódu v rastlinách. K vysušeným a pomletým vzorkám sa pridá TMAH a voda. Táto zmes podlieha mikrovlnnému rozkladu 20 minút pri 200 °C a tlaku 40 bar. Extrakty sa potom spracovávajú obdobným vyššie popísaným spôsobom. Autori sa dopracovali k výťažku >90 % (cit.<sup>30</sup>).

Zaujímavým príkladom je aj postup, ktorým Xing a spol. dokázali stanoviť dve rôzne špecie  $^{129}\text{I}$  (I<sup>-</sup> a IO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Po odstránení pevných nečistôt a prefiltrovaní morskej vody cez 0,45  $\mu\text{m}$  membránový filter sa objem rozdelí na dve časti. Jodidy sa stanovujú v objeme 0,6 dm<sup>3</sup> a jodičnany v objeme 1,2 dm<sup>3</sup>. Stanovenie teda prebieha oddelene. Pre jodičnany je postup nasledujúci. Do prefiltrovanej morskej vody sa pridá 0,5 kBq stopovača  $^{125}\text{IO}_3^-$ , 1 mg nosiča  $^{127}\text{I}$  a 0,5 cm<sup>3</sup> 2 M NaHSO<sub>3</sub>. Pomocou HNO<sub>3</sub>

sa upraví pH na hodnotu 1–2. Tým by sa mali všetky špecie jódu konvertovať na jodidy. Potom sa po kvapkách pridáva 30 mg Ag<sup>+</sup> za tvorby koprecipitátu AgI-AgCl-Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-AgBr. Ten sa oddelí od zvyšku roztoku centrifugovaním, premyje sa HNO<sub>3</sub>, vodou a NH<sub>3</sub>(aq) pre odstránenie Ag<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, väčšiny AgCl a AgBr. Týmto postupom sa získa materiál vhodný pre meranie na AMS, avšak výťažok je len o niečo väčší než 80 %. Postup pre meranie jodidov je identicky až na jeden rozdiel, miesto jodičnanového stopovača sa pridá do morskej vody 0,5 kBq  $^{125}\text{I}^-$  (cit.<sup>31</sup>).

#### 4. Stanovenie $^{129}\text{I}$ urýchľovačovým hmotnostným spektrometrom

Základom merania na AMS je príprava vhodných vzoriek, ktorá je popísaná v kapitole 3. Vzorky jódu sa pripravujú vo forme tuhého jodidu strieborného, ktorý sa následne mieša väčšinou s nióbovým práškom a lisuje do titánovej alebo medenej katódy. Takto pripravené vzorky sa vkladajú do prvej časti AMS systému, iónového zdroja.

Prírodná prechivosť jódu je relatívne vysoká. Preto je nutné zabezpečiť také podmienky odprašovania v céziomovom iónovom zdroji, aby sa vnútorný priestor iónového zdroja nekontaminoval samotnou vzorkou, a aby bolo zároveň možné zmerať čo najnižší pomer  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ . Vzorky obsahujúce napr.  $^{10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$  alebo aktinoidy sa analyzujú pri teplote cézia v rezervoári iónového zdroja  $\geq 140$  °C. Pri meraní  $^{129}\text{I}$  táto teplota nepresahuje hodnotu 100 °C. Osobitú pozornosť je potrebné venovať samotnému spôsobu prípravy vzoriek, pretože použitím nosiča  $^{127}\text{I}$  sa izotopový pomer často mení, čo je pre kvantifikáciu rádiojódu nežiaduce. Po vyrazení záporne nabitých iónov jódu céznymi kationmi zo vzorky sa tieto anióny extrahujú vo forme iónového zväzku a putujú nízkoenergetickou časťou až k urýchľovaču.

Za urýchľovačom sa získavajú rôzne nábojové stavy  $^{129}\text{I}$ . Výsledný náboj závisí od urýchľovacieho napätia. Vyššie nábojové stavy sa získavajú pri vyšších hodnotách terminálneho napätia. Napríklad pri 500 kV so stripovacím plynom Ar je možné získať ióny  $^{129}\text{I}^{3+}$  (s transmisiou 9 %) a  $^{129}\text{I}^{4+}$  (s transmisiou 4 %)<sup>32</sup>. Pri 300 kV, na ktorom pracuje AMS systém MILEA, sa získavajú ióny 2+, pričom sa dosahuje transmisia >50 %, čo je oveľa viac než pri vyššom napätí<sup>33,34</sup>. Tento veľký rozdiel súvisí s druhom stripovacieho plynu. He má v tomto prípade zreteľnú výhodu, pretože má vyššiu strednú energiu ionizácie plynu než Ar. Ďalším dôvodom je to, že v He dochádza aj za zvýšeného tlaku k nižším stratám iónov v dôsledku ich rozptylu mimo zväzok. To je dôsledok nižšej hmotnosti oproti napr. Ar. Nízkoenergetický AMS systém je výhodný aj preto, lebo pri nižších nábojových stavoch meraných iónov vzniká menej interferencií.

Interferencie sú dvojakého druhu, izobarické a molekulové. Izobarické interferencie sú atómové ióny, ktoré majú rovnakú atómovú hmotnosť ako  $^{129}\text{I}$ . Preto nie sú systémom rozpoznateľné a výsledky sa získavajú ako

Tabuľka III  
Príklady interferencií pri meraní  $^{129}\text{I}^{\text{n+}}$  metódou AMS

Náboj jódu (n)	Interferujúce ióny
+2	$^{127}\text{IH}_2^+$
+3	$^{43}\text{Ca}^+$ , $^{86}\text{Sr}^{2+}$ $^{128}\text{TeH}^-$
+4	$^{97}\text{Mo}^{3+}$ , $^{32}\text{S}^+$ $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}^+\text{H}^-$
+5	$^{77}\text{Se}^{3+}$ , $^{104}\text{Pd}^{4+}$ $^{77}\text{Se}^{3+}$ , $^{104}\text{Ru}^{4+}$
+6	$^{43}\text{Ca}^{2+}$ , $^{86}\text{Sr}^{4+}$ $^{65}\text{Cu}^{3+}$ , $^{107}\text{Ag}^{5+}$ (alebo $^{108}\text{Pd}^{5+}$ a $^{108}\text{Cd}^{5+}$ )
+7	$^{92}\text{Mo}^{5+}$ , $^{37}\text{Cl}^{2+}$ $^{92}\text{Zr}^{5+}$ , $^{37}\text{Cl}^{2+}$

pomer hmotnosti a náboja ( $m/z$ ) daných izotopov.  $^{129}\text{I}$  má jeden stabilný izobar,  $^{129}\text{Xe}$ .  $^{129}\text{Xe}$  sa môže vyskytnúť v meranej vzorke ako nečistota. Nevytvára však záporne nabitú  $^{129}\text{Xe}^-$ , pretože sú extrémne nestabilné. Z tohto pohľadu je teda meranie  $^{129}\text{I}$  na akomkoľvek systéme AMS veľmi jednoduché. Pri meraní  $^{129}\text{I}$  v nábojovom stave 2+ sa môže vyskytnúť molekulová interferencia  $^{127}\text{IH}_2^+$ . Tá však disociuje v stripovacom plyne. V nábojovom stave 3+ sa môže objaviť molekulová interferencia  $^{128}\text{TeH}^-$ . Avšak vďaka coulombickej repulzii sa nepovažuje za veľkú hrozbu pre priebeh merania. V tab. III sú uvedené izobarické a molekulové interferencie pochádzajúce z rôznych matric vzoriek<sup>23,35,36</sup>.

Požadovaný pomer  $m/z$  sa zo zväzku iónov jódu vyberá správnym nastavením magnetov. Cesta iónového zväzku potom končí v koncovom detektore. V prípade

systému MILEA to je ionizačná komora. Základným údajom merania na AMS sú hlavne izotopové pomery, v prípade jódu je to pomer rádiojódu  $^{129}\text{I}$  k stabilnému  $^{127}\text{I}$ . Hodnota, ktorú možno získať na akomkoľvek zariadení AMS je pre tento pomer  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} < 10^{-10}$ . AMS je teda relatívna metóda monitorovania, a to nielen antropogénneho jódu. Vzhľadom ku svojej vysokej citlivosti je schopná pokryť prirodzené, predjadrové úrovne  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I} = 10^{-15} - 10^{-13}$ , vo všeobecnosti vzorky, ktoré obsahujú stopové koncentrácie  $^{129}\text{I}$  (cit.<sup>37,38</sup>).

Koncentrácia  $^{129}\text{I}$  vo vzorke je stanovená pomocou jeho izotopového pomeru k  $^{127}\text{I}$  ( $R_{\text{AMS}}$ ). Keď sa ku vzorke pridáva nosič, množstvo  $^{127}\text{I}$  je vo veľkom nadbytku oproti  $^{129}\text{I}$ . Vtedy je pre  $R_{\text{AMS}}$  možné napísať nasledujúci vzťah:

$$R_{\text{AMS}} = \frac{^{129}I_s + ^{129}I_n}{^{127}I_s + ^{127}I_n} \approx \frac{^{129}I_s}{^{127}I_n} \quad (1)$$

kde  $^{129}I_s$  a  $^{129}I_n$  je množstvo  $^{129}\text{I}$  v štandarde a v nosiči,  $^{127}I_s$  a  $^{127}I_n$  sú množstvá  $^{127}\text{I}$  v štandarde a nosiči. Nakoľko je množstvo nosiča pridaného do vzorky vždy presne známe,  $^{129}I_s$  je možné stanoviť. Izotopový pomer jódu vo vzorke ( $R_0 = ^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ) sa potom vypočíta z  $R_{\text{AMS}}$ ,  $^{127}I_s$  a  $^{127}I_n$  nasledovne:

$$R_0 = \frac{R_{\text{AMS}} \cdot ^{127}I_n}{^{127}I_s} \quad (2)$$

kde  $^{127}I_s$  je stanovené pred meraním na AMS, napr. iónovou chromatografiou<sup>37</sup>.

Precíznosť meraní na AMS sa mení v závislosti od koncentrácie a/alebo typu vzorky. Relatívna odchýlka koncentrácie  $^{129}\text{I}$  je 5 % a pomeru  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  3–10 % pre pár fg na 1 g vzorky pôdy<sup>39</sup>. Pre vzorky vôd je to 5–12 %

Tabuľka IV  
Meranie  $^{129}\text{I}$  na AMS s tandemovými urýchľovačmi

Vzorka	Analyt	Terminálne napätie	Nábojový stav	Detekčný limit $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	Lit.
Morská voda	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	3,5 MV	+5	$2 \cdot 10^{-13}$	41
Štandard	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	1 MV	+3	$\sim 10^{-14}$ a	42
Štandard	$^{129}\text{I}$	0,5 MV	+3	0,2 fg v 1 mg $^{127}\text{I}$	19
Lišajník	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	1 MV	+3	$3 \cdot 10^{-13}$	38
Štandard	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	5 MV	+5	–	43
Štandard	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	300 kV	+2	$\sim 10^{-14}$ a	33
Plyn	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	3 MV	+2	$\sim 10^{-10}$ a	37
Plyn	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	3 MV	+4	$6 \cdot 10^{-15}$ a	44
Aerosól	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	3 MV	+4	$9,65 \cdot 10^{-13}$ a	45
Voda z JE	$^{129}\text{I}$	1 MV	+3	$3 \cdot 10^{-13}$ a	46
Iónomenič z JE	$^{129}\text{I}$	5 MV	+5	$2,2 \cdot 10^{-14}$ a	47
Sediment	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	5 MV	+5	$6 \cdot 10^{-13}$ a	48
Štítna žľaza	$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$	3 MV	+4	$9,65 \cdot 10^{-13}$ a	49

<sup>a</sup> Slepá vzorka alebo úroveň pozadia

( $^{129}\text{I}$ ) a 8–19 % ( $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ )<sup>40</sup>. V tab. IV sú zoradené hodnoty pomerov  $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$  dosiahnuté rôznymi typmi AMS.

Veľmi kritickým bodom pri meraní na zariadení AMS je správne stanovenie koncentrácií a pomerov. Na to je nutné poznať prirodzené pozadie pre daný meraný nuklid a mať k dispozícii štandard daného nuklidu, ktorého koncentrácia a pomer je známy a precízny. V minulosti bol objavený jeden prírodný materiál s veľmi nízkym obsahom  $^{129}\text{I}$ , ktorý je uznávanou slepou vzorkou pre meranie jódu na AMS. Čerpá sa z hlbokých soľných vrtov na severe Oklahomy v USA a bežne sa označuje ako „Woodward blank“ podľa mesta, kde sa získava<sup>50,51</sup>. Tento materiál sa používa ako slepá vzorka alebo sa využíva ako štandardný prídavok. V súčasnosti však výskum naznačuje, že takejto slepej vzorky je málo vyhovovať aj bežne dostupný NaI v niektorých produkčných šaržiach. Štandardný roztok jódu  $^{129}\text{I}$  je relatívne dostupným materiálom v porovnaní so slepou vzorkou. Príkladom môže byť štandard NIST-SRM-4949C od Národného inštitútu pre štandardy a technológie v USA. Príprava „domáceho“ štandardu je taktiež možná.

## 5. Záver

Rádioizotop  $^{129}\text{I}$  vstupuje do globálnych cyklov jódu od atmosféry cez biosféru a hydrosféru, až do geosféry. Jeho prirodzená produkcia bola rádovo prekročená ľudskou jadrovou činnosťou a  $^{129}\text{I}$  sa tak stal ďalším rádioaktívnym stopovačom prírodných procesov podobne ako  $^{14}\text{C}$  v bombovom piku alebo  $^{236}\text{U}$  a  $^{99}\text{Tc}$ . Jeho chemické správanie dovoľuje postihnúť omnoho širšie spektrum prírodných i antropogénnych cyklov než umožňujú posledné dva uvedené rádioizotopy a je možné ho detegovať na úrovniach izotopových pomerov až  $10^{-15}$  v submiligramových terčových vzorkách. Relatívna jednoduchosť merania  $^{129}\text{I}$  urýchľovačovou hmotnostnou spektrometriou je – mimo nutnosti prístupu k AMS – vykúpená obťažnosťou a komplikáciami pri príprave vzoriek, možnými stratami a nutnosťou zjednocovania chemických foriem jódu. Pre vhodne pripravené vzorky však AMS poskytuje bezkonkurenčnú citlivosť, a preto je nevyhnutné ďalej vyvíjať a zdokonaľovať postupy, ktorými by bolo možné stanoviť  $^{129}\text{I}$  v širšom spektre vzoriek na žiadúcich ultrastopových úrovniach.

### Zoznam skratiek

AMS	Accelerator Mass Spectrometry, urýchľovačová hmotnostná spektrometria
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
LSC	Liquid Scintillation Counting, kvapalný scintilačný počítač
MILEA	Multi-Isotope Low-Energy Accelerator Mass Spectrometry, multi izotopová nízkoenergetická urýchľovačová spektrometria
RNAA	rádiochemická neutrónová aktivačná analýza

TMAH tetramethylammonium hydroxide, hydroxid tetrametylamónny

*Vypracované s finančnou podporou Ministerstva školstva, mládeže a telovýchovy České republiky, v projekte 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).*

### LITERATÚRA

- <https://www.mindat.org/>, stiahnuté 23. 2. 2022.
- Hu Q., Zhao P., Moran J.: J. Contam. Hydrol. 78, 185 (2005).
- Takeo N.: *Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419, 2005.
- Santschi P. H., Xu C., Zhang S., Schwehr K. A., Grandbois R., Kaplan D. I., Yeager C. M.: Appl. Geochem. 85, 121 (2017).
- NuDat 3.0. National Nuclear Data Center at Brookhaven National Laboratory. Dostupné on-line: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>, stiahnuté 23. 2. 2022.
- Cardis E., Howe G., Ron E., Bebesko V.: J. Radiat. Prot. 26, 127 (2006).
- Enright H. A., Malfatti M. A., Zimmermann M., Ognibene T., Henderson P., Turteltaub K. W.: Chem. Res. Toxicol. 29, 1976 (2016).
- Kutchera W.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268, 693 (2010).
- Tuniz C., Bird J. R., Fink D., Herzog G. F.: *Accelerator Mass Spectrometry: Ultrasensitive Analysis for Global Science*. CRC Press, Boca Raton 1998.
- Machado A., Lima L., Mesquita R. B. R., Bordalo A. A.: Clin. Chem. Lab. Med. 55, e206 (2017).
- ČSN EN 5111 (560633) *Potraviný – Stanovení stopových prvků – Stanovení jódu metodou ICP-MS* (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).
- Zhang S., Schwehr K. A., Ho Y.-F., Xu C., Roberts K. A., Kaplan D. I., Brinkmeyer R., Yeager C. M., Santschi P. H.: Environ. Sci. Technol. 44, 9042-8 (2010).
- Hou X., Roos P.: Anal. Chim. Acta. 608, 105 (2008).
- Barker E., Masson M., Bouisset P., Cariou N., Germain P., Siclet F.: Radioprotection, Suppl. 1. 40, S581 (2008).
- Hou X., Hansen V., Aldahan A., Possnert G., Lind O. C., Lujanienė G.: Anal. Chim. Acta 632, 181 (2009).
- Xiaolin H., Yingkun H.: J. Anal. Sci. Technol. 3, 135 (2012).
- Jie G., Ming H., Qingzhang Z., Pan H., Yijun P., Yiwen B., Qubo Y., Kangning L., Shengyong S., Yueming H., Shaoyong W.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 465, 31 (2020).
- Jull A., Burr G.: Earth Planet. Sci. Lett. 243, 305 (2006).
- Alfimov V., Synal H.-A.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268, 769 (2010).



20. Fittoussi C., Raisbeck G. M., Hubert P.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 268, 1265 (2010).
21. Steinhauser G.: Environ. Sci. Pollut. Res. 26, 16901 (2019).
22. Duborská E., Bujdoš M., Urík M., Matúš P.: CATENA 195, 104749 (2021).
23. Kim J., Kim J.-Y., Bae S.-E., Song K., Park J.-H.: Microchem. J. 169, 106476 (2021).
24. He Y., Buch A., Szopa C., Williams A. J., Millan M., Guzman M., Freissinet C., Malespin C., Galvin D. P., Eigenbrode J. L., Coscia D., Teinturier S., Iu P., Cabane M., Mahaffy P. R.: TrAC, Trends Anal. Chem. 127, 115896 (2020).
25. Adamic M. L., Baeck D. L., Eisenmenger J. G., Fox R. V., Hahn P. A., Jenson D. D., Lister T. E., Olson J. E., Watrous M. G.: *Transition of Iodine Analysis to Accelerator Mass Spectrometry. IN13-AMS255-3TE*. INL, U.S. Department of Energy Office of DNN R&D Under DOE Idaho Operations Office, Idaho, 2015.
26. Yamada H., Kiriya T., Onagawa Y., Hiamori I., Miyazaki C., Yonebayashi K.: Soil. Sci. Plant. Nutr. 45, 563 (1999).
27. Suzuki T., Shigeru B., Kitamura T., Kabuto S., Isogai K., Amano H.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 259, 370 (2007).
28. Wang Y., Hou X., Fan Y., Zhang L., Liu Q.: J. Radioanal. Nucl. Chem. 326, 1456 (2020).
29. Alotaibi F. A., Cornett R. J., Herod M. N.: J. Environ. Radioact. 228, 106528 (2021).
30. Jerše A., Jačimović R., Kacjan Maršić N., Germ M., Šircelj H., Stibilj V.: Microchem. J. 137, 355 (2018).
31. Xing S., Hou X., Ala A., Göran P.: Anal. Chem. 85, 3715 (2013).
32. Vockenhuber C., Casacuberta N., Christl M., Synal H.-A.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 361, 445 (2015).
33. Maxeiner S., Synal H.-A., Christl M., Suter M., Müller A., Vockenhuber C.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 439, 84 (2019).
34. 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).
35. Xu S., Freeman P. H. T. F.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 438, 96 (2019).
36. Liu Q., Hou X., Zhou W., Fu Y.: J. Am. Soc. Spectrom. 26, 725 (2015).
37. López-Gutiérrez J. M., García-León M., Schanbel C., Schmidt A., Michel R., Synal H.-A., Suter M.: Appl. Radiat. Isot. 51, 315 (1999).
38. Gómez-Guzmán J. M., López-Gutiérrez J. M., Pinto-Gómez A. R., Holm E.: Appl. Radiat. Isot. 70, 263 (2012).
39. Enachescu M., Stan-Sion C., Petre A. R., Dorobantu I., Neagu-Harangus L.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 437, 75 (2018).
40. Jie G., Ming H., Qingzhang Z., Pan H., Yijun P., Yiwen B., Qubo Y., Kangning L., Shengyong S., Yueming H., Shaoyong W.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 465, 31 (2020).
41. Buraglio N., Aldahan A., Possnert G.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 161, 240 (2000).
42. Zhao X. L., Litherland A. E., Kieser W. E., Soto C.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 27, 398 (2008).
43. Sasa K., Takahashi K., Matsunaka T., Hosoya S., Mtsumura M., Shen H., Honda M., Takano K., Ochiai Y., Sakaguchi A., Sueki K., Stodola M., Sundquist M.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 437, 98 (2011).
44. Francisco B. B. A., Bergl R., Zhao X. L., Cornett R. J., Kieser W. E.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 466, 47 (2020).
45. Jabbar T., Steier P., Wallner G., Kandler N., Katzlberger C.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 269, 3183 (2011).
46. López-Gutiérrez J. M., Gómez-Guzmán J. M., Chamizo E., Peruchena J. I., García-León M.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 294, 647 (2013).
47. Nottoli E., Biennu P., Labet A., Bourlès D., Arnold M., Bertaux M.: Appl. Radiat. Isot. 68, 90 (2014).
48. Englund E., Aldahan A., Possnert G., Alfimov V.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 259, 365 (2007).
49. Negri A. E., Fernández Niello J. O., Wallner A., Arzi A., Steier P.: Sci. Total Environ. 430, 231 (2012).
50. <https://www.deepwaterchemicals.com/products/>, stiahnuté 2. 8. 2022.
51. Povinec P. P., Masarik J., Ješkovský M., Kaizer J., Šivo A., Breier R., Pánik J., Staníček J., Richtáriková M., Zahoran M., Zeman J.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 361, 87 (2015).

**M. Daňo<sup>a</sup>, M. Němec<sup>a</sup>, M. Mindová<sup>a</sup>, J. John<sup>a</sup>, E. Viglašová<sup>b</sup>, and B. Cziferi<sup>b</sup>** (<sup>a</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic; <sup>b</sup> Department of Nuclear Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Slovakia): **Methods and Application of <sup>129</sup>I Determination by Accelerator Mass Spectrometry**

The main goal of this paper is to provide a brief overview of the use and determination of <sup>129</sup>I by means of the accelerator mass spectrometry. Although AMS is currently the most sensitive method for the determination of <sup>129</sup>I, the preparation of target samples plays a key role in this method. The most commonly used methods are those in which iodine is lost due to elevated temperatures. Therefore, there is still room for effort to find the most suitable methods of preparation of iodine samples for measurement by the AMS method.

Keywords: iodine determination, accelerator mass spectrometry, <sup>129</sup>I, separation, natural environment

*Acknowledgements*

*This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union (European Structural and Investment Funds – Operational Program Research, Development and Education) in the frames of the project "RAMSES – Ultra-trace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry" (Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728).*

## STANOVENÍ $^{236}\text{U}$ URYCHLOVAČOVOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ A JEHO VYUŽITÍ

TOMÁŠ PRÁŠEK, MOJMÍR NĚMEC a KATEŘINA FENCLOVÁ

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze, Břehová 7, 115 19 Praha 1, Česká republika  
tomas.prasek@jfifi.cvut.cz

Došlo 27.10.22, přijato 24.11.22.

Vzhledem ke svým specifickým vlastnostem, zejména téměř výhradně antropogennímu původu a značně konzervativnímu chemickému chování v životním prostředí, je izotop uranu  $^{236}\text{U}$  mimořádně vhodným stopovačem jak lidské jaderné činnosti, tak i přírodních procesů. Jakožto analytický nástroj nalézá uplatnění zejména v oblastech jaderné bezpečnosti s přesahem do forenzních analýz a oceánografie, kde je využíván především k mapování hlubokomořského proudění. Tento článek poskytuje stručný souhrn vlastností  $^{236}\text{U}$ , jeho analytických aplikací a problematiky stanovení prostřednictvím urychlovačové hmotnostní spektrometrie, včetně postupu přípravy vzorků a vlivu výsledné chemické matrice na vlastní instrumentální stanovení.

Klíčová slova: urychlovačová hmotnostní spektrometrie, accelerator mass spectrometry, AMS,  $^{236}\text{U}$ , jaderná bezpečnost, oceánografie, terčové materiály

### Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti  $^{236}\text{U}$
3. Příprava vzorků pro AMS analýzu
4. Terčové matrice pro AMS stanovení  $^{236}\text{U}$

### 1. Úvod

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je technikou dominantně využívanou ke stanovení  $^{14}\text{C}$  pro účely radiouhlíkového datování. Obecný popis a základní principy metody jsou blíže popsány v úvodním článku tohoto čísla<sup>29</sup>. Významnou roli však hraje rovněž na poli jaderné bezpečnosti, záruk o nešíření jaderných zbraní a s nimi spojených forenzních analýz. K těmto účelům jsou perspektivní zejména stanovení specifických izotopů U, Pu, Am, případně dalších aktinoidů, jejichž izotopové poměry jsou charakteristické pro daný typ zdroje radioaktivní kontaminace a slouží jako tzv. izotopové otisky (isotopic fingerprints). Kromě sledování šíření radioaktivní kontaminace v daném prostředí na základě gradientu izotopových poměrů v důsledku migrace a izotopového zředování konkrétního nuklidu také umožňují poměrně přesně charakterizovat její zdroj. Analýzou zjištěného souboru izotopických poměrů lze rozlišit nejen radionuklidy z přírodních a antropogenních zdrojů, ale i jednotlivé antropogenní zdroje mezi sebou, především pak radioaktivní spad

v důsledku atmosférických testů jaderných zbraní a civilní zdroje z oblasti jaderné energetiky, včetně jejich typového určení.

K analytickým účelům je mezi aktinoidy nejčastěji využíván izotop uranu  $^{236}\text{U}$ , jenž se v posledních letech stal vysoce užitečným izotopovým stopovačem<sup>1–5</sup> nejen pro lidskou jadernou činnost, ale rovněž pro studium některých přírodních procesů, zejména v oblasti oceánografie. Uplatnění v tomto směru nalézá především při mapování mořských proudů a mísení vodních mas jako náhradní nebo komplementární indikátor ke standardně využívaným stopovačům  $^{137}\text{Cs}$  či  $^{129}\text{I}$  (cit.<sup>6–8</sup>). Výhoda jeho využití spočívá v chemicky značně konzervativním chování uranu jakožto prvku v prostředí mořské vody, kde se vyskytuje převážně v mobilní formě uranylového iontu  $(\text{UO}_2)^{2+}$  (cit.<sup>3</sup>) a jeho rozpustných komplexů s uhličitany a fosforečnany<sup>9,10</sup>. Poměrně unikátní vlastností je rovněž zabudování uranu substitucí za vápník na úrovni 2–4 ppm do aragonitového skeletu korálů, jejichž každoroční přírůstky tak hrají roli spolehlivého geologického archivu koncentrace  $^{236}\text{U}$  v dané oblasti, podobně jako letokruhy stromů v případě  $^{14}\text{C}$  (cit.<sup>9</sup>). Charakteristickým aspektem jsou rovněž cesty, jimiž se  $^{236}\text{U}$  dostává do životního prostředí. Kromě dominantního globálního spadu v druhé polovině 20. století se v dnešní době jedná zejména o provozní emise ze závodů pro přepracování vyhořelého paliva, v rámci Evropy především o provozy v britském Sellafieldu či francouzském La Hague. Potenciální využití zahrnuje rovněž stanovení integrálních neutronových toků v dlouhodobých časových horizontech do  $10^8$  let v horninách pro

geofyzikální aplikace, například studium problematiky přírodních štěpných reaktorů<sup>11</sup>.

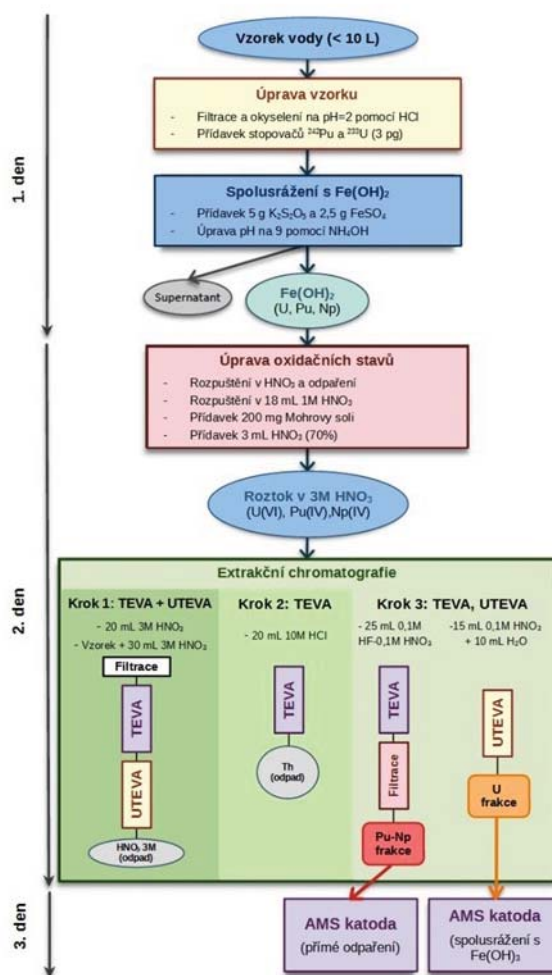
## 2. Vlastnosti <sup>236</sup>U

Z hlediska jaderné fyzikálních vlastností se jedná o zářič alfa bez významného doprovodného gama záření, s poměrně dlouhým poločasem přeměny  $2,342 \cdot 10^7$  let. Pravděpodobnost spontánního štěpení dosahuje pouhých  $9,4 \cdot 10^{-8}$  % (cit.<sup>12</sup>). Důvody, proč je tento radionuklid mimořádně vhodným analytickým nástrojem, se pak přímo odvíjí od způsobu jeho vzniku, kde dominantním reakčním kanálem je záchyt neutronu  $^{235}\text{U}(n, \gamma)^{236}\text{U}$  s účinným průřezem pohybujícím se pro tepelné neutrony s energií 0,025 eV kolem 98,7 barn ( $10^{-28}$  m<sup>2</sup>), tedy na hodnotách přibližně šestkrát nižších, než odpovídá štěpné reakci  $^{235}\text{U}(n, f)$ , 585 barn (cit.<sup>12</sup>). Podstatná je rovněž reakce  $^{238}\text{U}(n, f)^{236}\text{U}$  s rychlými neutrony, jejíž účinný průřez činí 0,6–0,9 barn v rozmezí energií 15–20 MeV (cit.<sup>13</sup>). V menší míře přispívá k produkci <sup>236</sup>U rovněž alfa rozpad mateřského jádra <sup>240</sup>Pu.

Z uvedených reakcí je patrné, že se vznik <sup>236</sup>U odvíjí převážně od dvou faktorů, jimiž jsou celkové množství, resp. koncentrace terčových izotopů uranu, včetně vzájemného poměru izotopů <sup>235</sup>U a <sup>238</sup>U, a hodnota neutronového toku v daném místě společně s jeho energetickým profilem. Jedná se téměř výhradně o antropogenní radionuklid, vznikající zejména při provozu jaderných štěpných reaktorů či testech jaderných zbraní. Pro ilustraci, v ozářeném jaderném palivu lehkovodních tlakových reaktorů (PWR) s 3% obohacením <sup>235</sup>U činí zastoupení <sup>236</sup>U po tříletém cyklu téměř 0,4 % (cit.<sup>14</sup>). Produkce přírodního <sup>236</sup>U je v celkovém měřítku zanedbatelná a většinou se omezuje na ložiska uranových rud, přičemž zdrojem neutronů jsou v těchto případech reakce ( $\alpha, n$ ) na lehkých jádrech Be, Na, Mg společně se spontánním štěpením <sup>238</sup>U a indukovaným štěpením <sup>235</sup>U a ve svrchních vrstvách rovněž reakce s kosmickým zářením. Odhad globálního množství přírodního <sup>236</sup>U z roku 2008 činil přibližně 34 kg, naproti tomu množství <sup>236</sup>U z umělé produkce přesahovalo  $10^6$  kg (cit.<sup>15</sup>). I nepatrné emise z antropogenních zdrojů do životního prostředí tak vedou k velmi významným změnám izotopového poměru <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U. Vzhledem k výše uvedeným vlastnostem je k analytickým účelům až na výjimky využíván právě antropogenní <sup>236</sup>U, a to buď individuálně, nebo v rámci multiizotopových analýz spočívajících ve stanovení dvou a více izotopových stopovačů v témže vzorku, přičemž k analytickým účelům jsou využívány jak individuální hodnoty koncentrace jednotlivých nuklidů, tak i jejich vzájemný poměr. Cílem těchto měření je zpravidla bližší identifikace zdroje emise, případně též stanovení koncentračních gradientů za účelem mapování jejího transportu, či v případě pevných vzorků eroze a transportu sedimentů. Dosavadní měření zahrnovala využití společně s <sup>129</sup>I (cit.<sup>16</sup>), <sup>233</sup>U (cit.<sup>1</sup>), <sup>237</sup>Np (cit.<sup>17</sup>), <sup>239,240,241</sup>Pu (cit.<sup>5,18,19</sup>), a to převážně ve vzorcích mořských vod.

## 3. Příprava vzorků pro AMS analýzu

Přes značnou citlivost metody AMS je pro většinu analýz přírodních vzorků, obzvláště blíží-li se koncentrace analytu hodnotám přírodního pozadí, třeba odebrat značné množství výchozího materiálu, z něž je nutné analyt účinně separovat a zároveň jej zakonzentrovat. To platí obecně pro všechny typy vzorků, kritický je však tento požadavek především pro vzorky mořské vody, v nichž se vlivem značného zředění kombinuje zpravidla velmi nízká celková koncentrace uranu s nízkými hodnotami poměru <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U, jež se typicky pohybují v řádech  $10^{-9}$  až  $10^{-14}$ . Pro každé stanovení při využití současných standardních metod přípravy vzorků je nutné odebrat objem vody pohybující se zpravidla v rozmezí 10–40 litrů. Komplikace spojené s manipulací a zpracováním objemných vzorků



Obr. 1. Schéma postupu separace pro paralelní stanovení <sup>236</sup>U, <sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu a <sup>240</sup>Pu v mořské vodě prostřednictvím AMS, společně s přibližnou časovou osou, převzato a upraveno z cit.<sup>4</sup>



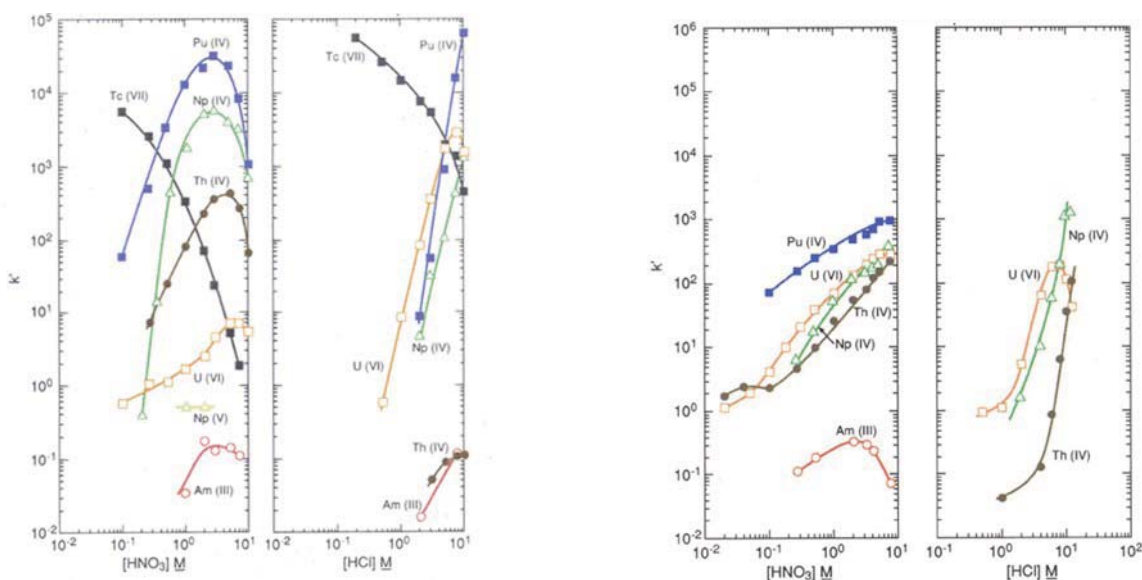
jsou důvodem k vývoji účinnějších postupů měření a přípravy vzorků, jež by umožnily tato množství redukovat. S dostupnou účinností měření pak souvisí rovněž dosažitelné hodnoty meze detekce, jež hrají významnou roli při analýze materiálů významně neovlivněných antropogenními emisemi, v nichž se hodnota izotopového poměru  $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$  může pohybovat až v řádech  $10^{-13}$  a nižších.

Pro účely stanovení  $^{236}\text{U}$  prostřednictvím AMS, vzhledem k principům, jichž tato analytická technika využívá a analogicky k ostatním stanovovaným stopovým nuklidům, je nutné jej převést z výchozího odebraného materiálu do podoby pevného vzorku o hmotnosti standardně několika miligramů, jež je lisován do terčové katody. Nepříliš častými výjimkami jsou v tomto směru přímá měření odebraných materiálů v případech relativně vysokých koncentrací analytu, kombinovaných s dostatečně efektivním převedením do formy analyzovaných iontů. Tímto způsobem lze měřit kupříkladu vzorky bohatých uranových rud na bázi smolince. Metody separace a zkoncentrování uranu jsou často poměrně komplexní a mohou se podstatně lišit jak v závislosti na druhu vzorku, tak i aplikaci, pro niž je stanovení prováděno. Ilustrační schéma separačního postupu pro paralelní stanovení  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{240}\text{Pu}$  v mořské vodě je uvedeno na obr. 1. Většina metod v různých obměnách zahrnuje některé procento účel ověřené postupy, mezi něž se řadí zejména spolusrážení s neizotopickými nosiči a iontová nebo extrakční chromatografie. Ve všech případech je třeba brát ohled jak na požadované složení výsledné matrice, tak i na míru různých druhů kontaminace, jež do systému vnáší postup přípravy. Pro stanovení účinnosti použitých chemických separačních procesů se často využívají izotopové stopovače, v případě stanovení  $^{236}\text{U}$  zejména izotop  $^{233}\text{U}$  (cit.<sup>23</sup>).

Výchozí kroky, obecně zahrnující mechanické úpravy

a případné převedení do roztoku, se liší zejména v závislosti na skupenství odebraného vzorku. V případě stanovení  $^{236}\text{U}$  v pevných látkách pak zahrnují oddělení analyzované části vzorku, např. sedimentu, od dalších materiálů (biota aj.). Následuje úprava zrnitosti a většinou kyselého loužení uranu do roztoku. Častěji analyzované vodné vzorky ze své podstaty obdobný proces nevyžadují. Prvotní operace se tak omezují na filtraci mechanických nečistot, již zpravidla předchází okyselení za účelem desorpce analytu z povrchů nádob a suspendovaných pevných částic a jeho převedení na rozpustné formy. Další kroky spočívají v zakoncentrování obsaženého uranu do menšího objemu, vzájemnou separaci od dalších stanovovaných či interferujících prvků a přípravu vlastního terčového materiálu. Pro vzorky o velmi velkém objemu (20 a více litrů) je zpravidla nutné před dalšími separačními kroky částečně odpaření.

Jednou z nejvíce využívaných metod zkoncentrování uranu z velkých objemů je jeho spolusrážení s hydroxidy železa. Tato technika spočívá v přidání rozpustné formy železa, nejčastěji chloridu železitého ( $\text{FeCl}_3$ ) jako kyselého roztoku železitých iontů do předem upraveného vzorku v návaznosti na výše zmíněné kroky. Vodným roztokem amoniaku je následně upraveno pH z kyselé oblasti na hodnotu 8–10, při níž vzniká sraženina hydroxidu železitého, případně v redukčním prostředí hydroxidu železnatého. K efektivní separaci uranu z roztoku, s výtěžkem mezi 80–100 %, postačuje množství železa v řádu několika jednotek až desítek miligramů na litr roztoku. Po kontaktu s roztokem po dobu přibližně 3 hodin za současného míchání je vzniklá sraženina oddělena a následně rozpuštěna, nejčastěji v kyselině chlorovodíkové, pro další zpracování.<sup>4</sup> Analogický postup lze použít rovněž přímo k přípravě terčových matic. Kromě železa je možné ke zkoncentro-



Obr. 2. Závislost sorpce vybraných aktinoidů na koncentraci kyseliny dusičné a chlorovodíkové pro extrakčně chromatografické materiály TEVA® (vlevo) a UTEVA® (vpravo), rozpětí teplot 23–25 °C, převzato a upraveno z cit.<sup>21,22</sup>

vání uranu z vodných roztoků využít též spolusrážení s oxidem titaničitým, vznikajícím hydrolyzou přidaných organo-titaničitých sloučenin, např. tetra-*n*-butylorthotitanátu<sup>20</sup>.

V rámci chromatografických technik jsou při separaci uranu z roztoků, kromě standardní iontové výměnné chromatografie založené na sorpci iontů  $(\text{UO}_2)^{2+}$  na měničích kationtů nebo např. chloridových komplexů  $[(\text{UO}_2)\text{Cl}_x]^{(x-2)-}$  na měničích aniontů, nejčastěji využívány sorbenty založené na vysoce selektivních extrakčních činidlech. Vzájemné rozdělení uranu a dalších aktinoidů za účelem individuálního nebo skupinového stanovení lze provést např. na materiálu TRU<sup>®</sup>-resin, obsahujícím oktylfenyl-*N,N*-di-isobutyl karbamoylfosfinoxid (CMPO) rozpuštěný v tri-*n*-butylfosfátu (TBP). V případě stanovení <sup>236</sup>U jsou však nejčastěji k separaci uranu využívány sorbenty TEVA<sup>®</sup> (trialkylmethylammonium) a UTEVA<sup>®</sup> (diamylamylfosfonát – DAAP nebo dipentyl-pentylfosfonát – DPPP) v sériovém uspořádání. První zmíněný sorbent pak slouží především k sorpci plutonia, neptunia a thoria, druhý k separaci uranu. Principem dělení je v obou případech rozdílná extrakce chloridových či dusičnanových komplexů. Závislosti faktoru *k'*, jež je funkcí počtu volných objemů kolony nutných k vymytí jednotlivých prvků, jsou pro sorbenty TEVA<sup>®</sup> a UTEVA<sup>®</sup> na koncentraci kyseliny chlorovodíkové a dusičné jsou znázorněny na obr. 2.

Na separaci uranu z přírodních vodných vzorků jak spolusrážení, tak i chromatografickými metodami, může mít značný vliv řada faktorů souvisejících s jeho obsazenými chemickými formami. V tomto ohledu se významně projevuje např. přítomnost uhličitánů, tvořících s uranem vysoce rozpustné aniontové komplexy typu  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_x^{2(x-1)-}$ . Tyto formy, vznikající rozpouštěním atmosférického  $\text{CO}_2$ , mohou významně negativně ovlivňovat celkový výtěžek separačního procesu i o více než 50 % (cit.<sup>24</sup>). Při zpracování roztoků je tak kromě výjimečných případů metod založených právě na rozpustnosti uhličitánů nutné významně omezit přítomnost jak uhličitánových iontů, tak i rozpuštěného oxidu uhličitého, jež po úpravě pH do zásadité oblasti za účelem spolusrážení může způsobit opětovnou tvorbu uhličitánů uranulu. Toho lze dosáhnout dostatečným okyselením roztoku na hodnotu pH ~ 1, případně kombinací méně výrazného okyselení s probubláváním roztoku inertním plynem, např. dusíkem nebo ohřevem roztoku do blízkosti bodu varu.

#### 4. Terčové matrice pro AMS stanovení <sup>236</sup>U

Jedním z nejdůležitějších aspektů ovlivňujících průběh a efektivitu stanovení <sup>236</sup>U metodou AMS, jakožto i dosažitelné hodnoty meze detekce, je chemická matrice, z níž je uran v iontovém zdroji při měření odprašován, vzhledem ke způsobu ionizace označovaná jako terčová. Obecně vhodná matrice umožňuje účinně převést atomy prvku, jehož izotop stanovujeme, do formy negativně nabitých iontů, a současně dostatečně omezit vznik isobarických interferencí, které v případě nedostatečné fyzikální

separace podél trasy mohou významně ovlivňovat hodnoty signálu jednotlivých detektorů, a tedy zkreslovat výsledek měření. Složení matrice může mít podstatný vliv rovněž na podíl „přeslechů“ iontů s nízkým relativním rozdílem hmotnosti od stanovovaného iontu, jejichž část může vlivem energetické distribuce procházet jednotlivými separačními kroky až do detektoru, zejména v případech systémů disponujících pouze jedním magnetem ve vysokoenergetické části trasy. Významnými zdroji interferencí pro stanovení <sup>236</sup>U s využitím v současnosti zavedených oxidických matric jsou pro nízkoenergetickou část trasy zejména ionty <sup>235</sup>U<sup>17</sup>O<sup>-</sup>, <sup>235</sup>U<sup>16</sup>OH<sup>-</sup>, komplikující analýzu vzorků s izotopovým poměrem <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U 10<sup>-13</sup> či nižším<sup>25</sup>. Kromě <sup>235</sup>U<sup>x+</sup> pak v závislosti na podmínkách měření mohou do detektoru pronikat též ionty <sup>235</sup>UH<sup>x+</sup> či <sup>238</sup>U<sup>x+</sup>.

V současnosti jsou pro stanovení <sup>236</sup>U nejčastěji využívány oxidické matrice, v nichž je uran ve formě oxidu zpravidla inkorporován v krystalické struktuře oxidů železa, jež plní úlohu neizotopického nosiče. Příprava oxidických matric je kromě výjimečných případů založena na výše uvedeném spolusrážení uranu s hydroxidem železitým z kyselých vodných roztoků, získaných z předchozích procesů separace a zkoncentrování. Sraženina je následně oddělena od matečného roztoku a žihána při teplotě nad 600 °C (standardně 800 °C a více), což vede ke vzniku oxidů železa a uranu.

Za účelem zvýšení výtěžku ionizace, tedy frakce z celkového množství jader, jež je v průběhu procesu odprašování převedena do formy vybraných negativně nabitých iontů a úspěšně extrahována z iontového zdroje, bývají tyto materiály před vlastním odprašováním zpravidla míseny s dalšími látkami zlepšujícími elektrickou a tepelnou vodivost. V tomto ohledu je pro účely analýzy aktinoidů včetně izotopů uranu využíván především práškový niob v poměrech pohybujících se hmotnostně zpravidla od 1:1 do 1:3 (cit.<sup>4,23</sup>). K vlastnímu stanovení jsou pak využívány ionty  $\text{UO}^-$ , které dosahují obecně nejvyšších výtěžků ze všech uran obsahujících kyslíkatých iontů. Výhodou těchto matric je zejména relativní jednoduchost převedení uranu z mnoha výchozích forem do podoby chemicky čistého, pevného oxidu, vhodného pro použití v iontovém zdroji. Meze detekce, jichž umožňují oxidické matrice při použití pokročilých AMS systémů v optimalizovaném nastavení dosáhnout, se pro poměr <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U pohybují v řádu přibližně 10<sup>-13</sup> a jsou tedy postačující pro většinu v současnosti analyzovaných vzorků (cit.<sup>23,26,27</sup>). Často je však nutné pro analýzu odebrat značné množství výchozích materiálů. Kromě již zmíněných isobarických interferencí pak zejména stanovení pozadových vzorků může komplikovat také izotopová čistota vstupních chemikálií, především pak použitého železa, jež vlivem globálního spadu a vysoké afinity k uranu může do systému vnášet významné množství vnější kontaminace. V takových případech je optimálně nutné použít pro přípravu uranuprostého železa, zpracované před druhou světovou válkou.

Terčové matrice pro stanovení stopových izotopů uranu i dalších prvků jsou rovněž dlouhodobým předmětem výzkumu na Katedře jaderné chemie, FJFI ČVUT

v Praze, v jehož rámci byly vyvinuty nové metody přípravy vzorků na bázi oxidu titaničitého<sup>20</sup> a fluoridů lanthanidů<sup>28</sup>, zaměřené především na zvýšení iontových výtěžků při zachování relativně jednoduché přípravy vzorků a dostatečné izotopové čistoty. Analýzy takto připravených materiálů, realizované ve spolupráci se zahraničními AMS pracovišti VERA, University of Vienna a Laboratory of Ion Beam Physics, ETH Zurich, prokázaly v případě TiO<sub>2</sub> možnost dosažení až čtyřnásobně vyšších iontových výtěžků ve srovnání s referenčními oxidy železa, za současného výrazného zjednodušení postupu přípravy. V případě materiálů založených na nosičích NdF<sub>3</sub> a PrF<sub>3</sub> ve směsi s PbF<sub>2</sub> bylo pak pro superhalogenidové ionty UF<sub>5</sub><sup>-</sup> dosaženo i více než čtyřicetnásobných hodnot výtěžku odprašování v iontovém zdroji, a to při výrazně kratších dobách měření. Aplikace těchto matric by tak v případě stanovení <sup>236</sup>U mohla vést jak k výraznému snížení nároku na výchozí objem odebíraného vzorku, tak i zkrácení času nezbytného pro jeho analýzu a při zachování dostatečné čistoty vstupních chemikálií rovněž k podstatnému zlepšení dosažitelných mezí detekce. Zásadní význam by však mohla mít také pro stanovení <sup>233</sup>U, poměrně nově využívaného v izotopových analýzách; jeho koncentrace ve vzorcích se typicky pohybuje ještě o dva řády níže než v případě <sup>236</sup>U.

Vzhledem ke stále se rozšiřujícím možnostem aplikace stanovení <sup>236</sup>U zejména v oceánografii, jaderné forenzní analýze a dalších oblastech výzkumu, i vzhledem k jeho podstatným, výše zmíněným výhodám oproti jiným izotopovým stopovačům lze očekávat, že množství analýz se stanovením tohoto nuklidu bude i nadále narůstat. Tomu přispívá rovněž přechod k dostupnějším a kompaktnějším multi-izotopovým AMS systémům, které jsou již sériově vyráběny. Mezi taková zařízení se řadí i systém MILEA od švýcarské firmy IonPlus, na němž je založena nově vybudovaná AMS laboratoř infrastruktury CANAM, ÚJF AV ČR v Řeži u Prahy. Významným aspektem je rovněž chemický výzkum a vývoj nových terčových matric nezbytných pro stanovení ultrastopových koncentrací <sup>236</sup>U na úrovni přírodního pozadí, které by zároveň umožnily zvýšit efektivitu analýzy snížením doby měření a výchozího objemu vzorku, nezbytných k dostatečně přesnému stanovení.

*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

- Hain K., Steier P., Froehlich M. B., Golser R., Hou X., Lachner J., Nomura T., Qiao J., Quinto F., Sakaguchi A.: *Nat. Commun.* 11, 1275 (2020).
- Casacuberta N., Masqué P., Henderson G., Rutgers van-der-Loeff M., Bauch D., Vockenhuber C., Daroui A., Walther C., Synal H.-A., Christl M.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 440, 127 (2016).
- Sakaguchi A., Kawai K., Steier P., Quinto F., Mino K., Tomita J., Hoshi M., Whitehead N., Yamamoto M.: *Sci. Total Environ.* 407, 4238 (2009).
- López-Lora M., Levy I., Chamizo E.: *Talanta* 200, 22 (2019).
- Srncik M., Tims S. G., De Cesare M., Fifield L. K.: *J. Environ. Radioact.* 132, 108 (2014).
- Kutschera W.: *Adv. Phys.* - X 1, 570 (2016).
- Casacuberta N., Christl M., Vockenhuber C., Wefing A.-M., Wacker L., Masqué P., Synal H.-A., Rutgers van der Loeff M.: *J. Geophys. Res.: Oceans* 123, 6909 (2018).
- Wefing A.-M., Casacuberta N., Christl M., Gruber N., Smith J. N.: *Ocean Sci.* 17, 111 (2021).
- Winkler S. R., Steier P., Carilli J.: *Earth Planet. Sci. Lett.* 359-360, 124 (2012).
- Djogić R., Sipos L., Branica M.: *Limnol. Oceanogr.* 31, 1122 (1986).
- Berkovits D., Feldstein H., Ghelberg S., Hershkovitz A., Navon E., Paul M.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 172, 372 (2000).
- NuDat 3.0 database – National Nuclear Data Center (NNDC) at Brookhaven National Laboratory, <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>, staženo 20. 11. 2022.
- International Atomic Energy Agency (IAEA) Nuclear Data Services – Experimental Nuclear Reaction Data (EXFOR) and Evaluated Nuclear Data File (ENDF) database, <https://www-nds.iaea.org/>, staženo 20. 11. 2022.
- Benedict M., Pigford T. H., Levi H. W.: *Nuclear Chemical Engineering*, 2. vyd. McGraw-Hill, New York 1981.
- Steier P. a 14 spoluautorů: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 266, 2246 (2008).
- Qiao J. a 10 spoluautorů: *Nat. Commun.* 12, 823 (2021).
- López-Lora M., Chamizo E., Levy I., Christl M., Casacuberta N., Kenna T. C.: *Sci. Total Environ.* 765, 142741 (2021).
- Tims S. G., Froehlich M. B., Fifield L. K., Wallner A., De Cesare M.: *J. Environ. Radioact.* 151, 563 (2016).
- Chamizo E., Rääf C., López-Lora M., García-Tenorio R., Holm E., Rabesiranana N., Pédehontaa-Hiaa G.: *Sci. Total Environ.* 740, 139993 (2020).
- Špendlíková I., Němec M., Steier P., Keçeli G.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 311, 447 (2017).
- Eichrom – Produktové informace k sorbentu TEVA® <https://www.eichrom.com/eichrom/products/teva-resin/>, staženo 20. 11. 2022.
- Eichrom – Produktové informace k sorbentu UTEVA® <https://www.eichrom.com/eichrom/products/uteva-resin/>, staženo 20. 11. 2022.
- Christl M. a 10 spoluautorů: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 361, 510 (2015).
- Qiao J., Hou X., Steier P., Nielsen S., Golser R.:

- Anal. Chem. 87, 7411 (2015).
25. Zhao X.-L., Litherland A. E., Kieser W. E., Cornett R. J.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 455, 224 (2019).
  26. De Cesare M. a 10 spoluautorů: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 294, 152 (2013).
  27. Winkler S. R., Steier P., Buchriegler J., Lachner J., Pitters J., Priller A., Golser R.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 361, 458 (2015).
  28. Prášek T., Němec M., Steier P., Kern M., Honda M., Hain K., Zhang X.: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 472, 64 (2020).
  29. Němec M.: Chem. Listy 117, 86 (2023).

**T. Prášek, M. Němec, and K. Fenclová**  
(Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague, Prague, Czech Republic): **Analysis of  $^{236}\text{U}$  by Accelerator Mass Spectrometry and Its Applications**

Due to its specific properties, in particular its almost exclusively anthropogenic origin and highly conservative chemical behaviour in the environment, the uranium isotope  $^{236}\text{U}$  is an exceptionally suitable tracer of both human nuclear activities and natural processes. As an analytical tool, it is particularly useful in the fields of nuclear safety with an overlap into forensic analysis and oceanography, where it is mainly used for deep-sea current mapping. This paper provides a brief summary of  $^{236}\text{U}$  properties, its analytical applications and determination by accelerator mass spectrometry, including sample preparation procedure and influence of the resulting chemical matrix on the final instrumental determination.

Keywords: accelerator mass spectrometry,  $^{236}\text{U}$ , nuclear safeguards, oceanography, target materials

*Acknowledgements*

*This work was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic and the European Union (European Structural and Investment Funds – Operational Program Research, Development and Education) in the frames of the project "RAMSES – Ultra-trace isotope research in social and environmental studies using accelerator mass spectrometry" (Reg. No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/16\_019/0000728).*



## 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  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{240}\text{Pu}$ , 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  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  a  $^{241}\text{Am}$  použít jako stopovače přírodních procesů, zejména proudění, migrace a sedimentace. Při přípravě vzorku pro AMS je nejprve nutné zakoncentrování 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  $^{239}\text{Pu}$  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  $^{239}\text{Pu}$  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 –  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  a  $^{244}\text{Pu}$ . Z pohledu ukládání a manipulace s radioaktivními odpady a jadernými materiály má díky vyšší produkci a delšímu poločasu přeměny význam zejména stanovení  $^{239}\text{Pu}$  a  $^{240}\text{Pu}$ . Tyto dva izotopy se alfa spektrometrií nedají prakticky odlišit, zatímco metodou AMS lze určit jejich individuální koncentrace<sup>1</sup>.

Přirozeně se vyskytuje pouze izotop plutonia  $^{239}\text{Pu}$ , a to ultrastopově v některých uranových rudách, kde vzniká jadernými reakcemi  $^{238}\text{U}$  s neutrony<sup>3</sup>, případně  $^{244}\text{Pu}$ , o kterém se přepokládá, že je produkován při explozích supernov obdobným mechanismem<sup>4</sup>. 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.<sup>5</sup>), 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  $^{240}\text{Pu}$  a  $^{239}\text{Pu}$  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 plutonia<sup>2</sup>

Nuklid	Typ přeměny, výtěžek	$T_{1/2}$ (r)	Dceřinný nuklid	Energie v MeV (výtěžek)
<sup>238</sup> Pu	$\alpha$ , 100 %	87,7	<sup>234</sup> U	5,499 (70,91 %), 5,456 (28,98 %)
<sup>239</sup> Pu	$\alpha$ , 100 %	24 110	<sup>235</sup> U	5,156 (73,3%), 5,144 (15,1%), 5,105 (11,5%)
<sup>240</sup> Pu	$\alpha$ , 100 %	6 563	<sup>236</sup> U	5,168 (72,8%), 5,123 (27,1%)
<sup>241</sup> Pu	$\beta^-$ , 99,99 %	14,3	<sup>241</sup> Am	0,02*
<sup>242</sup> Pu	$\alpha$ , 100 %	37 330	<sup>238</sup> U	4,9 (77,5%), 4,856 (22,4%)
<sup>244</sup> Pu	$\alpha$ , 99,9 %	$8 \cdot 10^7$	<sup>240</sup> 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 nešření 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 <sup>238</sup>U u <sup>238</sup>Pu vůbec možné, a nejčastěji je využíváno stanovení poměrů <sup>240,241</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu. Stanovení <sup>237</sup>Np a <sup>241</sup>Am/<sup>243</sup>Am je také obtížné a málokterá AMS laboratoř je schopna tyto nuklidy měřit, ale pro stanovení jejich ultrastopových množství je AMS nezastupitelná<sup>6</sup>. 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 <sup>239</sup>Pu lze stanovit ve vzorcích přírodního původu alfa spektrometrií s detekčním limitem 50  $\mu\text{Bq}$ , metodou RIMS 10  $\mu\text{Bq}$ , metodou TIMS ve vzorcích moči 1,4  $\mu\text{Bq}$ , metodou ICP-MS ve vzorku vody 780  $\mu\text{Bq ml}^{-1}$  a metodou AMS ve vzorku moči 0,5  $\mu\text{Bq}$  (moč jako 24h vzorek)<sup>7</sup>.

## 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 <sup>236</sup>U, <sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>Pu, <sup>240</sup>Pu a <sup>241</sup>Am 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 rutinně<sup>8</sup>. Plutonium se ve vzorcích životního prostředí nejčastěji stanovuje jako poměr <sup>240</sup>Pu/<sup>239</sup>Pu a také poměr k izotopu uranu <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U, a to ve vzorcích mořské vody, korálů, mechů a nebo filtrů zachycujících polutanty ze vzduchu<sup>9–11</sup>. 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 attogramů<sup>12</sup>.

Významné použití mají aktinoidy ve výzkumu oceánského 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 oceánského 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 sedimentů<sup>10</sup>. 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 <sup>239+240</sup>Pu na úrovni  $\text{mBq l}^{-1}$  (cit.<sup>13</sup>).

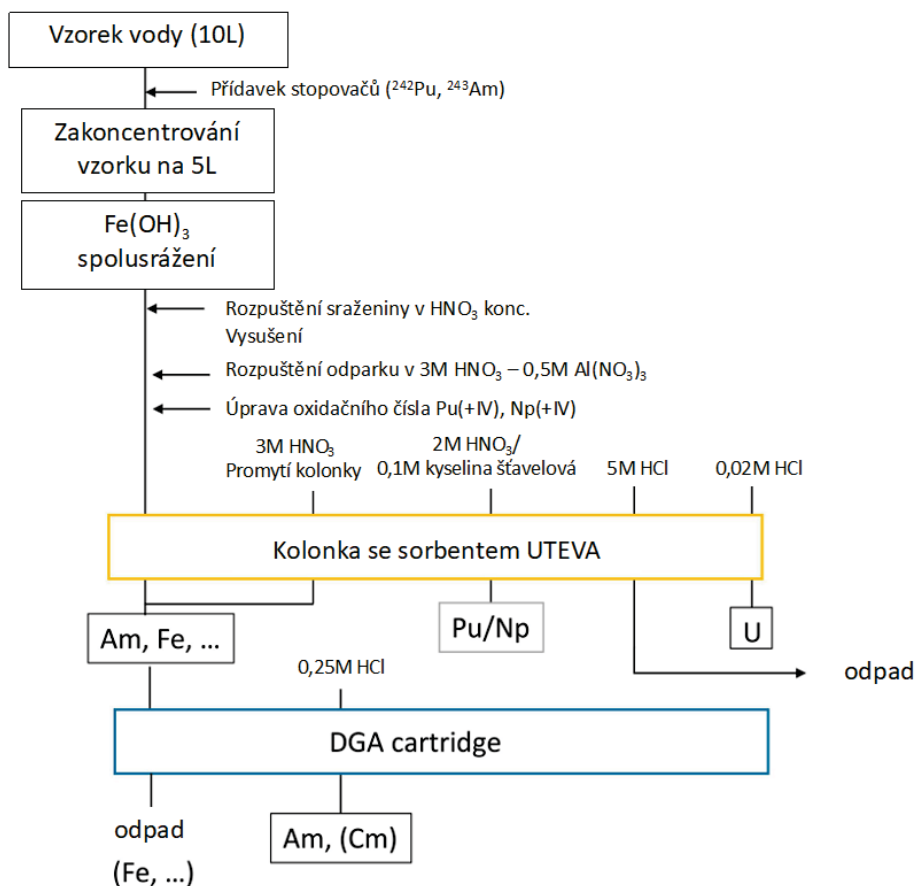
Použití AMS ke stanovení aktinoidů i přes svou vysokou citlivost vyžaduje jejich zakonzentrování z velkých

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  $^{239}\text{Pu}$ , pro které je hlavním interferujícím nuklidem všudypřítomný  $^{238}\text{U}$  a bez jejich dostatečné separace při přípravě terčového vzorku může díky řádovým rozdílům v počtu atomů  $^{238}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$  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<sup>9,14,10</sup>. 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%  $\text{HNO}_3$ , homogenizován po dobu 60 min a označen 3 pg  $^{242}\text{Pu}$  (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  $\text{FeCl}_3$  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.<sup>10</sup>)

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 HNO<sub>3</sub>. 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 Resin<sup>TM</sup> (TEtraValents Actinides) obsahující činidlo na bázi trialkylmethylammonia a UTEVA Resin<sup>TM</sup> (Uranium and TEtraValents Actinides) obsahující činidlo dipentylpentylfosfonát – DPPP. Oba materiály jsou komerčně dostupné od firmy Eichrom Technologies, LLC (cit.<sup>15</sup>).

V postupu jsou dvě 2ml EC kolonky s výše zmíněnými materiály zapojené v sérii. Na horní kolonku s materiálem UTEVA Resin<sup>TM</sup> je přiveden roztok vzorku v 8M HNO<sub>3</sub> z předchozího kroku. Zde se zachytí U<sup>VI</sup> a na následující kolonce s TEVA Resin<sup>TM</sup> je zadržováno Pu<sup>IV</sup>. Aby bylo plutonium kompletně stabilizováno v oxidačním stavu IV, je do roztoku přidáváno 0,2 ml 3M NaNO<sub>2</sub>. 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 HNO<sub>3</sub>.

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 vyžhávána<sup>9</sup>.

Příprava vzorku pro stanovení plutonia a ostatních aktinoidů jako <sup>233</sup>U, <sup>236</sup>U, <sup>237</sup>Np a <sup>241</sup>Am ve vzorku vody z hlubokomořských vzorků z Tichého oceánu je popsána také ve studii<sup>10</sup> a na schématu na obr. 1. Předkoncentrace 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(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> a 3M HNO<sub>3</sub> a oxidační číslo plutonia a neptunia ve vzorku je před sorpcí na UTEVA Resin<sup>TM</sup> upraveno na IV kombinací přidavku askorbové a sulfamové kyseliny a dusitanu sodného. Po nadávkování vzorku na kolonku se sorbentem UTEVA Resin<sup>TM</sup> je první přímo eluováno americium 3M HNO<sub>3</sub>, 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 Resin<sup>TM</sup> (*N,N,N',N'*-tetra-*n*-oktyldiglykolamid na inertním nosiči Amberchrom CG-71). Zachycené Pu a Np jsou z UTEVA Resin<sup>TM</sup> vymyty 2M HCl/0,1M (COOH)<sub>2</sub>. 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 vyžhávána při 800 °C.

#### 4. Separace a stanovení aktinoidů ze vzorku korálu

Analýzou jadrových 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 <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U, jako tomu bylo ve studii<sup>11</sup>. Izotop uranu <sup>236</sup>U zde působí jako stopovač lidské jaderné činnosti tím, že ho korál zabudovává do své struktury aragonitu namísto vápníku<sup>16</sup>. 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 HNO<sub>3</sub> a zahříváno 3 h při 140 °C. Každých 15 min je přidáván 1 ml 35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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 Fe<sup>3+</sup> (1000 mg l<sup>-1</sup>). Terčová matrice pro AMS je připravena spolusrážením s Fe(OH)<sub>3</sub> přidávkem amoniaku, následným vysušením a vyžháním<sup>11</sup>. 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a kde oxid železa vystupuje jako nosič stopového množství plutonia. Alternativou k této matici může být použití TiO<sub>2</sub> jako nosiče, připravovaného spolusrážením eluátu Pu s malým množstvím TBOT (tetra-*n*-butylorthotitanát). TBOT ve vzorku hydrolyzuje na hydratovaný TiO<sub>2</sub> a strhává i plutonium z roztoku. Celý postup přípravy této matrice je popsán pro vzorky uranu ve studii<sup>17</sup>. 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 neodymitý<sup>18</sup>. Příprava matrice vychází z roztoku



2M HNO<sub>3</sub> s obsahem plutonia, ke které je přidán roztok PrCl<sub>3</sub> (nebo NdCl<sub>3</sub>) a výsledná směs je vysrážena 40% kyselinou fluorovodíkovou, obdobně jako jsou připravovány vzorky pro spektrometrii záření alfa mikrosrážením. Po odstředění je sraženina PrF<sub>3</sub> s Pu promyta methanolem a vysušena ve vakuové 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 (PuF<sub>4</sub><sup>-</sup> a PuF<sub>5</sub><sup>-</sup>), a tím zvyšuje iontové proudy<sup>19</sup>. Vzorek je poté nalisován do měděných katod, které na rozdíl od hliníkových nesnižují výtěžek fluoridových iontů.

## 6. Stanovení <sup>239</sup>Pu na systému MILEA AMS

Na AMS MILEA (Multi-Isotope-Low-Energy AMS) lze <sup>239</sup>Pu stanovit v oxidové terčové matrici Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a to ve směsi s práškovým niobem v hliníkové katodě, nebo v matrici fluoridové PrF<sub>3</sub> ve směsi s PbF<sub>2</sub> a v měděné katodě. Ze svazku záporně nabitých iontů jsou hmotnostně separovány ionty PuO<sup>-</sup> resp. PuF<sub>4</sub><sup>-</sup> a PuF<sub>5</sub><sup>-</sup>, 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 <sup>239</sup>Pu ve formě Pu<sup>3+</sup>. Detailní popis principu měření AMS MILEA je popsán v samostatném článku v tomto čísle časopisu Chemické listy<sup>22</sup>.

Při měření poměru <sup>240/239</sup>Pu jsou oba izotopy injektovány do urychlovače sekvenčně, počátek a trvání jednotlivých sekvcí jsou synchronizovány s měřením GID. Pro měření poměru <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U je <sup>238</sup>U měřen ve Faradayově detektoru ve vysokoenergetické části a <sup>239</sup>Pu 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<sup>-</sup> resp. PuF<sub>4</sub><sup>-</sup> či PuF<sub>5</sub><sup>-</sup> injektovaných do urychlovače a detegovaných před jeho vstupem Faradayovým detektorem se přemění na Pu<sup>3+</sup> 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 <sup>239</sup>Pu 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 <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U, jehož hodnota byla stanovena ve studii<sup>20</sup>. Měření těchto izotopů bylo zvoleno, protože jsou hmotnostně blízko <sup>239</sup>Pu a porovnáním naměřené hodnoty poměru se standardní lze ověřit, že systém

měří správně. Následně byla pomocí standardů <sup>242</sup>Pu a <sup>239</sup>Pu (cit.<sup>21</sup>) nastavena vysokoenergetická část trasy pro signál PuO<sup>-</sup> a poté PuF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Další měření spočívalo ve zjištění přeslechu signálu <sup>238</sup>U do signálu <sup>239</sup>Pu. Toto měření se provádí proto, aby bylo zjištěno, jaký podíl signálu všudepřítomného <sup>238</sup>U zasahuje do signálu <sup>239</sup>Pu. Měření probíhalo pro porovnání pro fluoridové i oxidické matrice plutonia a to tak, že byl proměřen jednak vzorek obsahující <sup>239</sup>Pu a následně vzorky <sup>239</sup>Pu s přidavkem <sup>238</sup>U. Grafickým vyhodnocením spektra z elektrostatického analyzátoru (ESA) a druhého magnetu ve vysokoenergetické části trasy bylo zjištěno, jaká část z majoritního píku příslušejícího <sup>238</sup>U zasahuje do signálu <sup>239</sup>Pu. Podle tohoto přesahu je poté nastaven interval napětí na ESA, aby skutečně byly měřeny pouze pulzy příslušející <sup>239</sup>Pu. 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 <sup>233</sup>U, <sup>236</sup>U, <sup>237</sup>Np, <sup>239</sup>U, <sup>240</sup>Pu a <sup>241</sup>Am 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. <sup>239</sup>Pu/<sup>238</sup>U a <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U, 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<sup>-14</sup>, což dává příležitost pro další a nové aplikace v oblasti životního prostředí<sup>8</sup>.

*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. Hrneck 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  $^{236}\text{U}$  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  $^{239}\text{Pu}$  and  $^{240}\text{Pu}$ . The determination of the  $^{239/240}\text{Pu}$  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  $^{236}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$ , 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).*



Česká společnost chemická, Sekretariát a redakce Chemických listů  
Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1  
tel.: 221 082 383, redakce tel. 221 082 370  
e-mail: chem.spol@csvts.cz  
<http://www.csch.cz>

## Členské služby a výhody | Česká společnost chemická

Zapojení v České chemické společnosti, členu Asociace českých chemických společností, EuCheMS, ECTN-A a ČSVTS přináší individuálním chemikům, kromě vlastního členství v největší a nejstarší české profesní organizaci chemiků (zal. 1866):

### ROZŠÍŘTE SVÉ KONTAKTY

- celosvětově uznávanou příslušnost k jedné z nejstarších profesních organizací v chemii na světě,
- možnost zapojení se do práce a komunikace v jedné z místních či odborných poboček ČSCh,
- kontakty, informace, služby, možnosti, uplatnění,...
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost přidruženého členství v IUPAC, a z toho plynoucí sleva u nakladatelství Blackwell a na konferencích sponzorovaných IUPAC, členové IUPAC dostávají časopis Chemistry International,
- možnost získání a doporučení členské přihlášky do významných zahraničních chemických společností (RSC, ACS, GDCh, GÖCh, SFC aj.),

### ZÚČASTNĚTE SE NÁRODNÍCH SJEZDŮ

- možnost zúčastnit se národních sjezdů s významnou slevou pro členy, které jsou pořádány každoročně, jednou na Slovensku jednou v ČR,

### ZLEPŠETE SVOJI INFORMOVANOST

- možnost dostávat 4x ročně zdarma tzv. „bulletinové číslo“ Chemických listů v tištěné či elektronické podobě,
- možnost dostávat 4x ročně, cestou elektronické pošty, členské upozornění na nejdůležitější události a aktuality,
- volný přístup k členskému magazínu ChemViews (<http://www.chemistryviews.org/>), jehož je ČSCh spoluvlastníkem, a to i na vašem mobilním telefonu apod.,
- členské informace o nových knihách, produktech a službách i o připravovaných odborných akcích na celém světě,
- informace o dění v evropských strukturách, jako např. EuCheMS, ECTN, EC2E2N a podobně,
- přístup k elektronickým informačním médiím Společnosti,
- volný přístup k tištěným verzím časopisů ChemPubSoc Europe v „knihovně ČSCh“, kterou po dohodě s PřF UK Praha zřídila ČSCh v Knihovně chemie (sídlicí v budově Hlavova 8/2030, Praha 2, Albertov, přízemí, v místnostech č. 148, 149, 150).

### ZAPOJTE SE DO ŘEŠENÍ GRANTŮ EU

- možnost participovat na řešení grantů s evropskými partnery, jako např. ECTN a partnerskými národními společnostmi.

### UŠETŘETE PENÍZE

- možnost objednání předplatného Chemických listů s významnými slevami,
- podstatné slevy u vložného na sjezdech a konferencích, jejichž oficiálním pořadatelem je ČSCh,
- významnou slevu (ca 90 %) na předplatné časopisu Chemistry – A European Journal, a dalších evropských časopisů konsorcia ChemPubSoc Europe, jichž je ČSCh spolujednatel,
- přístup ke službám a slevám poskytovaným členskými organizacemi EuCheMS pro členy národních organizací,
- možnost získání příležitostných slev obchodních firem spolupracujících s ČSCh,
- slevu při zapůjčení automobilu (až 35 %) u společností AVIS a HERTZ na celém světě, kromě Austrálie, a použití těchto automobilů na akcích v ČR za speciální tarify,
- sleva 20 % z publikačních poplatků v časopise ChemOpenChem, který společnost spoluvlastní.

### ZDŮRAZNĚTE SVOJI PROFESIONALITU

- možnost zažádání o evropskou nostrifikaci chemického vzdělání a odborné praxe spojenou s udělením titulu EurChem, platného v celé EU,

### BUĎTE VIDĚNI

- možnost uplatnit informace z vlastní pracovní činnosti (výsledky, novinky, inzerce, tisková oznámení aj.),
- možnost zveřejnění vlastního oznámení v rubrice Bulletinu Chemických listů „Práci hledají“,
- a řadu dalších služeb, které se teprve sjednávají,

### PRO FIRMY A PODNIKATELE

- Firmám, podnikům, institucím a dalším právnickým osobám nabízí ČSCh mimo jiné i tzv. „kolektivní členství“, při kterém se ve vzájemné smlouvě sjedná to, čím mohou pomoci jedna strana druhé. Podrobnosti na dotaz.

---

**OBSAH****ÚVODNÍK**

**Vážené kolegyně a kolegové, vážení čtenáři** 85  
M. Němec

**REFERÁTY**

**Principy a použití urychlovačové hmotnostní spektrometrie** 86  
M. Němec

**Milníky a vybrané aplikace radiouhlíkového datování** 94

V. Valášek, M. Petrová, I. Světlík, V. Brychová, J. Kubančák a K. Pachnerová Brabcová

**Molekulárně-specifická radiouhlíková analýza** 100  
V. Brychová, L. Davidová, I. Světlík, K. Pachnerová Brabcová, M. Petrová a G. Florescu

**Metodika a aplikace stanovení kosmogenních radionuklidů  $^{10}\text{Be}$  a  $^{26}\text{Al}$  urychlovačovou hmotnostní spektrometrií** 107

J. Kučera, J. Kameník, R. Garba, a Pavel P. Povinec

**Metody a využití stanovení  $^{129}\text{I}$  urychlovačovou hmotnostnou spektrometriou** 114

M. Daňo, M. Němec, M. Mindová, J. John, E. Viglašová a B. Cziferi

**Stanovení  $^{236}\text{U}$  urychlovačovou hmotnostní spektrometrií a jeho využití** 122

T. Prášek, M. Němec a K. Fenclová

**Stanovení plutonia a dalších vybraných aktinoidů metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie** 128

K. Fenclová, M. Němec a T. Prášek

---

**CONTENTS****EDITORIAL**

**Respected Readers** 85  
M. Němec

**REVIEW ARTICLES**

**Principles and Applications of Accelerator Mass Spectrometry** 86  
M. Němec

**Milestones and Selected Applications of Radiocarbon Dating** 94

V. Valášek, M. Petrová, I. Světlík, V. Brychová, J. Kubančák, and K. Pachnerová Brabcová

**Compound-Specific Radiocarbon Analysis** 100  
V. Brychová, L. Davidová, I. Světlík, K. Pachnerová Brabcová, M. Petrová, and G. Florescu

**Methodology and Applications of the Determination of Cosmogenic Radionuclides  $^{10}\text{Be}$  and  $^{26}\text{Al}$  by Accelerator Mass Spectrometry** 107

J. Kučera, J. Kameník, R. Garba, and Pavel P. Povinec

**Methods and Application of  $^{129}\text{I}$  Determination by Accelerator Mass Spectrometry** 114

M. Daňo, M. Němec, M. Mindová, J. John, E. Viglašová, and B. Cziferi

**Analysis of  $^{236}\text{U}$  by Accelerator Mass Spectrometry and Its Applications** 122

T. Prášek, M. Němec, and K. Fenclová

**Determination of Plutonium and Other Actinides by Accelerator Mass Spectrometry** 128

K. Fenclová, M. Němec, and T. Prášek



experientia  
NADACE

## Cena Rudolfa Lukeše za excelentní chemii

Jste vědcem/vědkyní v oboru organické,  
bioorganické a medicínální chemie  
a působíte na některém z českých pracovišť?

přihlaste se do  
**31. března 2023**

nadační příspěvek  
100 000 Kč  
za soubor prací

www.experientia.cz

**CHEMICKÉ LISTY** • ročník/volume 117 (2023), čís./no. 2 • **LISTY CHEMICKÉ**, roč./vol. 147, **ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ**, roč./vol. 133 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT Praha, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Rady vědeckých společností ČR, Akademie věd ČR, Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUČÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: V. Vyskočil • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, E. Benešová, P. Drašar, P. Holý, P. Chuchvalec, M. Jurásek, Z. Kolská, B. Kratochvíl, J. Masák, J. Podešva, P. Šmejkal; Bulletin: P. Drašar; Webové stránky: R. Liboska, V. Vyskočil • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA, ČR) • TECHNICKÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Rápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: K. Bláha, L. Červený, E. Dibuszová, L. Grubhoffer, J. Haníka, Z. Havlas, M. Hof, Z. Hostomský, J. Káš, M. Koman, P. Konvalinka, J. Kotek, J. Koubek, J. Málek, P. Matějka, K. Melzoch, V. Pačes, M. Pospíšil, V. Růžička, P. Slaviček, I. Stibor, V. Šimánek, J. Zima, T. Zima • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného Lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel. +420 221 082 383, e-mail: chem.spol@csvts.cz, chem.ekonom@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://www.chemicke-listy.cz> • TISK: TG TISK s.r.o., 5. května 1010, 563 01 Lanškroun • SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2023 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 180 Kč, roční plné předplatné 2023 (12 čísel) 1810 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 900 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 96 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 73 EUR (doručování via SCHS), 96 EUR + poštovné (individuální doručování), ceny jsou uvedeny včetně DPH • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete na <http://www.chemicke-listy.cz>, zkratky časopisů podle Chemical Abstract Service Source Index (viz <http://cassi.cas.org/search.jsp>) • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Molekulární námět na obálce: V. Spiwok • Dáno do tisku 30.1.2023.



# Švýcarský nůž analytiky

Inspirovaný věrností a spolehlivostí – to je nová éra SFC

Superkritický fluidní chromatografický systém Nexera UC je dostupný v různých konfiguracích tak, aby poskytoval aplikačně specifické řešení zákazníkům ve farmaceutickém, chemickém a potravinářském průmyslu. Unikátní hardwarové inovace zaručují spolehlivou a stabilní analýzu, kterou lze získat ideální nástroj pro náročné separace vzorků. Díky spojení specifity MS detekce a všestrannosti SFC dosáhne tento systém nejvyšší možné citlivosti.

**Bezprecedentní stabilita tlaku zajistí přesná a reprodukovatelná data**

pomocí unikátního nízko-objemového regulátoru zpětného tlaku

**Rychlejší průtoky, vyšší výkon a nižší náklady na analýzu**

díky nízko-viskózní mobilní fázi, která je nejvíce přátelská k životnímu prostředí

**Automatizovaný proces vytváření metod pro LC nebo SFC testování**

**Kombinace se superkritickou fluidní extrakcí** spojuje rychlou a jednoduchou přípravu vzorku s nejmodernější chromatografickou analýzou a vysokocitlivostní detekcí





MERCK

# MORE for less MORE FROM less

with MILLIPLEX® multiplex immunoassays using xMAP® technology

MILLIPLEX® multiplex immunoassays are the largest portfolio of multiplex protein biomarker assays with industry leading validation and application support, based on Luminex® xMAP® multiplex assay technology, offering you consistent, high-quality results, so that you can do your best work while saving time, labor, cost and your precious samples.

Discover both the scientific and economical benefits of multiplexing with confidence together with the market leader in this area, Merck Life Science, join our growing network of xMAP® instrument users and see how multiplex immunoassays are being used to advance research for immunology, vaccine production, cancer, immuno-oncology, veterinary medicine, metabolism, endocrinology and more.

[SigmaAldrich.com/ips](https://SigmaAldrich.com/ips)



For Research Use Only.  
Not For Use In Diagnostic Procedures.

© 2023 Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates.  
All Rights Reserved.

The Life Science business  
of Merck operates as  
MilliporeSigma in the  
U.S. and Canada.

**Millipore®**

Preparation, Separation,  
Filtration & Monitoring Products

