

RÁDIOMETRICKÉ METÓDY A METÓDY HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE PRE STANOVENIE DLHOŽIJÚCICH ŠTIEPNYCH PRODUKTOV URÁNU

MICHAELA MATULOVÁ a MAREK BUJDOŠ

Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
matulova22@uniba.sk, ugeol@fns.uniba.sk

Došlo 16.12.19, prijaté 13.5.20.

Kľúčové slová: rádiometrické metódy, hmotnostná spektrometria, dlhožijúce rádionuklidy, štiepne produkty, stanovenie

Obsah

1. Úvod
2. Prehľad metód na stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu
 - 2.1. Rádiometrické metódy
 - 2.2. Metódy hmotnostnej spektrometrie
3. Využitie rádiometrických metód pre stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu
4. Využitie metód hmotnostnej spektrometrie pre stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu
5. Záver

1. Úvod

Stanovenie dlhožijúcich rádionuklidov najmä v geologických¹, biologických², klinických vzorkách³, vo vzorkách zo životného prostredia^{2,4-6} a v rádioaktívnom odpade⁷⁻¹⁵ má čoraz väčší význam. Charakterizácia rádioaktívneho odpadu je dôležitá v súvislosti s dlhou dobou polpremeny niektorých rádionuklidov a možnosťou ich uvoľnenia do životného prostredia po ukončení životnosti úložisk jadrového odpadu a hlbinných geologických úložísk vyhoreného jadrového paliva. Dlhožijúce štiepne produkty uránu ⁷⁹Se, ⁹³Zr, ⁹⁹Tc, ¹⁰⁷Pd, ¹²⁶Sn, ¹²⁹I a ¹³⁵Cs patria medzi významnú zložku v jadrových odpadoch v rámci dlhodobého riadenia úložiska vyhoreného jadrového paliva. Výskum vhodnej techniky na stanovenie týchto rádionuklidov je dôležitý najmä pre inštitúcie zaoberajúce sa spracovaním odpadu, vyradovaním jadrových elektrární alebo kvantitatívnou analýzou rádionuklidov vo vzorkách zo životného prostredia (ako napr. IAEA, angl. International Atomic Energy Agency alebo Andra, franc. Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, angl.

The French Agency of Nuclear Wastes)¹⁶.

Menšia doba polpremeny znamená vyššiu hodnotu špecifickej aktivity, a tým pádom so zvyšujúcou sa dobou polpremeny senzitivita stanovenia rádiometrickými metódami klesá. Bežné rádiochemické metódy vyžadujú vysoko efektívnu separáciu, čím sa predlžuje čas celkového stanovenia. Metódy hmotnostnej spektrometrie sa v posledných rokoch dostávajú do popredia, vzhľadom na svoju vysokú citlivosť a výhodným hodnotám medze stanovenia. Je preto nevyhnutné porovnať a zhodnotiť metodiky stanovenia pre dlhožijúce štiepne produkty uránu alebo načrtnúť nové vhodné metodiky pre ich kvalifikáciu a kvantifikáciu, kvôli neustále sa zvyšujúcemu množstvu jadrového odpadu a vyhoreného jadrového paliva.

2. Prehľad metód na stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu

2.1. Rádiometrické metódy

Pre stanovenie aktivity rádionuklidov sa v minulosti používal najmä Geiger-Müllerov detektor (GM)¹⁷, avšak v posledných rokoch sa na stanovenie beta žiarenia často používa kvapalinová scintilačná spektrometria (LSC, angl. liquid scintillation counting)^{2,8,9,15,18-21} a na stanovenie gama žiarenia vysoko čistý germániový detektor (HPGe angl. high purity germanium)^{2,8,18,22}. GM detektor nemôže byť použitý pre stanovenie rádionuklidov emitujúcich nízku energiu elektrónov, ako napríklad ¹²⁹I. Účinnosť GM detektora sa pohybuje v hodnotách 10–70 % a závisí od energie emitovaných elektrónov, hrúbky zdroja a vlastností počítateľa²³. Výhodou je jeho nízka cena. Rozsiahla využiteľnosť a citlivosť LSC robia z tejto metódy obľúbenú metódu pre detekciu a kvalifikáciu rádionuklidov. LSC má okrem schopnosti merať nízkoenergetické žiarenie tiež výhodu, že nemá žiadnu alebo minimálnu samoabsorpciu, vysokú účinnosť, homogénnu distribúciu vzorky v scintilačnom kokteile, relatívne jednoduchý postup prípravy vzorky a ľahkú štandardizáciu pomocou interného alebo externého štandardu^{9,24}. Sprievodné gama žiarenie, ktoré vyžarujú niektoré z dlhožijúcich štiepných produktov uránu, je možné merať gama spektrometriami. Výhodou merania gama žiarenia je, že vzorka vo väčšine prípadov nepotrebuje špeciálnu úpravu pred meraním, čo urýchljuje a zjednodušuje analýzu a znižuje možnosť kontaminácie vzorky. Na meranie žiarenia gama sa v posledných rokoch používa HPGe detektor. Výhodou HPGe oproti staršiemu Ge(Li) detektoru je možnosť oveľa väčších rozmerov zariadenia, čo vplyva na vlastnosti detekcie gama žiarenia (citlivosť, vysoké energetické rozlíšenie atď.)²⁴.

2.2. Metódy hmotnostnej spektrometrie

Hmotnostná spektrometria je univerzálna a mimoriadne citlivá analytická metóda pre stanovenie analytov v stopových a ultrastopových koncentráciách a stanovenie ich izotopového pomeru. Nízke koncentrácie možno očakávať najmä v prípadoch stanovenia rádionuklidov, ktoré sú dôležitými indikátormi jadrových nehôd (napr. ^{129}I , ^{79}Se , ^{99}Tc) a ktoré slúžia na výskum transportu vzdušných más (^{129}I) a vody (^{135}Cs , ^{99}Tc , ^{129}I). Vzhľadom na nízky štiepny výťažok dlhožijúcich štiepných produktov uránu, sa očakávajú taktiež relatívne nízke koncentrácie v rádioaktívnom odpade. Širšia aplikácia hmotnostnej spektrometrie na stanovenie dlhožijúcich rádionuklidov sa očakáva s nárastom jej citlivosti a presnosti. Medzi najpoužívanejšie hmotnostné spektrometrické metódy na stanovenie dlhožijúcich rádionuklidov patria: hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS, angl. inductively coupled plasma mass spectrometry) (cit. ^{4-6,12-14,16,18,25-41}), hmotnostná spektrometria s termálnou ionizáciou (TIMS, angl. thermal ionization mass spectrometry) (cit. ^{1,33,42-46}), akcelerátorová hmotnostná spektrometria (AMS, angl. Accelerator Mass Spectrometry) ^{45,47-56}, hmotnostná spektrometria sekundárných iónov (SIMS, angl. Secondary Ion Mass Spectrometry) ³ a hmotnostná spektrometria s rezonančnou ionizáciou (RIMS, angl. Resonance Ionization Mass Spectrometry) ⁵⁷.

V posledných rokoch sa pre stanovenie dlhožijúcich produktov štiepenia uránu vo vzorkách zo životného prostredia, najmä na hodnotenie kontaminácie pri spracovaní jadrového paliva, po skúškach jadrových zbraní a nehodách na jadrových zariadeniach, najčastejšie používa metóda ICP-MS. Pomer počtu zaregistrovaných iónov analytu k celkovému počtu meraných iónov analytu v matrici, predstavuje pri ICP-MS interval od 10^{-5} do 10^{-8} a závisí od interferencií, vlastností prístroja a hmotnosti analytu.

Analyt, viacero analytov alebo izotopové pomery analytov ako napr. $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ a $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ sa stanovujú v kvapalných vzorkách alebo v pevnej vzorke po digerovaní ^{41,58}. Hlavným problémom spojeným s analýzou rádioaktívnych odpadov alebo vzoriek zo životného prostredia je výskyt izobarických interferencií s rovnakým pomerom hmotností (m/z). Riešením je použitie ICP-MS s vysokým rozlíšením ²⁷, ICP-MS s reakčnou (resp. kolíznou) celou ⁵⁹, ICP-MS s viacnásobným iónovým kolektorovým systémom ²⁸ alebo použitie špeciálnych postupov zavádzania vzoriek a spájania techník, ako je chromatografia ⁴ a kapilárna elektroforéza (CE, angl. capillary electrophoresis) ⁶⁰, ktoré oddelením analytov od matrice môžu pomôcť predchádzať problémom. TIMS je už mnoho desaťročí často používanou analytickou technikou. Vnútna presnosť pri meraní izotopových pomerov rádionuklidov s dlhou dobou polpremeny predstavuje 0,01 % (cit. ⁶¹). Limitujúce faktory pre presnosť meraných izotopových pomerov v TIMS sú spojené so schopnosťou hmotnostného rozlíšenia prístroja a účinkami hmotnostnej frakcionácie vznikajúcimi pri odparovaní vzorky. Časovo náročné postupy prípravy vzoriek (vrátane rozkladu tuhých vzoriek

a separácie stopových matric) a nedostatok schopnosti merania zároveň viacerých analytov sú nevýhody v dôsledku ktorých sa rokmi zväčšuje záujem o ICP-MS a AMS (cit. ^{23,45}). AMS je citlivá metóda, ktorej vlastnosti umožňujú stanovenie izotopových pomerov výrazne pod 10^{-10} . Nevýhodou je cena AMS, čo spôsobuje ich obmedzený počet v laboratóriách. RIMS a AMS sú veľmi senzitívne metódy, ktoré majú medzu stanovenia o dva rády nižšie ako rádiometrické metódy ^{52,62}. SIMS je citlivá analytická povrchová technika, pričom presnosť stanovenia pomeru izotopov sa pohybuje medzi 0,01 % a 1 %, ale použitím viacerých kolektorov iónov je možné dosiahnuť presnosť 0,002 %. Problém predstavuje kvantifikácia výsledkov, ktorá je pri použití SIMS veľmi náročná kvôli účinkom matrice ^{3,23}.

3. Využitie rádiometrických metód pre stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu

Rádioizotop ^{79}Se je čistý beta žiaric ($E_{\max}=156,3$ keV) so zatiaľ nejednotne určenou dobou polpremeny ($3,27 \cdot 10^5$ roka (cit. ¹⁹); $2,78 \cdot 10^5$ roka (cit. ⁵⁶) atď.). Vzhľadom na nízku emisiu energie, je nutné, aby pri použití LSC bola chemická separácia vysoko efektívna, a taktiež musí poskytovať veľmi vysoké faktory dekontaminácie. Po chemickej separácii sa vzorka zmieša so scintilačným koktejlom, napr. Ultima Gold™ AB (cit. ^{19,20}). Pri meraní použitím LSC, sa ^{79}Se môže stanoviť v energetickom okne pre ^3H (cit. ¹⁹). Dulanská a spol. ²⁰ merali ^{79}Se použitím LSC (TriCarb 3100 TR) v energetickom okne 3–80 keV a na kalibráciu použili ^{14}C ($E_{\max}=156,5$ keV), keďže má podobnú maximálnu hodnotu energie beta žiarenia. Metóda sa aplikovala na stanovenie ^{79}Se v rádioaktívnych koncentráciách z jadrových elektrární na území SR.

^{93}Zr je čistý beta žiaric ($E_{\max}=60$ keV) s dobou polpremeny $1,64 \cdot 10^6$ roka (cit. ⁶³). Vzniká štiepením uránu, a je taktiež produkt aktivácie ^{92}Zr . Z dôvodu nízkej absorpcie prierezu tepelných elektrónov, vysokej odolnosti voči korózii a vysokej tvrdosti sa zirkónium vo veľkej miere používa v konštrukciách jadrových zariadení ⁶⁴. Pri rádiometrickom meraní môže taktiež ako interferent figurovať ^{95}Zr , ktorý vzniká pri aktivácii, a preto sa uprednostňujú metódy hmotnostnej spektrometrie. Pri meraní ^{93}Zr použitím LSC je nutné odstrániť zo vzorky beta a beta-gama žiarice ako $^{54}\text{Mn}^+$, $^{55}\text{Fe}^+$, $^{60}\text{Co}^+$, $^{63}\text{Ni}^+$, $^{65}\text{Ni}^+$, $^{65}\text{Zn}^+$, $^{90}\text{Sr}^+$, $^{90}\text{Y}^+$, $^{94}\text{Nb}^+$, $^{133}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{Cs}^+$, $^{152}\text{Eu}^+$ a $^{241}\text{Pu}^+$ (cit. ²¹), ktoré sa často nachádzajú v nízko-aktívnom rádioaktívnom odpade (LLW, angl. low-level waste) a stredne-aktívnom rádioaktívnom odpade (ILW, angl. intermediate-level waste). Príkladom je práca od Espartero a spol. ²¹, ktorí použili LSC (TriCarb 2750 TR/LL) s minimálnou detekčnou účinnosťou 60 % pre ^3H a minimálnou detekčnou účinnosťou 95 % pre ^{14}C . Chemickou separáciou boli odstránené spomínané interferenty, s dekontaminačným faktorom až 99 %. Pri meraní použitím LSC (TriCarb 3100 TR) sa v práci od Dulanská a spol. ⁸ optimalizovalo energetické okno na 0–30 keV, aby sa minimalizovala aktivita pozadia.

Stanovenie ^{99}Tc rádiometrickými metódami je taktiež časovo náročné, pretože ^{99}Tc ($E_{\text{max}}=294$ keV) je slabý beta žiarič a je nutná selektívna chemická separácia, ktorá by mala dosahovať vysoké výťažky, vzhľadom na nízke koncentrácie vo vzorkách. Doba polpremeny ^{99}Tc je $2,1 \cdot 10^5$ roka a vzniká v jadrovom palivovom cykle a taktiež pri testovaní jadrových zbraní. Je zaujímavé sledovať jeho migráciu v životnom prostredí, keďže sa ako prvok v prírode prirodzene nenachádza, je upriamená pozornosť na jeho stanovenie vo vzorkách zo životného prostredia, kde sú jeho koncentrácie nízke, a preto sa preferujú metódy hmotnostnej spektrometrie. Najpoužívanejšia rádiometrická metóda na meranie ^{99}Tc je LSC. Meranie môže prebiehať v energetickom okne 10–90 keV, pričom bola zaznamenaná účinnosť 75 % pri meraní po dobu 120 minút. Minimálna detekovateľná aktivita pre 300 ml vzorky bola $0,17 \text{ Bq l}^{-1}$ (cit.^{8,10}).

^{107}Pd má dobu polpremeny $6,5 \cdot 10^6$. Ťažkosti pri určovaní ^{107}Pd sú spojené najmä s jeho rádiochemickými vlastnosťami. ^{107}Pd je čistý beta žiarič ($E_{\text{max}}=33$ keV) a pre identifikáciu nízkoenergetických beta lúčov je nutné úplné odstránenie interferencií. LSC (TriCarb 2900 TR) sa použil pri stanovení ^{107}Pd v rádioaktívnom odpade, v rádioaktívnych kaloch a koncentrátoch použitím scintilačného kokteilu Ultima Gold™ AB (cit.¹⁵). Andris a spol.⁹ použili pri stanovení ^{107}Pd vo vzorkách z jadrovej elektrárne použitím LSC-TDCR (angl. triple-to-double coincidence ratio, Lodestar 300 SL).

Dlhožijúci rádioizotop ^{126}Sn ($E_{\text{max}}=252$ keV) s dobou polpremeny $2,35 \cdot 10^5$ roka emituje beta a sprievodné gama žiarenie (87,6; 86,94 alebo 64,3 keV), čím sa zjednodušuje a urýchľuje jeho stanovenie vo vzorkách. Na meranie gama žiarenia dlhožijúceho rádionuklidu ^{126}Sn sa vo viacerých prácach použil HPGe detektor. Aktivita ^{126}Sn sa môže stanoviť aj pomocou jeho dcérskeho izotopu $^{126\text{m}}\text{Sb}$ v rádioaktívnej rovnováhe pri energiách 666,3 a 695 keV alebo pri energiách 666,1 a 694,8 keV. Keďže ^{126}Sn emituje aj beta žiarenie, meranie sa taktiež môže vykonať použitím LSC (Tri-Carb 2900 TR, Perkin Elmer) v optimalizovanom energetickom okne 20–120 keV, pričom sa na kalibráciu použije ^{99}Tc . Meranie použitím LSC vyžadovalo dôkladnú rádiochemickú separáciu, čím sa predĺžil čas celkového stanovenia^{8,18}.

Stanovenie rádioizotopu ^{129}I je dôležité z hľadiska monitoringu migrácie v životnom prostredí po haváriách na jadrových zariadeniach (Černobyl', Fukušima) a taktiež kvôli monitoringu rádioaktívnych emisií z jadrových zariadení a kontroly rádioaktívneho odpadu. ^{129}I je beta žiarič ($E_{\text{max}}=154,4$ keV) so sprievodným žiarením gama (39,6 keV) a sprievodným röntgenovým žiarením 29–30 keV s dobou polpremeny $1,57 \cdot 10^7$ roka. Na jeho stanovenie sa z rádiometrických metód používa LSC a HPGe detektor. Gama spektrometria bola napríklad použitá na meranie ^{129}I v štítnej žľaze, moči, morských riasach a rádioaktívnom odpade použitím HPGe detektora. Kvôli nízkej účinnosti gama detektora (<2 %), nízkej početnosti röntgenového žiarenia (7,5 %), a vysokému pozadiu, bola získaná vysoká minimálna detekovateľná aktivita 20–200 mBq, ktorá závisí od prítomnosti interferentov. Použitím LSC

a dôkladnej separácie ^{129}I sa môže zlepšiť minimálna detekovateľná aktivita na 10 mBq (cit.^{11,22}). Ukázalo sa, že pri stanovení ^{129}I je vyššia efektívnosť merania použitím LSC (60–95 %) v porovnaní s gama a röntgenovou detekciou (<5 %) (cit.²).

^{135}Cs je čistý beta žiarič ($E_{\text{max}}=894$ keV) s dobou polpremeny $2,3 \cdot 10^6$ roka. Aj keď sa momentálne tento rádioizotop cézia nepovažuje za priveľmi rádiologicky významný (^{137}Cs spolu s ^{90}Sr sa považujú za hlavných predstaviteľov rádiokontaminácie biosféry), pomer $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ je dôležitý geochemický indikátor. Rádioizotopy ^{135}Cs a ^{137}Cs majú vysoký štiepny výťažok (6,58 % a 6,22 %) pri štiepení uránu a vznikajú antropogénnou činnosťou, testami jadrových zbraní alebo jadrovo-energetickou činnosťou. Sú produktmi aktivácie ^{134}Cs a ^{136}Cs . Rádioizotop ^{135}Cs môže byť meraný použitím GM a LSC, ale nízka špecifická aktivita (43 mBq ng^{-1}) a nízka účinnosť gama spektrometrie pre ^{135}Cs robí jej stanovenie pomocou rádiometrických metód veľmi náročné²³.

Jednou z veľmi sľubných metód na analýzu dlhožijúcich štiepných produktov uránu je aktivačná analýza. Pri tejto metóde je analyzovaná vzorka aktivovaná prúdom častíc, zvyčajne neutrónmi (neutrónová aktivačná analýza). Po aktivácii sa merajú vzniknuté produkty rádiometrickou metódou, na základe čoho sa stanoví aktivita pôvodného analytu. Z dlhožijúcich štiepných produktov uránu sa konkrétne dajú stanoviť neutrónovou aktivačnou analýzou ^{99}Tc , ^{129}I a ^{135}Cs . Pre stanovenie ^{99}Tc sa používajú reakcie $^{99}\text{Tc}(n, \gamma)^{100}\text{Tc}$ a následná beta mínus premena na ^{100}Ru a reakcia $^{99}\text{Tc}(n, n')^{99\text{m}}\text{Tc}$ s následným izomérnym prechodom na ^{99}Tc . Na stanovenie ^{129}I sa používa reakcia $^{129}\text{I}(n, \gamma)^{130}\text{I}$ s následnou beta mínus premenou na výsledný ^{130}Xe . ^{135}Cs sa stanovuje reakciou $^{135}\text{Cs}(n, \gamma)^{136}\text{Cs}$ s následnou beta premenou na ^{136}Ba (cit.⁶⁵).

4. Využitie metód hmotnostnej spektrometrie pre stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu

Na stanovenie dlhožijúceho rádionuklidu ^{79}Se sa z metód hmotnostnej spektrometrie často používa ICP-MS. V porovnaní s inými dlhožijúcimi rádionuklidmi je meranie ^{79}Se použitím ICP-MS náročnejšie. Spôsobujú to interferenty $^{79}\text{Br}^+$, $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}^+$, $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+\text{H}^+$, $^{63}\text{Cu}^{16}\text{O}^+$, $^{158}\text{Gd}^{2+}$ a $^{158}\text{Dy}^{2+}$, ktoré sa buď nachádzajú vo vzorke alebo vznikajú v plazme. Vysoký ionizačný potenciál selénu ($I_{\text{Se}}=9,75$ eV) taktiež sťažuje jeho stanovenie^{19,25,27}. ICP-MS s vysokým rozlíšením a reakčné (resp. kolízne) cely nie sú schopné odstrániť všetky tieto interferencie v zložitých matriciach. Na zlepšenie selektivity merania pre ^{79}Se použitím ICP-MS sa používa napríklad elektrotermálne vyparovanie (ETV, angl. electro-thermal vaporisation)^{25,32}. Optimalizáciu postupu merania ^{79}Se vo vysokoaktívnych vzorkách použitím ETV-ICP-MS (Elan 6000, PerkinElmer) opísali vo svojej práci Comte a spol.³², ktorí ale zdôrazňujú nutnosť optimalizácie metódy vo vzorkách s nižším obsahom ^{79}Se . Pre stanovenie ^{79}Se sa taktiež pou-

živa ICP-MS s hydridovým generátorom, čo umožňuje zbaviť sa interferencií, pričom medza stanovenia mala hodnotu 100 pg ml^{-1} (cit.²⁷). Použitím hydridového generátora v ICP-QMS s hexapólovou kolíznou celou sa medza stanovenia znížila na úroveň 5 pg ml^{-1} (cit.²⁶).

V prípade stanovenia ^{93}Zr použitím hmotnostných spektrometrických metód je nutné odstrániť chemickou separáciou interferenty $^{94}\text{Nb}^+$, $^{93\text{m}}\text{Nb}^+$ a $^{93}\text{Mo}^+$. Častou metódou je stanovenie použitím ICP-MS (cit.^{28–30}), konkrétne dobré výsledky zaznamenala MC-ICP-MS (MC, angl. multi-collector). Izotopy zirkónia sa taktiež môžu merať použitím TIMS, ale nízka ionizačná účinnosť, spôsobená jeho vysokým ionizačným potenciálom ($I_{\text{Zr}}=6,84 \text{ eV}$) sťažuje jeho meranie³³. Na rozdiel od TIMS, MC-ICP-MS ponúka lepšiu ionizáciu v dôsledku plazmového zdroja iónov a systém MC zabezpečuje vysokú presnosť merania³⁴. Vysoká citlivosť a presnosť techniky MC-ICP-MS (Isoprobe, GV Instruments) s použitím techniky riedenia izotopou (ID, angl. isotope dilution technique) umožňuje stanovenie ^{93}Zr s hodnotou RSD 2 % (cit.²⁸). Perspektívnou je metóda AMS, pričom postup vývoja metódy pre stanovenie ^{93}Zr je opísaný v práci od Paveticha a spol.⁵⁵.

Pri hmotnostnom spektrometrickom stanovení ^{99}Tc vo vzorkách zo životného prostredia a v rádioaktívnych vzorkách je nutné odstrániť interferenty $^{99}\text{Ru}^+$ a $^{98}\text{MoH}^+$. V práci od Yamamoto³⁵, ktorý stanovoval ^{99}Tc v sedimentoch z Írskeho mora použitím HR-ICP-MS (HR, angl. high resolution, Plasma Trace, VG Elemental Ltd.), bola absolútna hodnota medze stanovenia $0,25 \text{ pg}$ ($0,16 \text{ mBq}$). Ďalším príkladom je meranie ^{99}Tc vo vysokoaktívnom odparenom koncentrácii použitím dvojitého zaostrenia DF-ICP-MS (DF, angl. double-focusing), pričom medza stanovenia mala hodnotu 5 pg l^{-1} , čo zodpovedá minimálnej detekovateľnej aktivite $3 \text{ } \mu\text{Bq ml}^{-1}$, v porovnaní s ICP-QMS (ELAN 6000, Perkin Elmer Sciex) na báze kvadrupólu, ktorý mal medzu stanovenia $0,1 \text{ ng l}^{-1}$ (cit.³¹). V inej práci pri stanovení ^{99}Tc v LLW použitím ICP-QMS (Thermo Xseries II Thermo) dosiahli minimálnu detekovateľnú aktivitu $8,5 \text{ mBq g}^{-1}$ ($13,6 \text{ pg g}^{-1}$) (cit.¹³). Perspektívnou metódou stanovenia ^{99}Tc je AMS, avšak nevýhodou je medza stanovenia významne závislá od množstva ^{99}Ru vo vzorke^{53,54}, pričom pre 250 ml vzorky morskej vody boli ľahko stanoviteľné koncentrácie ^{99}Tc v rozmedzí $0,2\text{--}2 \text{ pg}$, s presnosťou 10 % (1σ) (cit.⁵⁴). Ďalšou perspektívnou metódou stanovenia ^{99}Tc je TIMS, kde bola dosiahnutá minimálna detekovateľná aktivita $0,02 \text{ mBq}$ (11 fg) v geologických vzorkách¹ a RIMS, ktorú použili sa stanovenie ^{99}Tc v pôdnych vzorkách⁵⁷.

Stanoveniu ^{107}Pd metódami hmotnostnej spektrometrie sa nevenuje v súčasnosti veľa prác. Pri jeho meraní použitím ICP-MS, treba separáciou odstrániť zo vzorky interferenty $^{107}\text{Ag}^+$, $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$ (cit.⁶⁶), $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$, $^{106}\text{Pd}^1\text{H}^+$, $^{91}\text{ZrO}^+$ a prvky Rb, Sr, Y, Zr, Mo, a Cd (cit.³⁶). Medzi prvými použili Bibler a spol.¹⁴ ICP-QMS (Fisons/VG Plasmaquad) na stanovenie ^{107}Pd v HLW a v rádioaktívnom skle. Zistilo sa, že priame meranie ^{107}Pd nebolo možné z dôvodu izobarickej interferencie spôsobenej striebrom. Medzi úspešné metódy na stanove-

nie ^{107}Pd sa zaradili LA-ICP-MS (LA, angl. laser ablation, Agilent 7700x)³⁶ a ETV-ICP-MS, kde bola medza stanovenia pre ^{107}Pd $0,4 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ v Zircalloy roztoku¹⁶.

Pri meraní ^{126}Sn použitím hmotnostnej spektrometrie treba v procese úpravy vzorky odstrániť interferenty ^{126}Sb , ^{126}Te a $^{110}\text{Cd}^{16}\text{O}^+$ (cit.^{12,16}). Asai a spol.¹² opísali vo svojej práci úspešné použitie ID-ICP-MS na meranie ^{126}Sn v roztoku vyhoretého jadrového paliva pochádzajúceho z jadrovej elektrárne v Japonsku. Perspektívnou metódou na meranie ^{126}Sn je AMS. Prvé meranie ^{126}Sn použitím AMS sa uskutočnilo na zariadení ATLAS (angl. argonne tandem linac accelerator system)⁵². Autori tvrdili, že ^{126}Te sa môže úspešne oddeliť od ^{126}Sn pri vysokých energiách ($> 400 \text{ MeV}$), avšak vtedajšie merania mali nízku presnosť. Absolútne meranie ^{126}Sn z výluhu z palivových tyčí sa uskutočnilo až v Nemecku⁵¹, no merania boli vykonávané s veľkou neistotou. Stanovenie ^{126}Sn na AMS s lepšími výsledkami boli vykonané prácou Shen a spol.⁵⁰. Rádioizotop ^{126}Sn je taktiež možné merať aj použitím TIMS (cit.⁴⁴).

Na stanovenie ^{129}I sa používajú metódy ICP-MS, AMS, SIMS a TIMS. Pri hmotnostnom spektrometrickom stanovení je potrebné sa zbaviť interferentov $^{129}\text{Xe}^+$, $^{127}\text{IH}_2$, $^{89}\text{Y}^{40}\text{Ar}$, $^{115}\text{In}^{14}\text{N}$ a $^{113}\text{Cd}^{16}\text{O}$ (cit.²³). ICP-QMS je účinným nástrojom na ultrasenzitívne stanovenie ^{129}I , pričom pri použití He a H_2 ako kolíznych plynov je možné efektívne znížiť rušivú intenzitu pozadia, čo má za následok zníženie medze stanovenia v porovnaní s ICP-SFMS (SF, angl. sector field) o takmer dva rády, zo 100 na 3 ng l^{-1} (cit.^{37,38}). Nevýhodou pri meraní ^{129}I použitím ICP-MS je pamäťový efekt. Z perspektívnych metód použitých na stanovenie ^{129}I je AMS. Táto metóda dokázala merať koncentrácie ^{129}I v rozsahu 4 do 12 ng g^{-1} ($0,03\text{--}0,08 \text{ Bq g}^{-1}$) (cit.⁷). Pri meraní ^{129}I použitím AMS nepredstavuje interferencia $^{129}\text{Xe}^+$ žiadny problém. Vzhľadom na veľmi vysokú citlivosť metódy, väčšina stanovení ^{129}I vo vzorkách zo životného prostredia a geologických vzorkách sú merané použitím AMS (cit.⁴⁵). Stanovenie dlhožijúcich štípných produktov uránu vyžadujú certifikované referenčné materiály. Ich validáciou sa zaoberali Olson a spol.^{45,49} vo svojich prácach. Merali izotop ^{129}I a pomer izotopov $^{127/129}\text{I}$ v troch certifikovaných referenčných materiáloch (pôda a sedimenty) a v neskoršej práci v štyroch certifikovaných referenčných materiáloch (rôzne vzorky zo životného prostredia) použitím TIMS a AMS, pričom stanovené koncentrácie ^{129}I a pomeru $^{127}\text{I}/^{129}\text{I}$ sa takmer zhodovali s certifikovanými koncentraciami, čím potvrdili vhodnosť týchto metód. Citlivosť SIMS nie je taká vysoká v porovnaní s inými metódami, meranie je možné len v prípade, ak sú vo vzorkách prítomné vyššie koncentrácie analytu. Použitím SIMS stanovili ^{129}I v štítnej žľaze u zvierat a u človeka, pričom množstvo ^{129}I vo vzorkách sa pohybovalo okolo $10 \text{ } \mu\text{g}$ (cit.³).

Dlhožijúci rádionuklid ^{135}Cs a izotopový pomer $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ je možné stanoviť hmotnostnými spektrometrickými metódami ICP-MS, TIMS, AMS a RIMS. Izobarické interferencie predstavujú $^{133}\text{Ba}^+$, $^{134}\text{Ba}^+$, $^{135}\text{Ba}^+$, $^{137}\text{Ba}^+$, $^{133}\text{Cs}^+$, $^{95,97}\text{Mo}^{40}\text{Ar}^+$, $^{119}\text{Sn}^{16}\text{O}^+$, $^{121}\text{Sb}^{16}\text{O}^+$ a $^{119}\text{Sn}^{18}\text{O}$ (cit.^{6,42,66}). Na odstránenie izobarických interferencií sa

úspešne použilo ICP-SFMS (cit.^{5,40}), ICP-MS s reakčnou celou⁵⁹ a ICP-MS/MS s trojitým quadrupólom^{6,40}. Pri meraní ¹³⁵Cs použitím ETV-ICP-MS bola medza stanovenia v 20 µl vzorky 0,2 pg ml⁻¹ (10 µBq ml⁻¹) a 4 fg (0,2 µBq) (cit.³⁹). Hlavný problém pri stanovení ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs použitím TIMS sú interferencie ¹³⁵Ba⁺ a ¹³⁷Ba⁺. Ako prví na stanovenie pomeru ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs v sedimentoch použili TIMS Lee a spol.⁴⁶, ktorí použili TIMS vybavený odpudzovačom statického potenciálu a statickou kvadrupólou šošovkou (static retarding potential repeller and a static quadrupole lens). Veľký potenciál má metóda, ktorá je opísaná v práci Dunno a spol.⁴² na kvantifikáciu izotopových pomerov ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs v analyticky náročných matriciach, kde je koncentrácia ¹³⁷Cs nízka (12 fg g⁻¹). Aby sa ďalej potvrdila schopnosť tejto techniky kvantifikovať stopové množstvá na úrovni ^{135,137}Cs/¹³³Cs = 1·10⁻⁹, odporúča sa, aby sa známy štandard ¹³⁵Cs/¹³⁷Cs zriedil s ¹³³Cs. Stanovením ¹³⁵Cs použitím AMS sa venujú práce od MacDonald a spol.^{47,48}, pričom kvantifikácia ¹³⁵Cs pomocou sledovania výťažku ukazuje sľubnú budúcnosť pre analýzu ¹³⁵Cs vo vzorkách zo životného prostredia, akonáhle sa vyriešia jej nedostatky. Práca od Bu a spol.⁴³ porovnávala použitie ICP-MS, AMS, TIMS a RIMS pre stanovenie ¹³⁵Cs. Výsledkom bolo, že najvhodnejšia metóda na stanovenie ¹³⁵Cs je ICP-QQQ (triple quadrupole), pričom bola dosiahnutá medza stanovenia 0,04 pg ml⁻¹. ICP-QQQ je jedna z najslubnejších metód pre stanovenie dlhožijúcich štiepných produktov uránu.

5. Záver

Vzhľadom na nízku špecifickú aktivitu dlhožijúcich štiepných produktov uránu, je hmotnostná spektrometria výhodná v porovnaní s rádiometrickými technikami na kvalifikáciu dlhožijúcich rádionuklidov. Pri meraní beta žiarenia rádiometrickými metódami je potrebná dlhá a náročná chemická separácia od interferentov, prevažne iných beta žiaričov a zároveň sa vyžadujú vysoké dekontaminačné faktory (>99 %). Samotné meranie beta žiarenia si vyžaduje určitý čas a násobnosť a tým sa zvyšuje aj objem použitých chemikálií. V prípade rádioizotopov so sprievodným žiarením gama je meranie časovo nenáročné, bez potreby špeciálnej chemickej separácie. Najmä pre rádioizotopy s veľmi nízkou špecifickou aktivitou ako ¹²⁹I a ¹³⁵Cs sú metódy hmotnostnej spektrometrie výhodnejšie. Avšak, rádiometrické metódy sú stále jedinečnými metódami stanovenia rádionuklidov s krátkou dobou polpremeny (<10 roka), a taktiež nevyžadujú rozsiahle vybavenie a infraštruktúru ako hmotnostné spektrometrické zariadenia. Vzhľadom na nízke detekčné limity sa metódy hmotnostnej spektrometrie osvedčujú najmä vo vzorkách s nízkymi koncentraciami analytov, kedy je v niektorých prípadoch meranie rádiometrickými metódami nemožné. Všeobecne sa najlepšie javí metóda ICP-MS, ktorá ponúka merania širokého množstva rádionuklidov, je cenovo dostupná a sú dostupné metodiky pre kvalifikáciu všetkých dlhožijúcich štiepných produktov uránu.

LITERATÚRA

- Dixon P., Curtis D. B., Musgrave J., Roensch F., Roach J., Rokop D.: *Anal. Chem.* 69, 1692 (1997).
- Hou X., Hansen V., Aldahan A., Possnert G., Lind O. C., Lujanienė G.: *Anal. Chim. Acta* 632, 181 (2009).
- Briançon C., Jeusset J., Francese C., Omri F., Halpern S., Fragu P.: *Biol. Cell* 74, 75 (1992).
- Eroglu A. E., McLeod C. W., Leonard K. S., Mccubbin D.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 875 (1998).
- Russell B. C., Croudace I. W., Warwick P. E., Milton J. A.: *Anal. Chem.* 86, 8719 (2014).
- Zheng J., Cao L., Tagami K., Uchida S.: *Anal. Chem.* 88, 8772 (2016).
- Nottoli E., Bienvenu P., Bourlès D., Labet A., Arnold M., Bertaux M.: *Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM*, (bez editora), New York 2013.
- Dulanská S., Bilohuščin J., Remenec B., Mátel L., Silliková V.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 309, 685 (2016).
- Andris B., Pražský M., Šebesta F.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304, 123 (2015).
- Remenec B., Dulanská S., Paučová V., Mátel L. U.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 290, 403 (2011).
- Suárez J. A., Espartero A. G., Rodríguez M.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 369, 407 (1996).
- Asai S., Toshimitsu M., Hanzawa Y., Suzuki H., Shinohara N., Inagawa J., Okumura K., Hotoku S., Kimura T., Suzuki K., Kaneko S.: *J. Nucl. Sci. Technol.* (Tokyo, Jpn.) 50, 556 (2013).
- Su T.-Y., Tsai T.-L., Wu H.-C., Men L.-C.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303, 1245 (2015).
- Bibler N. E., Boyce W. T., Coleman C. J., Kinard J. F.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 234, 159 (1998).
- Dulanská S., Horváthová B., Remenec B., Mátel L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 310, 645 (2016).
- Bertaux M., Bienvenu P., Provitina O., Point C., Bilot J. B., Brochard E., Pontremoli S., Arnal N.: *Proceedings of 3rd International Conference on Nuclear Fuel Cycle for a Sustainable Future, Atalante 2008* (bez editora), French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, Montpellier 2008.
- Alkhomashi N., Monged M. H. E.: *J. Environ. Radioact.* 144, 52 (2015).
- Dulanská S., Remenec B., Bilohuščin J., Mátel L., Bujdoš M.: *Appl. Radiat. Isot.* 123, 128 (2017).
- Jörg G., Bühnemann R., Hollas S., Kivel N., Kossert K., Van Winkel S., Gostomski C. L. V.: *Appl. Radiat. Isot.* 68, 2339 (2010).
- Dulanská S., Horváthová B., Remenec B., Mátel L.: *Appl. Radiat. Isot.* 148, 35 (2019).
- Espartero A. G., Suárez J. A., Rodríguez M., Piña G.: *Appl. Radiat. Isot.* 56, 41 (2002).
- CEA-R-5947: *Optimisation of the measurement protocols of 129I and 129I/127I Methodology establishment for the measurement in environmental matrices* (2000).

23. Hou X. L., Roos P.: *Anal. Chim. Acta* 608, 105 (2008).
24. Mátel L., Dulanská S.: *Základy jadrovej chémie*. Univerzita Komenského Bratislava, Bratislava 2013.
25. Bienvenu P., Cassette P., Andreoletti G., Bé M.-M., Comte J., Lépy M.-C.: *Appl. Radiat. Isot.* 65, 355 (2007).
26. Boulyga S., Dombová J., Becker J. S., Dietze H. J.: *At. Spectrosc.* 21, 149 (2000).
27. Hoppstock K., Becker J. S., Dietze H. J.: *At. Spectrosc.* 18, 180 (1997).
28. Chartier F., Isnard H., Degros J. P., Faure A. L., Fréchou C.: *Int. J. Mass Spectrom.* 270, 127 (2008).
29. Dulanská S., Remenec B., Gardoňová V., Mátel L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293, 635 (2012).
30. Asai S., Hanzawa Y., Konda M., Suzuki D., Magara M., Kimura T., Ishihara R., Saito K., Yamada S., Hirota H.: *Talanta* 185, 98 (2018).
31. Sabine Becker J., Dietze H.-J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1493 (1999).
32. Comte J., Bienvenu P., Brochard E., Fernandez J.-M., Andreoletti G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 702 (2003).
33. David K., Birck J. L., Telouk P., Allègre C. J.: *Chem. Geol.* 157, 1 (1999).
34. Schönbacher M., Rehkämper M., Lee D. C., Halliday A. N.: *Analyst* 129, 32 (2004).
35. Yamamoto M., Syarbaini, Kofuji K., Tsumura A., Komura K., Ueno K., Assinder D. J.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 197, 185 (1995).
36. Asai S., Ohata M., Yomogida T., Saeki M., Ohba H., Hanzawa Y., Horita T., Kitatsuji Y.: *Anal. Bioanal. Chem.* 411, 973 (2019).
37. Kerl W., Becker J. S., Dietze H. J., Dannecker W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 723 (1996).
38. Becker J. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1172 (2002).
39. Song M., Probst T. U., Berryman N. G.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 370, 744 (2001).
40. Cao L., Zheng J., Tsukada H., Pan S., Wang Z., Tagami K., Uchida S.: *Talanta* 159, 55 (2016).
41. Izmer A. V., Boulyga S. F., Becker J. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 18, 1339 (2003).
42. Dunne J. A., Richards D. A., Chen H. W.: *Talanta* 174, 347 (2017).
43. Bu W., Tang L., Liu X., Wang Z., Fukuda M., Zheng J., Aono T., Hu S., Wang X.: *J. Anal. At. Spectrom.* 34, 301 (2019).
44. Oberli F., Gartenmann P., Meier M., Kutschera W., Suter M., Winkler G.: *Int. J. Mass Spectrom.* 184, 145 (1999).
45. Olson J. E., Adamic M. L., Snyder D. C., Brookhart J. L., Hahn P. A., Watrous M. G.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 438, 84 (2019).
46. Lee T., Teh-Lung K., Hsiao-Ling L., Ju-Chin C.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 3493 (1993).
47. Macdonald C., Charles C. R. J., Cornett R. J., Zhao X. L., Kieser W. E., Litherland A. E.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29, 115 (2015).
48. Macdonald C. M., Charles C. R. J., Zhao X. L., Kieser W. E., Cornett R. J., Litherland A. E.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 361, 554 (2015).
49. Olson J., Adamic M., Snyder D., Brookhart J., Hahn P., Watrous M.: *Appl. Radiat. Isot.* 126, 54 (2017).
50. Shen H., Jiang S., He M., Dong K., Li C., He G., Wu S., Gong J., Lu L., Li S., Zhang D., Shi G., Huang C., Wu S.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 269, 392 (2011).
51. Gartenmann P., Golser R., Haas P., Kutschera W., Suter M., Synal H. A., Wagner M. J. M., Wild E.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 114, 125 (1996).
52. Kutschera W., Ahmad I., Billquist P. J., Glagola B. G., Pardo R. C., Paul M., Rehm K. E., Yntema J. L.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 42, 101 (1989).
53. He M., Jiang S., Peng B., Ruan X., Dong K., Guan Y., Li S., Wu S., Qiu J., Yin X., Ding Y.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 259, 708 (2007).
54. Wacker L., Fifield L. K., Tims S. G.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 223-224, 185 (2004).
55. Pavetich S., Carey A., Fifield L. K., Froehlich M. B., Halfon S., Kinast A., Martschini M., Nelson D., Paul M., Shor A., Sterba J. H., Tessler M., Tims S. G., Weissman L., Wallner A.: *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 438, 77 (2019).
56. Dou L., Jiang S., Wang X.-B., Dong K.-J., Wu S.-Y., Yang X.-R., Wang X.-M., Lan X.-X., Xia Q.-L., He M.: *Chin. Phys. C* 38, 106204 (2014).
57. Schönberg P., Mokry C., Runke J., Schönenbach D., Stöbener N., Thörle-Pospiech P., Trautmann N., Reich T.: *Anal. Chem.* 89, 9077 (2017).
58. Liezers M., Farmer O. T., Thomas M. L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282, 309 (2009).
59. Russell B. C., Croudace I. W., Warwick P. E.: *Anal. Chim. Acta* 890, 7 (2015).
60. Day J. A., Caruso J. A., Becker J. S., Dietze H.-J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 1343 (2000).
61. Pillinger C. T.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 12, 749 (1998).
62. Kutschera W.: *Int. J. Mass Spectrom.* 242, 145 (2005).
63. Cassette P., Chartier F., Isnard H., Fréchou C., Laszak I., Degros J. P., Bé M. M., Lépy M. C., Tartes I.: *Appl. Radiat. Isot.* 68, 122 (2010).
64. Ashcheulov P., Škoda R., Škarohlíd J., Taylor A., Fendrych F., Kratochvílová I.: *Recent Pat. Nanotechnol.* 10, 59 (2016).
65. Hou X., v knize: *Activation analysis for the determination of long-lived radionuclides*. (Povinec P. P., ed.) str. 371, Elsevier, Amsterdam 2008.
66. Excoffier E., Bienvenu P., Combes C., Delteil N., Ferrini R.: *Proceedings of the 1st International Conference on Scientific Research on the Back-end of the Fuel Cycle for the 21. century, Atalante 2000* (bez editora), str. 493. French Alternative Energies and Atomic Energy Commission, Avignon 2000.

M. Matulová and M. Bujdoš (*Institute of Laboratory Research on Geomaterials, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava*): **Radiometric Methods and Mass Spectrometric Methods for Determination of Long-lived Fission Products of Uranium**

The determination of long-lived fission products of uranium by radiometric methods is declining due to improving mass spectrometric methods. Both methods have advantages and drawbacks, and factors such as analyte concentration in the sample, specific activity, presence of interferences in the sample etc. should be considered in the assay. The aim of this work is to summarize currently used radiometric and mass spectrometric methods for the determination long-lived fission products of uranium.

Keywords: radiometric methods, spectrometric methods, long-lived radionuclides, fission products, assay