

ALS Laboratory Group

ANALYTICAL CHEMISTRY & TESTING SERVICES



**Environmental Division, ALS Czech Republic, s.r.o.,
Laboratoř Česká Lípa, Bendlova 1687/7, 470 01 Česká Lípa**



Porovnání radiologických a hmotnostně spektrometrických metod stanovení radionuklidů

Tomáš Bouda

*Right solutions....
....Right partner*

Úvod – radiologie vs. hmotnostní spektrometrie

Radionuklidy se dosud převážně stanovují měřením jejich charakteristického záření, tj. radiologickými metodami. V těchto metodách se stanovuje/měří aktivita A , tj. počet radioaktivních přeměn zájmového radionuklidu za jednotku času a odpovídající počet atomů N se pak vypočítá na základě statistické zákonitosti přeměny radionuklidu při použití jeho poločasu radioaktivní přeměny $T_{1/2}$ podle vztahu:

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

Hmotnostní spektrometrické metody, které se normálně používají pro stanovení isotopů prvků, mohou být použity také pro stanovení radionuklidů. Těmito metodami se přímo měří počet atomů N zájmového radionuklidu.

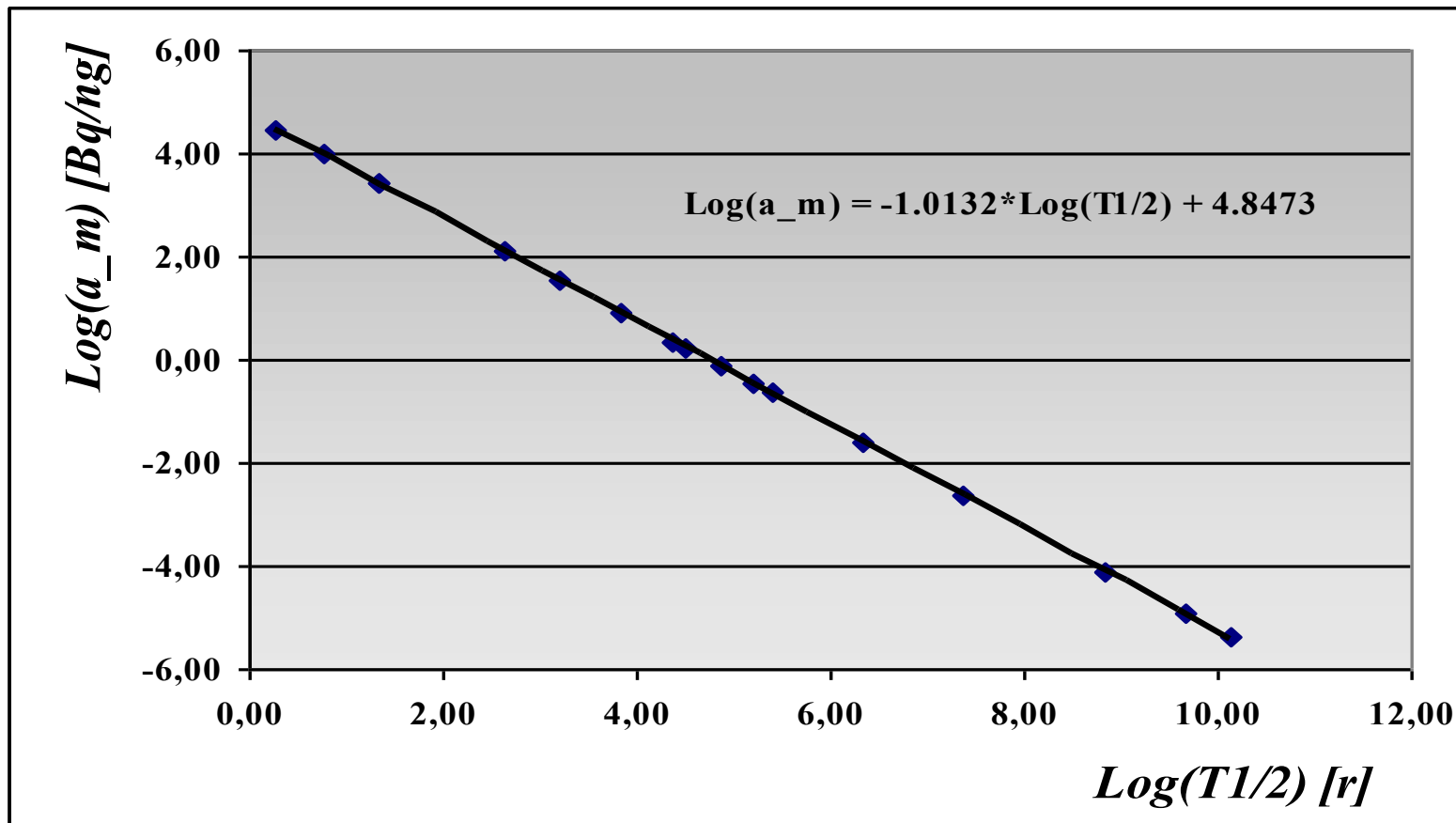
Pro přirozené radionuklidy s relativní atomovou hmotností M v intervalu od 210 do 238 platí přibližně následující vztah mezi měrnou hmotnostní aktivitou a_m v jednotkách [Bq/ng] a poločasem radioaktivní přeměny $T_{1/2}$ v letech [r].

$$\text{Log}(a_m) = -1.0132 * \text{Log}(T_{1/2}) + 4.8473 \quad (2)$$

Výše uvedená závislost je graficky vyobrazena na následujícím obrázku 1.



Úvod – radiologie vs. hmotnostní spektrometrie



Obrázek 1: Závislost $\text{Log}(a_m)$ na $\text{Log}(T_{1/2})$ pro vybrané přirozené radionuklidy s relativní atomovou hmotností M v intervalu od 210 do 238



Úvod – radiologie vs. hmotnostní spektrometrie

Z této závislosti vyplývá, že čím je kratší poločas radioaktivní přeměny, tím je vyšší měrná hmotnostní aktivita radionuklidu. V porovnání s hmotnostně spektrometrickými metodami tedy platí, že čím je kratší poločas radioaktivní přeměny stanovovaného radionuklidu, tím je radiologická metoda citlivější. Jinými slovy, radiologické metody jsou vhodnější pro krátkodobé radionuklidy, zatímco hmotnostně spektrometrické metody jsou vhodnější pro dlouhodobější radionuklidy neboť stejná aktivita odpovídá vyšší počet atomů.

Pro stanovení mnoha radionuklidů mohou být použity jak radiologické, tak hmotnostně spektrometrické metody. Výběr vhodné metody je pak spojen s dosaženými detekčními limity, přesností, vlivem interferencí, kapacitou (měřící dobou) a dostupností instrumentace. Parametry spojené s přípravou vzorku, jako jsou doba trvání, komplexnost, náročnost, cena, je třeba vzít též do úvahy při výběru vhodné metody.

RADIOLOGICKÉ METODY

Radiologické metody jsou založeny na měření záření, které stanovovaný radionuklid emituje během své radioaktivní přeměny. Parametry tří hlavních používaných radiologických metod (gama-spektrometrie, měření záření beta a alfa-spektrometrie) jsou stručně diskutovány dále.



Radiologické metody - gamaspektrometrie

Gama-spektrometrie

Většina radionuklidů emitujících záření alfa a beta také emituje záření gama, a proto mohou být stanoveny gama-spektrometricky. V současné době jsou ke gama-spektrometrickým analýzám převážně používány detektory HpGe z čistého Ge, které mohou být uchovávány bez poškození při pokojové teplotě, na rozdíl od jejich předchůdců, lithiem driftovaných Ge detektorů Ge(Li). Nedávný vývoj v gama-spektrometrii představovalo zavedení velkoobjemových Ge krystalů, jejichž relativní detekční účinnost se zvýšila na 100 – 150 %, což je velmi výhodné pro měření environmentálních vzorků.

Si(Li) detektory nebo malé planární HpGe detektory se používají k měření nízkoenergetického záření gama a X (< 100 keV) s energetickým rozlišením 0.15 keV při 5.9 keV, zatímco velké HpGe detektory jsou vhodnější pro vyšší energie záření gama (> 25 keV) a běžně mají rozlišení lepší než 2 keV při 1332 keV. Záření gama, zejména výšeenergetické, proniká vzorkem na velké vzdálenosti bez významné absorpce. Vzorek obvykle nevyžaduje žádnou přípravu před měřením (kromě homogenizace drcením), což dělá tuto analýzu rychlou a snadnou, je minimalizováno též riziko kontaminace během přípravy. Proto se radionuklidy, které emitují vhodné linky záření gama, běžně stanovují gama-spektrometricky (^{60}Co , ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{94}Nb , ^{106}Ru , ^{131}I , ^{133}Ba , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{152}Eu , ^{154}Eu a ^{241}Am). Avšak detekční účinnost gama-spektrometrie je nízká (< 10 % pro absolutní detekční účinnost) a mění se s energií záření gama, se vzdáleností zdroje od detektoru a s velikostí detektoru. Kromě toho požadovaná četnost impulsů je poměrně vysoká a mění se s celkovou radioaktivitou vzorku a závisí na stínění detektoru. Detekční limit gama-spektrometrie cca 50 mBq je o několik řádů vyšší než v případě měření záření beta či v případě alfa-spektrometrie, a závisí na stínění detektoru, na měřeném radionuklidu a na interferujících radionuklidech. Proto se stopová množství radionuklidů emitujících záření alfa stanovují výlučně alfa-spektrometricky, s výjimkou ^{241}Am , které lze měřit i gama-spektrometricky, pokud není jeho aktivita příliš nízká.



Radiologické metody – alfa-spektrometrie

Alfa-spektrometrie

Existuje několik typů detektorů, které mohou být použity pro měření alfa-emitujících radionuklidů. Jde např. o Frischovu mřížkovou ionizační komoru, proporcionální počítače, plastické a kapalné scintilační detektory a polovodičové detektory.

Frischovy mřížkové ionizační komory jsou jediné ionizační komory používané pro měření celkové alfa-aktivity, mají vysokou detekční účinnost a umožňují rychlý sběr generovaných elektronů.

Proporcionální počítače, jakož i kapalinové scintilační spektrometry, mají obojí výhodu v tom, že alfa zářiče mohou být umístěny uvnitř detektoru a tak dosahují téměř 4π detekční účinnosti. V obou případech je energetické rozlišení obecně nedostatečné a nelze je tedy použít pro spektrometrická měření.

Pokud je vyžadována spektrometrická informace, používají se pro stanovení alfa-emitujících radionuklidů v environmentálních vzorcích a ve vzorcích odpadů polovodičové detektory. Jak detektory s povrchovou bariérou, tak iontově implantované křemíkové polovodičové detektory se široce používají v alfa-spektrometrii, protože mají relativně dobrou detekční účinnost a vynikající energetické rozlišení. Měřicí účinnost těchto detektorů se mění s velikostí zdroje a detektoru, jakož i se vzdáleností zdroj – detektor, a dosahuje typicky hodnot 10 – 45 %. Jejich energetické rozlišení prezentované hodnotou FWHM (šířka píku v polovině výšky) se mění od 15 – 55 keV v závislosti na výše uvedených parametrech a též v závislosti na tloušťce zdroje. Ačkoliv energetické rozlišení polovodičových detektorů užívaných v alfa-spektrometrii je dobré, relativně malý rozdíl v energiích alfa částic různých radionuklidů znesnadňuje spektrometrickou separaci píků (např. v případě ^{241}Am a ^{238}Pu ; ^{237}Np , ^{233}U , ^{234}U a ^{230}Th).



Radiologické metody – alfa-spektrometrie

Proto se obvykle vyžaduje dobrá chemická separace zájmového radionuklidu z matrice, jinak dochází v důsledku samoabsorpce částic alfa ve zdroji nejenom ke snížení detekční účinnosti, ale i ke zhoršení energetického rozlišení alfa-spektra. Proto musí být v případě alfa-spektrometrie připraveny velmi tenké zdroje, čehož se dosahuje elektrodepozicí na nerezových discích, odpařením, koprecipitací, elektro-sprejováním, spontánní depozicí, molekulární vylučováním a vakuovou sublimací. Příprava dobrých terčů je ale obtížná, zejména při použití odpařování a koprecipitace. Nedávno zavedená sorpce některých radionuklidů, jako např. radia na tenkém filmu oxidu manganu umožňuje připravit jednoduše tenké preparáty k měření pomocí alfa-spektrometrie.

Detekční limit jakékoliv metody je ovlivněn příspěvkem blanku procedury. V alfa-spektrometrii s dobrou chemickou separací a přípravou preparátu, příspěvek blanku k umělým radionuklidům může být velmi nízký, na úrovni cca $2 - 4 \cdot 10^{-5} \text{ imp} \cdot \text{s}^{-1}$, v případě přirozených radionuklidů je blank o něco vyšší, je zde však velká variabilita. V environmentálních vzorcích je koncentrace radionuklidů obecně velmi nízká a vyžaduje velmi dlouhé měřicí doby, 1 – 10 d pro aktivity nižší než 10 mBq, k získání přijatelné nejistoty stanovení. Při detekční účinnosti cca 30 % je odpovídající detekční limit cca 0.1 mBq, což podle vztahu (2) pro poločas radioaktivní přeměny menší než 600000 roků představuje hmotnost nižší než 10^{-12} g (1 pg).

Hlavní nevýhodou alfa-spektrometrie je dlouhá doba analýzy, která je dána nutností separovat zájmový radionuklid z matrice, jakož i od interferujících radionuklidů, a velmi dlouhá doba měření (1 - 30 d). Analytická kapacita je pak velmi nízká a laboratoř musí být vybavena mnoha detektory, aby měla dostatečnou měřicí kapacitu. I když je cena instrumentace relativně nízká, je nákladná a zdlouhavá příprava preparátů k měření a metoda alfa-spektrometrie tak není vhodná pro případ havarijní situace (požadavek mít výsledky do 1 d).



Radiologické metody – měření záření beta

Měření záření beta

Radionuklidy emitující záření beta se běžně měří pomocí **plynových ionizačních detektorů**, jako jsou ionizační komory, plynové průtokové GM detektory, nebo **kapalinové scintilační detektory (LSC)**. GM počítače se používají k měření radionuklidů emitujících elektrony o vyšší energii v důsledku absorpce nízkoenergetických elektronů v tenkém okénku počítače, které odděluje vzorek a plynový objem detektoru. LSC je předurčena k analýze zářičů beta emitujících nízkoenergetické záření beta, v důsledku absence zeslabení, když je vzorek smíchán se scintilátorem. LSC může být totiž použita k měření nízkoenergetického záření beta, jakož i k měření záření beta s vyšší energií. V důsledku kontinuální energetické distribuce emitovaných elektronů, beta-částicové spektrometry mají nedostatečné rozlišení k identifikaci jednotlivých zářičů beta ve spektru. Stanovení zářičů beta tedy vyžaduje radiochemickou separaci zájmového radionuklidu. Navíc, v případě některých prvků se může ve vzorku vyskytovat několik radionuklidů (např. ^{89}Sr a ^{90}Sr) a navíc, i když radionuklid emituje elektrony s diskrétní energií (např. z interní konverze nebo z elektronového záchytu s následnou emisí Augerových elektronů), rezultuje to v komplikovanou energetickou distribuci, která komplikuje přesnou paralelní analýzu několika zářičů beta.

Metoda LSC s relativně nepříznivým energetickým rozlišením umožňuje identifikovat neznámou aktivitu, zatímco v případě GM počítače, který nemá energetické rozlišení, jakákoliv cizí aktivita ve vzorku musí být stanovena jiným způsobem, např. kontrolou poločasu radioaktivní přeměny měřeného isotopu opakovaným měřením v čase, nebo použitím různě tlustých absorbérů mezi vzorkem a detektorem. Absorpce elektronů v hmotě je menší než pro alfa částice, obzvláště u vysokoenergetických elektronů. Avšak i zde k minimalizaci samoabsorpce ve vzorku a k dosažení vysoké detekční účinnosti preparátu pro měření pomocí GM detektorů



Radiologické metody – měření záření beta

musí být vzorky připraveny ve formě tenkých terčů, podobně jako pro alfa-spektroskopii. Velmi často používanou technikou je **elektrodepozice** a/nebo **mikro-koprecipitace**. Detekční účinnost GM počítače se pohybuje od 10 – 70 %, v závislosti na energii emitovaných elektronů, na tloušťce zdroje a na vlastnostech detektoru. Pro měření environmentálních vzorků se vyžaduje použití GM počítače s nízkým pozadím, čehož se dosahuje použitím olověného stínění a umístěním ochranného plastického detektoru nad vlastním detektorem, který s ním pracuje v antikoincidenčním režimu. Pro nízkopozadový GM detektor se hodnota četnosti impulsů pozadí pohybuje kolem $2 \cdot 10^{-3}$ imp.s⁻¹ a detekční limit pro ⁹⁹Tc a ⁹⁰Sr je menší než 1.5 mBq.

GM počítač nemůže být efektivně použit pro stanovení radionuklidů, které emitují **elektrony s nízkou energií, jako jsou ³H, ¹⁴C, ¹²⁹I, a ²⁴¹Pu**, v důsledku vysoké absorpce jejich beta částic v okénku detektoru. V tomto případě musí být použita technika **LSC**. Kromě schopnosti měřit nízkenergetické zářiče beta má technika LSC také výhodu žádné nebo minimální samoabsorpce, vysoké detekční účinnosti a homogenní distribuce vzorku ve scintilátorovém koktejlů, relativně jednoduché proceduře přípravy vzorků a v snadné standardizaci užitím interního nebo externího standardu. Další schopnost **LSC** je ve stanovení isotopů přeměňujících se **emisí konverzních elektronů nebo elektronovým záchytem**, jako jsou ⁴¹Ca a ⁵⁵Fe, které se uskutečňuje měřením Augerových elektronů produkovaných během těchto rozpadných procesů. Protože však Augerovy elektrony mají nízkou energii (< 20 keV), měřicí účinnost metody LSC pro tento typ radionuklidů je nízké (< 30 %). V porovnání s GM počítači je u metody LSC pozadová četnosti impulsů vyšší, nejnižší četnost impulsů pozadí u nízkopozadových LSC analyzátorů je na úrovni $2.5 \cdot 10^{-3}$ imp.s⁻¹ pro ⁹⁹Tc, zatímco pozadí u antikoincidenčně stíněného GM počítače je řádově nižší, $1.7-3.3 \cdot 10^{-3}$ imp.s⁻¹, což znamená že limity detekce LSC metody jsou horší než v případě nízkopozadových GM počítačů. Kromě toho nutnost korekcí na zhášení je další nevýhodou LSC analyzátorů, která vyžaduje další náklady na získání přesných výsledků.



HMOTNOSTNĚ SPEKTROMETRICKÉ METODY

V posledních dvaceti letech došlo k prudkému vývoji anorganické hmotností spektrometrie, ICP hmotnostní spektrometrie (**ICP-MS**) a obzvláště ICP hmotnostní spektrometrie vybavené *sector field* analyzátory s dvojitou fokusací (**ICP-SFMS**). Tyto analyzátory se staly komplementárními nebo alternativními nástroji k tradičním radioanalytickým metodám pro stanovení dlouhodobých radionuklidů. Tyto nové hmotnostně spektrometrické techniky mají příznivé charakteristiky pro stanovení dlouhodobějších radionuklidů, jako je *vysoká selektivita, dobrá přesnost, velmi nízké detekční meze, vysoká přístrojová kapacita*. Jsou obzvláště vhodné pro stanovení dlouhodobých isotopů, jejichž stanovení radioanalytickými technikami je ovlivněno nízkou hmotnostní aktivitou a nezbytností měřit preparáty velmi dlouhou dobu. Na druhou stranu uskutečnění spolehlivého stanovení metodou ICP-SFMS vyžaduje mnohdy použití vhodné separace na ultra-stopové úrovni. Vývoj vhodné přípravné a separační techniky je stále ještě nejkritičtější krokem analýzy a stále podstatně ovlivňuje použitelnost a možnosti této techniky.

Anorganická hmotnostní spektrometrie je široce používána ke stanovení koncentrace prvků na stopové a ultra-stopové úrovni měřením počtu atomů isotopů prvku. Po dobu více než 25 let se také používá ke stanovení radionuklidů (radioisotopů prvků).

Skupina hmotnostně spektrometrických metod pevné fáze SPMSM (**Solid-state mass spectrometric methods**), jako je **LA-ICP-MS** (*laser ablation ICP-MS*; čili ICP-MS s laserovou ablací), **GDMS** (**Glow discharge mass spectrometry**; čili hmotnostní spektrometrie s doutnavým výbojem) a **SIMS** (**Secondary ion mass spectrometry**; čili



HMOTNOSTNĚ SPEKTROMETRICKÉ METODY

hmotnostní spektrometrie s doutnavým výbojem) a **SIMS** (**S**econdary **i**on **m**ass **s**pectrometry; čili hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů), umožňuje přímé stanovení radionuklidů v pevné fázi bez jakékoliv chemické separaci. To velmi zjednodušuje analýzu a minimalizuje riziko kontaminace v důsledku omezené manipulace se vzorkem. Avšak interpretace a kvantifikace analytických výsledků hmotnostní spektrometrie pevné fáze je velmi problematická v důsledku komplexní závislosti síly signálu a výskytu polyatomických forem na složení a struktuře vzorku, což často zabraňuje kvantifikaci dat. Kromě toho detekční limit pro mnoho radionuklidů je nedostatečný pro přímou analýzu environmentálních vzorků. Chemická separace zájmového prvku z matrice je jeden ze způsobů zvýšení síly signálu a omezení interferencí (zvýší se blank). Ale podstatným rysem technik LA-ICP-MS nebo SIMS je získání prostorové informace o distribuci isotopů či prvků a chemická modifikace vzorku je v těchto případech na okraji zájmu.

Techniky **ICP-MS** (***I**nductively **c**oupled **p**lasma **m**ass **s**pectrometry*; čili hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou), **TIMS** (***T**hermal **i**onization **m**ass **s**pectrometry*; čili termálně ionizační hmotnostní spektrometrie), **AMS** (***A**ccelerator **m**ass **s**pectrometry*; čili akcelerátorová hmotnostní spektrometrie) a **RIMS** (***R**esonance **i**onization **m**ass **s**pectrometry*; čili rezonančně ionizační hmotnostní spektrometrie) jsou velmi citlivé hmotnostně spektrometrické techniky pro stanovení ultra-stopových úrovní isotopů, a jsou velmi široce používány ke stanovením ultra-stopových úrovní radionuklidů a k přesnému stanovení isotopických poměrů.

Výhody hlavních používaných hmotnostně spektrometrických metod jsou stručně diskutovány dále [1, 2]. Pozornost je věnována hlavně technice **ICP-MS**, která se používá v našich laboratořích ALS ve Švédsku [3].



Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP-MS a ICP-SFMS)

Metoda **ICP-MS** je nejfrekventovanější hmotnostně spektrometrická metoda používána ke stanovení prvků a isotopových poměrů v stopovém a ultra-stopovém koncentračním rozsahu. V posledních letech byla ve vzrůstající míře používána též ke stanovení radionuklidů v environmentálních, biologických vzorcích a ve vzorcích odpadu. V kontrastu s konvenčními anorganickými hmotově spektrometrickými technikami metoda ICP-MS umožňuje snadné zavádění vzorku do iontového zdroje, který je provozován za atmosferického tlaku a snadnou kvantifikační proceduru užitím vodných standardních roztoků. Po připojení laserové ablace k ICP-MS analyzátoru může být uskutečněna přímá analýza pevných vzorků.

V ICP-MS analyzátoru jsou chemické sloučeniny obsažené ve vzorku rozloženy na své atomové konstituenty v indukčně vázané argonové plasmě při teplotě plasmy cca 6000 – 8000 K. Vysoká teplota zajistí vysoký stupeň ionizace ($> 90\%$ pro většinu prvků) s nízkou frakcí vícenásobně nabitých iontů ($\sim 1\%$). Kladně nabitě ionty jsou extrahovány z indukčně vázané plasmy za atmosferického tlaku do vysokého vakua hmotnostního spektrometru pomocí speciálního rozhraní. Extrahované ionty jsou pak separovány hmotnostními filtry buď kvadrupólového typu „time of flight“ (doba letu) nebo kombinací magnetického a elektrostatického sektoru, a konečně jsou měřeny iontovým detektorem. Detekční limit ICP-MS se mění od 10^{-15} g do 10^{-8} g v závislosti na rozhraní a citlivosti přístroje. V módu nízkého rozlišení je citlivost ICP-MS spektrometru s dvojitým fokusačním sektorovým polem (technika **ICP-SFMS**) obecně vyšší než citlivost konvenčního kvadrupólového instrumentu (**ICP-QMS**). Podobně přesnost měření isotopových poměrů užitím techniky ICP-SFMS je o něco lepší než při použití techniky ICP-QMS (cca 0.1% nebo lepší vs $0.1 - 0.5\%$ pro kvadrupól). Lepší přesnosti měření isotopových poměrů (> 1 řád) může být dosaženo užitím multikolektorového (MC) intového zařízení v technice ICP-SFMS, tzv. technika **MC-ICP-SFMS**.



Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP-MS a ICP-SFMS)

Hlavním problémem při stanovení radioisotopů užitím **ICP-MS** je jev isobarických interferencí jiných prvků téže hmotnosti, např. ^{129}Xe interferující s ^{129}I a ^{238}U s ^{238}Pu .

Další důležitá **interference je z polyatomických iontů**, takových jako $^{238}\text{U}^1\text{H}$ a $^{204}\text{Pb}^{35}\text{Cl}$, které interferují s ^{239}Pu . Některé z těchto polyatomických forem mohou být od zájmového prvku odlišeny při použití **ICP-SFMS** s požadovaným hmotnostním rozlišením, ale v tomto případě se citlivost metody sníží v důsledku silné kolimace iontového svazku. Při kvadrupólové ICP-QMS metodě použití kolizní/reakční cely (collision/reaction cell) může významně potlačit interferenci izobarických iontů výběrem vhodného reakčního plynu. Další nevýhodou ICP-MS je citlivost stanovení nuklidu s nízkým výskytem na přítomnost sousedního nuklidu (M o 1 a 2 hmotnostní jednotky vyšší či nižší) s vyšším výskytem (tzv. tailing či chvostování), který omezuje její použití pro stanovení některých radionuklidů (např. vliv ^{232}Th na stanovení ^{230}Th či ^{231}Pa apod.). Řada prací byla věnována aplikacím a omezením ICP-MS ke stanovení radionuklidů [4-11].

V důsledku své vysoké citlivosti, krátké doby analýzy a relativně snadné obsluhy je metoda **ICP-MS** široce používána ke stanovení isotopů **uranu, thoria a plutonia**, ^{79}Se , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{135}Cs , ^{210}Pb , ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{231}Pa , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{243}Am , a ^{244}Cm ve vzorcích životního prostředí a ve vzorcích odpadů [1-2, 3].



Akcelerátorová hmotnostní spektrometrie (AMS)

Metoda akcelerátorové hmotnostní spektrometrie, AMS, vznikla v sedmdesátých letech minulého století a rychle začala být používána jako ultra-citlivá hmotnostně spektrometrická technika pro měření isotopů prvků, a nyní se široce používá ke stanovení radionuklidů, obzvláště dlouhodobých, jako jsou ^3H , ^{10}Be , ^{14}C , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{53}Mn , ^{59}Ni , ^{129}I , ^{182}Hf , ^{210}Pb a aktinoidy.

Téměř všechna AMS zařízení mohou být vnímána jako dva hmotnostní spektrometry (nazývané injector a analyzátor) spojené s tandemových urychlovačem. Ze stanovovaného radionuklidu se připraví pevný terč, a pak se vstříkuje do systému jako negativní iont vzniklý účinkem iontového zdroje s Cs^+ . Protože ne všechny isobary tvoří záporné ionty, mohou být při této technice potlačeny některé isobarické interference. Další eliminace polyatomických interferencí se dosáhne „stripováním“ v další části zařízení, kde se tvoří mnohonásobně nabitě kladné ionty (disociace nabitých molekulových iontů). K detekci se používá celá řada iontových detektorů. Technika AMS umožňuje měřit isotopické poměry dobře pod 10^{-10} , kde se očekává mnoho dlouhodobých radionuklidů v životním prostředí. Je to dokonce jediná technika k měření některých specifických dlouhodobých radionuklidů, jako jsou ^{10}Be , ^{26}Al a ^{32}Si . V důsledku vysoké ceny těchto zařízení se většina z nich používá k **rutinním analýzám ^{14}C pro účely datování.**

Hlavní nevýhodou AMS je to, že je použitelná pouze pro prvky, které tvoří negativní ionty v první fázi procesu. Další nevýhodou je nedostatek flexibility při přechodu od jednoho prvku k jinému (i několik dní) [1-2].



Termálně ionizační hmotnostní spektrometrie (TIMS)

Metoda TIMS je užívána ke stanovení isotopického složení a koncentrací různých prvků, včetně radionuklidů některých prvků, jako jsou uran, thorium, plutonium od 80. let minulého století. Při této technice je malý objem (pod 1 μl) vodného roztoku, obsahující zájmový nuklid v nanogramovém až mikrogramovém rozsahu, deponován na čistém povrchu vlákna, nejčastěji z vysoce čistého Re, a je odpařen k suchu. Nejpoužívanější technika TIMS pracuje se dvěma vlákny (jedno pro odpařování vzorku, druhé k ionizaci odpařených atomů), které jsou uspořádány navzájem proti sobě. V důsledku nízké počáteční energie vytvořených iontů (0.1 – 0.2 eV) na horkém termálním povrchu, většinou hmotnostní spektrometr s jednoduchým magnetickým sektorovým polem je dostatečný pro iontovou separaci. Zavedení plně automatizovaných TIMS spektrometrů s mnoha-detektorovým systémem během posledních 20 let zlepšilo možnosti TIMS v mnoha aspektech. Jde o možnost dosažení vysoké interní preciznosti (0.001 % nebo lepší pro isotopické poměry) a dále o aplikaci korekční metodologie ke korekci izobarických interferencí. Limitujícím faktorem přesnosti měření isotopických poměrů v TIMS jsou hmotnostní diskriminace instrumentu (např. iontový optický systém nebo iontový detektor) a hmotnostní frakcionizační efekty (způsobené během odpařování vzorku, kde se měřený isotopický poměr mění s časem). Tyto inherentní efekty limitující možnosti TIMS k měření isotopických poměrů mohou být odstraněny odlišnou interní kalibrační technikou nebo užitím isotopického referenčních materiálů s velmi dobře známým isotopickým poměrem zájmového prvku. Kromě U, Th a Pu se TIMS také používá pro mnoho dalších radionuklidů, jako jsou ^{41}Ca , ^{241}Am , ^{242}Cm , ^{126}Sn , ^{226}Ra , ^{228}Ra [1-2].



Rezonančně ionizační hmotnostní spektrometrie (RIMS)

Metoda RIMS jako vysoce selektivní a citlivá hmotnostně spektrometrická technika pro ultra-stopové a isotopové analýzy je užívána pro analýzu mnoha radionuklidů, jako jsou ^{41}Ca , ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{135}Cs , ^{210}Pb , ^{236}U , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , a ^{244}Pu v životním prostředí, v biologických vzorcích a ve vzorcích odpadu. V RIMS jsou pevné nebo kapalné vzorky odpařeny a atomizovány atomovým svazkem zdroje (např. termálním odpařováním na horkém Re vláknu nebo odpařováním vzorku účinkem elektronového paprsku). Jeden nebo ve většině případů více laserů je naladěno přesně na vlnovou délku vyžadovanou pro excitované stavy a ionizaci odpařených atomů, aby se dosáhlo vysoké selektivní rezonanční ionizace zájmového prvku. RIMS poskytuje řadu výjimečných vlastností v porovnání s ostatními hmotnostně spektrometrickými technikami, jako je téměř kompletní potlačení isobarické interference, jež je lepší než 10^8 , dosažené specifickými optickými přechody, obzvláště v mnohastupňových excitacích; vysoká **celková citlivost s detekčními limity v řádu 10^{-15} - 10^{-18} g**, umožněná vysokou ionizační účinností, vysoce trasmisními hmotnostními spektrometry a nízkopozadovou iontovou detekcí; vysoká isotopická selektivita s hodnotami 10^{13} a vyššími, které je dosaženo kombinováním isotopového výskytu citlivého hmotnostního spektrometru a optické isotopové selektivity v laserovém excitačním procesu. V současnosti **neexistují komerční RIMS instrumenty**, což činí tuto techniku spíše vzácnou v porovnání s ostatními popsanými hmotnostně spektrometrickými technikami [1-2].



Hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů (SIMS)

SIMS je povrchová analytická technika, která se hlavně používá pro mapování povrchu a hloubkové profilování prvků a/nebo isotopických poměrů. **Hloubkového rozlišení v nanometrovém rozsahu** může být v závislosti na technice buzení dosaženo. SIMS také umožňuje **mikrolokální analýzu v sub-mikrometrovém rozsahu**, např. analýzu lokálních inkluzí nebo nečistot. Je docela často používána k charakterizaci malých částic, aerosolů, jakož i kapalných nebo pevných inkluzí. SIMS může být aplikována k charakterizaci materiálů s detekčním limitem až v ng/g. SIMS umožňuje precizní měření isotopových poměrů s precizností v rozsahu 0.01 – 1 %, při aplikaci multikolektorů může být dosaženo precizností 0.002 %. Avšak kvantifikace analytických výsledků je v SIMS velmi obtížná v důsledku velkého vlivu matrice. Nicméně, pokud se použijí **matricové referenční materiály** dostupné pro SIMS, přesná analytická data mohou být získána. Při metodě SIMS je pevný povrch vzorku buzen bombardováním fokusovaným primárním iontovým svazkem (Ga^+ , Cs^+ , O_2^+ nebo O^-), vybuzené sekundární ionty jsou separovány hmotnostním spektrometrem podle poměrů jejich hmotnosti k náboji. Separované sekundární ionty jsou pak sbírány pro pulsní nebo proudová měření, jako hmotnostní spektra, v hloubkových nebo povrchových profilech. SIMS byla také použita ke stanovení radionuklidů, zejména radionuklidů v environmentálních „horkých“ částicích, a ke stanovení prostorové distribuce radionuklidů v materiálech [1-2].



Hmotnostní spektrometrie s doutnavým výbojem (GDMS)

GDMS byla zavedena jako mocná a účinná analytická metoda pro přímé stanovení stopových prvků a pro **profilovou hloubkovou analýzu pevných vzorků**. Jako iontový zdroj se v technice GDMS používá **argonových doutnavý výboj** za tlaku 0.1 – 10 torrů. **Katódový povrch se skládá z materiálu vzorku** a je buzen ionty Ar^+ , které se tvoří v nízkotlaké argonové plasmě a jsou urychlovány směrem ke katódě. Vybuzené neutrální částice vzorku jsou pak ionizovány v doutnavém výboji plasmy („negativní doutnavý výboj“) Penningovou a/nebo elektronovou impaktní ionizací a procesy výměny náboje. Zájmové ionizované ionty jsou pak detekovány hmotnostní spektrometrií. Pro přímou analýzu pevných vzorků jsou na analytickém trhu po dobu mnoha let dostupné komerční hmotnostní spektrometry se stejnosměrným doutnavým výbojem, VB-9000 (VG-Elemental, Thermo Instruments, UK), což jsou SF hmotnostní spektrometry s dvojitou fokusací s inverzní Nier-Johnsonovou geometrií. Analýza nevodivých materiálů pomocí stejnosměrné d.c. GDMS je obtížná v důsledku nabíjení povrchu vzorku. Rozdílné techniky, jako je míchání napráškovaného nevodivého vzorku s práškovým kovem (nebo vysoce čistým grafitem), nebo užití sekundární katódy, jsou proto používány pro analýzu vzorků elektrických izolátorů pomocí d.c. GDMS. Metoda GDMS může být použita pro stanovení radionuklidů, jako jsou ^{237}Np , ^{137}Cs a ^{90}Sr . Protože je vzorek přímo analyzován, příprava vzorků je velmi jednoduchá, což minimalizuje riziko kontaminace. Je také vhodná pro rychlou analýzu, kdy jsou radiologické metody normálně časově náročné. Avšak, v důsledku **nízké citlivosti a nesnadné dostupnosti GDMS přístroje, je aplikace GDMS ke stanovení radionuklidů velmi omezená** [1-2].



Porovnání radiologických a hmotnostně spektrometrických metod pro stanovení radionuklidů

Pro stanovení mnoha specifických radionuklidů mohou být použity jak **radiologické**, tak **hmotnostně spektrometrické metody**, použití té které metody má přímou vazbu k detekčním limitům, analytické přesnosti a kapacitě, a k dostupnosti metody. Kromě toho parametry procedury přípravy vzorků, jako jsou doba trvání analýzy, komplexita, měřicí doba, interference, nároky na pracovní sílu a cena, by měly být uvažovány při výběru analytické metody. V **běžné radiochemické laboratoři** se z důvodů vysoké selektivity a přesnosti a snadné dostupnosti radiologických přístrojů, stanovení krátkodobých radionuklidů ($T_{1/2} < 10 \text{ r}$), zvláště těch, které emitují vhodné záření gama, **výlučně provádí radiologickými metodami**. **Hmotnostně spektrometrické metody mají jednoznačnou výhodu v případě dlouhodobých zářičů alfa a i jiných dlouhodobějších radionuklidů.**

V **tabulce 1** je pro několik vybraných radionuklidů uvedeno ilustrativní porovnání těchto dvou technik [1-2]. V případě hmotnostní spektrometrie je pozornost věnována technikám ICP, které jsou ze všech hmotnostně spektrometrických metod nejdostupnější.



Porovnání radiologických a hmotnostně spektrometrických metod pro stanovení radionuklidů

Tabulka 1: Porovnání radiologických metod a hmotnostní spektrometrie ICP pro několik vybraných radionuklidů [1-2].

Nuklid / Vzorek	Detekční metoda	Příprava terče / preparátu	Detekční limit	Separační doba	Měřící doba
^{90}Sr / voda	GM počítač	Srážení $\text{Y}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	5 mBq	1-2 d/ 20 d*	3-5 h
^{90}Sr / voda, mléko	GM počítač LSC, Čerenkov	Roztok Sr	10 mBq	1-2 d/ 20 d*	2.5-3 h
^{90}Sr / vz. ŽP	LSC	Roztok Sr	10 mBq	1-2 d/ 20 d*	3-5 h
^{90}Sr / voda	^{90}Sr / voda ICP-SFMS	Roztok Sr	55 Bq/L	1-3 h	5-10 min
$^{239+240}\text{Pu}$ / vz. ŽP	α -spektrometrie	-	0.02 mBq	3-4 d	3 d
^{239}Pu , ^{240}Pu / vz. ŽP	ICP-SFMS	-	0.02 mBq	3-4 d	20 min



Porovnání radiologických a hmotnostně spektrometrických metod pro stanovení radionuklidů

Tabulka 1: pokračování

Nuklid / Vzorek	Detekční metoda	Příprava terče / preparátu	Detekční limit	Separační doba	Měřicí doba
^{99}Tc / vz. ŽP	GM počítač	Tc na disku	1.5 mBq	1-2 d/ 7 d [#]	3-4 h
^{99}Tc / vz. ŽP	LSC	Roztok Tc	1.5 mBq	1-2 d/ 7 d [#]	2 h
^{99}Tc / sediment, mořská voda	ICP-SFMS	Roztok Tc	0.16–2.29 mBq	1-2 d	10-20 min
^{226}Ra / vz. ŽP	γ -spektrometrie	-	0.1-1 Bq	-	5 h
^{226}Ra / voda	γ -spektrometrie	-	80 mBq	-	40 L
^{226}Ra / voda	ICP-MS	-	0.1-0.5 mBq	2-4 h	10 min
^{226}Ra / voda	γ -spektrometrie	-	100 mBq	-	



Porovnání radiologických a hmotnostně spektrometrických metod pro stanovení radionuklidů

Tabulka 1: vysvětlivky

Poznámky k Tabulce 1:

- * - pro radiologické metody, když se měření ^{90}Y ; 2-3 týdny nárůstu jsou třeba k nárůstu ^{90}Y ze separovaného ^{90}Sr
- # - pro radiologické metody, když je $^{99\text{m}}\text{Tc}$ použito jak stopovač; další 5-7 dny rozpadu jsou třeba po separaci k odstranění veškerého $^{99\text{m}}\text{Tc}$, které interferuje při měření pomocí GM počítače či LSC



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

V posledních dvaceti letech došlo k prudkému vývoji anorganické hmotností spektrometrie, ICP hmotnostní spektrometrie (ICP-MS) a obzvláště ICP hmotnostní spektrometrie vybavené *sektor field* analyzátory s dvojitou fokusací (ICP-SFMS). Tyto analyzátory se staly komplementárními nebo alternativními nástroji k tradičním radioanalytickým metodám (jako je alfa-spektrometrie či kapalinová scintilační spektrometrie LSC) pro stanovení dlouhodobých radionuklidů. Tyto nové hmotnostně spektrometrické techniky mají příznivé charakteristiky pro stanovení dlouhodobějších radionuklidů, jako je vysoká selektivita, dobrá přesnost, velmi nízké detekční meze, vysoká přístrojová kapacita. Jsou obzvláště vhodné pro stanovení dlouhodobých isotopů, jejichž stanovení radioanalytickými technikami je ovlivněno nízkou hmotnostní aktivitou a nezbytností měřit preparáty velmi dlouhou dobu. Na druhou stranu uskutečnění spolehlivého stanovení metodou ICP-SFMS vyžaduje mnohdy použití vhodné separace na ultrastopové úrovni. Vývoj vhodné přípravné a separační techniky je stále ještě nejkritičtější krokem analýzy a stále podstatně ovlivňuje použitelnost a možnosti této techniky.



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

ICP-SFMS

Metoda ICP-SFMS umožňuje přímou analýzu jistých „obtížných“ typů vzorků, které nemohou být analyzovány konvenční metodou ICP-MS. Rozdíl spočívá v konstrukci hmotnostního analyzátoru, který separuje isotopy rozdílných hmotností. V analyzátoru ICP-SFMS se místo tzv. kvadrupólu používá magnetický sektor v kombinaci s elektrostatickým analyzátozem. Sektorový přístroj může separovat částice s mnohem menším rozdílem hmotností než přístroj vybavený kvadrupólem. Tato technika se proto často nazývá ICP-MS spektrometrie s vysokým rozlišením (*high resolution*) - HR-ICP-MS. Její vyšší rozlišení umožňuje zabránit interferencím, které se vyskytují v jistých typech vzorků, např. v mořské vodě nebo v biologických vzorcích. Ve vzorcích, kde se tyto interference nevyskytují, může technika ICP-SFMS být použita v nízkém rozlišení a tak je možno dosáhnout extrémně nízkých detekčních limitů, pro některé prvky na úrovni pg/L. Standardní směrodatná odchylka měření isotopových poměrů metodou ICP-SFMS za optimálních podmínek je lepší než 0.05 % relativních (používá se k datování a dále k forenzní isotopové analýze).



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

MC-ICP-MS

Vysoké přesnosti měření izotopových poměrů je možné dosáhnout pomocí multikolektorového (MC) ICP-SFMS přístroje. V tomto přístroji je hmotnostní separace založená na stejném principu jako v ICP-SFMS. Vyšší preciznosti je dosaženo simultánním měřením až 9 izotopů pomocí individuálních detektorů. Standardní směrodatná odchylka měření izotopových poměrů je až 0.001 % relativních.

Rutinně stanovované radionuklidy v laboratořích ALS Scandinavia

V **tabulce 2** jsou pro přirozené radionuklidy s poločasem radioaktivní přeměny delším než 2 roky a pro vybrané umělé radionuklidy uvedeny hodnoty poločasu radioaktivní přeměny $T_{1/2}$ v letech [r], vypočítané hodnoty hmotnostní aktivity a_m v [Bq/ng]. Dále jsou uvedeny hodnoty LOQ (limit of quantification; mez stanovitelnosti) v [ng/L] a též v [Bq/L]. Pokud se před stanovením provádí separace a koncentrace, je to v tabulce vyznačeno.



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 2: Parametry pro stanovení vybraných radionuklidů technikou ICP-SFMS v ALS Scandinavia (hodnoty LOQ uvedené v závorce nebyly ověřeny, jde o kvalifikované odhady)

RADIO-NUKLID	$T_{1/2}$ [y]	a_m [Bq/ng]	Pitná voda LOQ [ng/L]	Pitná voda LOQ [Bq/L]	Mořská voda LOQ [ng/L]	Mořská voda LOQ [Bq/L]
^{238}U	4.468E+09	1.24E-05	0.5	6.2E-06	5	6.2E-05
^{235}U	7.038E+08	8.00E-05	0.05	4.0E-06	0.5	4.0E-05
^{234}U	2.455E+05	0.230	0.005	0.001	0.05	0.012
^{231}Pa	32760	1.75	(0.05)	(0.087)	(0.5)	(0.87)
^{232}Th	1.405E+10	4.06E-06	0.5	2.0E-06	5	2.0E-05
^{230}Th	7.538E+04	0.763	0.05	0.038	0.5	0.381
^{228}Th	1.9131	30320	0.0050	152	0.05	1516
^{227}Ac	21.773	2676	(0.0001)	(0.27)	(0.0001)	(0.27)



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 2: Pokračování

RADIO-NUKLID	$T_{1/2}$ [y]	a_m [Bq/ng]	Pitná voda LOQ [ng/L]	Pitná voda LOQ [Bq/L]	Mořská voda LOQ [ng/L]	Mořská voda LOQ [Bq/L]
^{228}Ra	5.75	10088	0.0001*	1.01*	0.0001*	1.01*
^{226}Ra	1600	36.6	0.0001*	0.004*	0.0001*	0.004*
^{210}Pb	22.3	2825	(0.0010)	(2.8)	(0.0001)	(2.8)
^{233}U	1.592E+0 5	0.357	0.005	0.002	0.05	0.018
^{236}U	2.342E+0 7	0.00239	0.005	0.00001	0.05	0.00012
^{239}Pu	24110	2.29	0.001*	0.002*	0.001	0.002*
^{240}Pu	6563	8.40	0.001*	0.008*	0.001	0.008*
^{228}Ra	5.75	10088	0.0001*	1.01*	0.0001*	1.01*

Hodnoty označené "*" jsou po provedení separace/koncentrace.



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

- V případě ^{226}Ra a ^{228}Ra se používá koncentrace na ionexu Dowex 50W a případně separace pomocí specifických sorbentů **Ln** a **Sr** firmy EICHRON Europe Laboratories, Francie. Pro separaci isotopů U, Th a aktinidů se používají sorbenty **UTEVA**, **TEVA**, **TRU** a Actinides též od firmy EICHRON Europe Laboratories, Francie.
- V **tabulce 3** jsou uvedeny výsledky mezilaboratorního porovnávání **IAEA-CU-2008-03** pořádaném IAEA, Vídeň [12]. Stanovené hmotnostní aktivity isotopů U metodou ICP-SFMS velmi dobře souhlasí se vztažnými hodnotami, stanovení má i nízkou nejistotu stanovení. Stanovení ^{226}Ra metodou ICP-SFMS bylo provedeno bez nakoncentrování a separace, z 20násobného ředění, má tudíž poměrně velkou nejistotu stanovení, v rámci nejistot měření souhlasí se vztažnými hodnotami. K dispozici nebylo dostatek vzorku k nakoncentrování ^{226}Ra na zvýšení přesnosti a preciznosti stanovení.
- V současné době se v rámci ALS používá metoda **ICP-SFMS** zejména ke stanovením isotopů **U** a **Th** ve vodách, kde tato metoda nemá konkurenci z hlediska přesnosti, preciznosti, komplexnosti, rychlosti stanovení a konečně i ceny stanovení. V **tabulce 4** jsou na ukázkou uvedeny výsledky stanovení isotopů U a Th ve vzorcích podzemní vody, v rámci uranové prospekce. Objemová aktivita ^{230}Th je pod mezí stanovitelnosti 4 mBq/L, objemová aktivita ^{232}Th je nižší než 100 $\mu\text{Bq/L}$ a pohybuje se v rozmezí 1 - 100 $\mu\text{Bq/L}$. Objemová aktivita ^{238}U je v rozmezí 1 – 188 mBq/L, aktivita jeho dceřinného nuklidu ^{234}U je v rozmezí 2.5 – 392 mBq/L, a jak je v podzemních i povrchových vodách obvyklé, je aktivita ^{234}U cca 1.3 – 6.2 krát vyšší než aktivita ^{238}U . Aktivita ^{235}U je v očekávaném poměru k aktivitě ^{238}U , a to i při velmi nízkých aktivitách ^{238}U .



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 3: Výsledky analýz izotopů ^{238}U , ^{234}U a ^{226}Ra ve vzorcích MPZ IAEA-CU-2008-3

Nuklid	Vzorek	Metoda	Vztažná hodnota MZP [Bq/kg]	Stanovená hmotnostní aktivita [Bq/kg]	Rozšířená nejistota U [%]	z-score	Stanovená (vypočtená) koncentrace [pg/kg]
^{238}U	1	ICP-SFMS	0.36	0.38	6.8	0.74	30556857
^{234}U	1	ICP-SFMS	0.56	0.59	13	0.71	2563
^{226}Ra	1	ICP-SFMS	0.69	0.512	43	-2.58	14.0
^{226}Ra	1	Scint.eman.	0.69	0.701	7.3	0.16	19.2
^{238}U	2	ICP-SFMS	1.25	1.19	1.3	-0.64	95691209
^{234}U	2	ICP-SFMS	1.20	1.18	11	-0.22	5126
^{226}Ra	2	ICP-SFMS	1.93	1.646	22	-1.47	45.0
^{226}Ra	2	Scint.eman.	1.93	1.793	12	-0.71	49.0

Stanovená (ICPICPPoznámka: Koncentrace ^{226}Ra měřena metodou ICP-SFMS z 20násobného ředění)



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 4: Výsledky stanovení isotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th a ^{230}Th ve vzorcích podzemní vody metodou ICP-SFMS (objemové aktivity nad 1 mBq/L jsou podbarveny)

Vzo- rek	^{230}Th [mBq/L]	^{232}Th [μBq/L]	^{234}U [mBq/L]	^{235}U [mBq/L]	^{238}U [mBq/L]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr
001	< 4	6.9	2.5	0.049	1.0	2.42	0.047
002	< 4	0.8	20	0.36	7.5	2.69	0.048
003	< 4	18	18	0.33	7.1	2.53	0.047
004	< 4	26	12	0.25	5.3	2.17	0.047
005	< 4	6.5	93	1.4	29	3.20	0.047
006	< 4	1.2	2.5	0.06	1.2	2.10	0.047
007	< 4	11	26	0.42	9.0	2.91	0.047
008	< 4	7.7	5.1	0.10	2.0	2.50	0.047



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 4: Výsledky stanovení isotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th a ^{230}Th ve vzorcích podzemní vody metodou ICP-SFMS (objemové aktivity nad 1 mBq/L jsou podbarveny) - pokračování

Vzo- rek	^{230}Th [mBq/L]	^{232}Th [μBq/L]	^{234}U [mBq/L]	^{235}U [mBq/L]	^{238}U [mBq/L]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr
009	< 4	4.9	13	0.10	2.1	6.19	0.049
010	< 4	11	17	0.26	6.0	2.90	0.044
011	< 4	15	20	0.30	6.4	3.14	0.046
012	< 4	29	10	0.16	3.4	2.94	0.046
013	< 4	9.3	8.1	0.14	3.0	2.64	0.047
014	< 4	24	88	2.2	48	1.83	0.047
015	< 4	15	43	1.0	23	1.88	0.045
016	< 4	20	84	3.0	64	1.31	0.047



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 4: Výsledky stanovení isotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th a ^{230}Th ve vzorcích podzemní vody metodou ICP-SFMS (objemové aktivity nad 1 mBq/L jsou podbarveny) – pokračování 2

Vzo- rek	^{230}Th [mBq/L]	^{232}Th [μBq/L]	^{234}U [mBq/L]	^{235}U [mBq/L]	^{238}U [mBq/L]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr
017	< 4	1.6	219	8.0	172	1.27	0.047
018	< 4	1.6	219	8.1	170	1.29	0.047
019	< 4	26	392	8.7	188	2.08	0.046
020	< 4	6.9	48	0.96	20	2.37	0.047
021	< 4	10	25	0.61	13	1.96	0.047
022	< 4	100	136	3.7	79	1.73	0.046
023	< 4	11	60	1.4	31	1.93	0.047
024	< 4	6.1	8.1	0.15	3.1	2.56	0.047



METODY HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE ICP POUŽÍVANÉ V LABORATOŘÍCH ALS SCANDINAVIA

Tabulka 4: Výsledky stanovení isotopů ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U , ^{232}Th a ^{230}Th ve vzorcích podzemní vody metodou ICP-SFMS (objemové aktivity nad 1 mBq/L jsou podbarveny) – pokračování 3

Vzorek	^{230}Th [mBq/L]	^{232}Th [μBq/L]	^{234}U [mBq/L]	^{235}U [mBq/L]	^{238}U [mBq/L]	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr	$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ poměr
025	< 4	11	17	0.37	7.9	2.10	0.047
026	< 4	6.9	8.1	0.21	4.5	1.80	0.046
Průměr	< 4	19	104	3.0	63	1.85	0.0466
sm.odch.		26	112	3.2	69	0.39	0.0006
RSO %		139 %	109 %	108 %	108 %	21.3 %	1.40 %

