České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

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

Ing. Mojmír Němec, Ph.D.

Stanovení vybraných radionuklidů metodou urychlovačové hmotnostní analýzy

Determination of selected radionuclides by accelerator mass spectrometry

SUMMARY

This habilitation lecture is an overview of basic principles of accelerator mass spectrometry (AMS) and its application in analyses of trace radionuclides. Nowadays, AMS is one of the most sensitive methods available and its development was intensified by overall call for more and more sensitive and precise methods for determination of (radio)nuclides at ultratrace levels of abundance. AMS is technologically demanding and expensive comparing to other ultratrace analytical techniques but it is able to measure isotopic ratios down to 10^{-16} in small samples of about 1 mg. Hence the demand for AMS analyses is continuously growing.

For every analytical method, quality of its results is related to sampling and dedicated sample treatment compatible to the measurement technique. This lecture focuses on selected selected radionuclides ^{14}C and ^{236}U and deals with description of sample treatment procedures, which are directly influencing final analytical results. Even in the case of the most significant and widely used ^{14}C analysis for radiocarbon dating, it is still crucial to pay attention to the chemistry of the samples and treatment procedures when producing carbon sample for measurement.

In contrast to the "routine" ^{14}C analyses, determination of uranium ^{236}U in environmental samples is still in development towards fully available or common analysis. For such purpose, AMS with its dynamic range and other properties is one of the few suitable methods. Because of the difference of many orders of magnitude between original natural isotopic ratio $^{236}U/^{238}U$ ($<10^{-9}$) and the anthropogenic one (up to 10^{-3}), sampling and sample treatment deal with the issues of separation and determination of ultratrace concentrations. Together with the development of effective separation methods and materials for analysis of ^{236}U, problems of sample contamination and research on new target matrices are discussed.

SOUHRN

Přednáška je věnována základům urychlovačové hmotnostní spektrometrie (AMS) a jejímu využití při stanovení stopových radionuklidů. AMS je v současnosti jednou z nejcitlivějších dostupných analytických metod vůbec a do dnešní podoby se vyvinula na základě poptávky širokého spektra oborů po stále citlivějších a přesnějších metodách pro stanovení (radio)izotopů s ultrastopovým zastoupením. AMS je i ve srovnání s ostatními ultrastopovými metodami technologicky náročná a velmi drahá. Přesto poptávka po AMS analýzách prudce roste, neboť metoda umožňuje stanovení izotopických poměrů v řádech až 10^{-16} při navážkách vzorků okolo 1 mg.

Jako u každé analytické metody určuje kvalitu výsledků odběr a příprava vzorků k měření a jejich kompatibilita s měřicí technikou. V přednášce jsou proto pro vybrané radionuklidy ukázány základy přípravy vzorků, které přímo ovlivňují konečný výsledek analýzy. Je představena analýza ^{14}C v radiouhlíkovém datování, které je v současnosti nejrozšířenější a nejvýznamnější aplikací AMS. I když je ^{14}C analýza mnohdy již rutinní záležitostí, stále platí, že je nezbytné věnovat pozornost detailům chemie vzorků i chemickým procesům jejich převodu na finální měřený uhlík.

Oproti „rutinním“ analýzám ^{14}C se stanovení izotopu uranu ^{236}U ve vzorcích životního prostředí teprve začíná řadit mezi dostupné a běžnější analýzy. V této oblasti je AMS vzhledem ke svému dynamickému rozsahu a dalším vlastnostem jedna z mála použitelných metod. Vzhledem k mnohařádovému rozdílu mezi antropogenním (až 10^{-3}) a původním přírodním ($<10^{-9}$) izotopickým poměrem $^{236}U/^{238}U$ se v přípravě vzorků plně projevují problémy separace a stanovení ultrastopových koncentrací. Kromě vývoje účinnějších separačních metod a materiálů je pro ^{236}U diskutována problematika kontaminace vzorků a výzkum nových terčových matric.

Klíčová slova

urychlovačová hmotnostní spektrometrie, AMS, radiouhlíkové datování, ^{236}U, ultrastopová analýza, separace uranu

Keywords

accelerator mass spectrometry, AMS, radiocarbon dating, ^{236}U, ultratrace analysis, uranium separation

Obsah

1 Úvod....6
2 Princip AMS a historie vzniku metody....6
2.1 Historie....6
2.2 Princip....7
2.3 Rozšíření a využití AMS ve světě....10
2.4 Stanovované nuklidy....11
3 Analýza metodou AMS....13
3.1 Požadavky na použití AMS....13
3.2 Vliv odběru a přípravy vzorků na výsledky stanovení....14
4 Stanovení ^{14}C a radiouhlíkové datování....16
4.1 Principy a požadavky radiouhlíkového datování....17
4.2 Převod naměřených AMS dat na konvenční ^{14}C hodnoty....19
4.3 Příprava vzorků uhlíku pro AMS....20
4.3.1 Vzorky kostí – kolagen....20
4.3.2 Vzorky uhličitanů....21
4.3.3 Vzorky dřeva a separace celulózy....21
4.4 Základy grafitizace....23
5 Stanovení ^{236}U a jeho význam....25
5.1 Vznik a výskyt izotopu....25
5.2 Měření ^{236}U....26
5.3 Příprava vzorků uranu....26
5.4 Nové terčové matrice....28
5.4.1 Matrice TiO_2....28
5.4.2 Fluoridová matrice....29
6 Závěr....30
7 Literatura....30
8 Ing. Mojmír Němec, Ph.D. - životopis....33

1 Úvod

Urychlovačová hmotnostní spektrometrie (Accelerator Mass Spectrometry, AMS) je analytická metoda využívající poznatky jaderné fyziky a techniky k detekci ultrastopových množství látek. Do dnešní podoby se vyvinula na základě poptávky širokého spektra oborů po stále citlivějších a přesnějších metodách a po stanovení (radio)izotopů v ultrastopových koncentracích. AMS je i ve srovnání s ostatními ultrastopovými technikami relativně komplikovaná a velmi drahá, umožňuje ale stanovení izotopických poměrů v řádech až 10^{-16} při navážkách vzorků okolo 1 mg.

Rozvoj a vznik AMS je také přímo spojen se stanovením ^{14}C a radiouhlíkovým datováním (Currie, 2004; Povinec et al, 2009), které se staly hlavní oblastí využití AMS. Dále se využívá převážně analýz ^{10}Be – ^{26}Al, ^{36}Cl, ^{41}Ca a ^{129}I. Rozsah a využitelnost AMS pro již zmíněné, ale i řadu dalších radionuklidů, je prokazována už téměř 40 let (Hellborg et al, 2003; Hellborg et Skog, 2008; Kutschera, 2013b; Litherland et al, 2011) a za tu dobu bylo vyvinuto velké množství technik, které dále rozšiřují oblast použití metody, zlepšují selektivitu a detekční limity (Hou et Roos, 2008; Povinec et al, 2009). AMS si tak získala výlučné postavení mezi ultrastopovými analytickými metodami.

Vzhledem k rozsahu problematiky je cílem této přednášky zevrubně seznámit s metodou urychlovačové hmotnostní spektrometrie a jejími požadavky pro analýzu vzorků. Blíže budou popsána stanovení ^{14}C a ^{236}U, která velmi dobře ilustrují specifika analýz metodou AMS.

2 Princip AMS a historie vzniku metody

2.1 Historie

Vznik a vývoj AMS je historicky spojen s rozvojem urychlovačové techniky, vývojem iontových zdrojů a rozvojem hmotnostní spektrometrie (MS). První hmotnostně spektrometrickou analýzu se zapojením urychlovače provedli Luis W. Alvarez a Robert Cornog (Alvarez et Cornog, 1939) v experimentech cílených na rozlišení v té době objevených izotopů helia a vodíku – ^{3}H a ^{3}He a toto použití spojení cyklotronu a MS se stalo důležitým mezníkem pro vývoj AMS.

Paralelně k rozvoji techniky došlo k velmi významnému vývoji i v oblasti radioanalytiky. Libby prokázal kosmogenní původ izotopu uhlíku ^{14}C a navrhl princip radiouhlíkového datování (Libby et al, 1949), založený na využití rovnováhy mezi produkcí a rozpadem ^{14}C v přírodě. Využití hmotnostní spektrometrie pro datování nebylo perspektivní díky izobarickým interferencím ^{14}N i molekulárních iontů. Radiouhlíková analýza však byla stále v popředí zájmu a hledaly se metody, jak

reprodukovatelně a s vysokou přesností měřit i vzorky staré několik poločasů ^{14}C, jejichž radiometrické měření je již kompromisem mezi nejistou měření a potřebným množstvím vzorku. Od Alvarezových experimentů v roce 1939 trvalo téměř 40 let než rozvoj technologií umožnil praktické i analytické využití spojení urychlovače a hmotnostního spektrometru. Ke zlomu došlo v roce 1977, který se tak považuje za rok zrození novodobé AMS. Nejprve v publikaci (Muller, 1977) obnovil Alvarezův tým myšlenku využití urychlovače jako součásti velmi citlivého MS systému a provedli měření několik izotopů, které se později ukázaly jako primární pro využití AMS – ^{3}H, ^{10}Be, ^{14}C a ^{26}Al. Dále v tomto roce došlo ke spojení předchozích let vývoje tandemových urychlovačů a iontových zdrojů poskytujících záporně nabité ionty. Několik výzkumných skupin paralelně pracovalo na možnostech měření ^{14}C pomocí tandemového urychlovače:

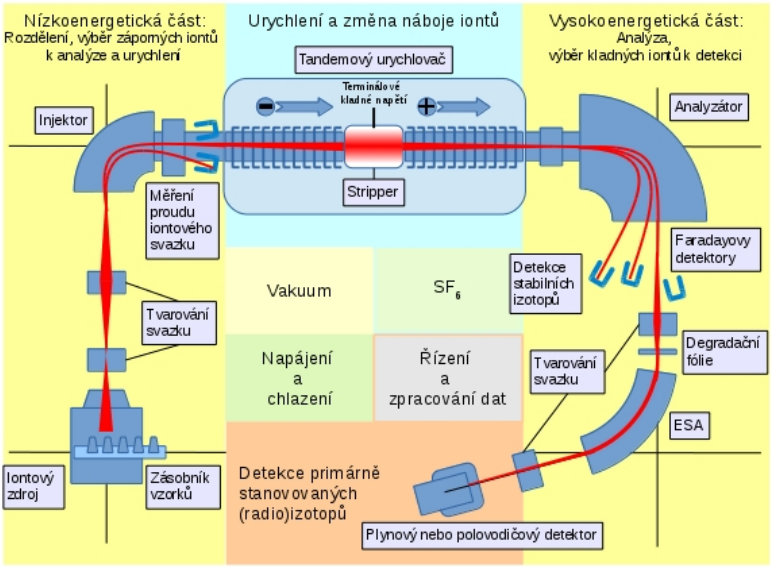
- K.H. Purser, R.B. Liebert, A.E. Litherland, R.P. Beukens, H.E. Gove, C.L. Bennet, H.R. Clover, W.E. Sondheim, An attempt to detect stable N− ions from a sputter ion source and some implications of the results on the design of tandems for ultrasensitive carbon analysis, Revue de Physique Appliquée 12 (1977) 1487–1492.
- D.E. Nelson, R.G. Korteling, W.R. Stott, Carbon-14: direct detection at natural concentrations, Science 198 (1977) 507–508.
- C.L. Bennet, R.P. Beukens, M.R. Clover, H.E. Gove, R.B. Liebert, A.E. Litherland, K.H. Purser, W.E. Sondheim, Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key, Science 198 (1977) 508–510.

V uvedených publikacích bylo navrženo využití tandemového urychlovače ve spojení s iontovým zdrojem emitujícím záporně nabité ionty a dokázáno, že tento systém je možné využít pro radiouhlíkové datování – hlavní a v té době nejvíce žádanou aplikaci. Zavedené principy jsou stále základem i dnešních technologií a konstrukcí AMS zařízení. Shrnutí vývoje AMS je uvedeno například v (Fifield, 2000; Gove et al, 2010; Hellborg et al, 2003; Hellborg et Skog, 2008; Kutschera, 2013b; Litherland et al, 2011; Suter, 2004; Tuniz, 2001; Povinec et al, 2009)

2.2 Princip

Obecné AMS zařízení se skládá z několika hlavních částí, které jsou schématicky znázorněny na Obr. 1. Vzorek ve vhodné formě je umístěn do iontového zdroje. Nejčastěji je používán cesiový iontový zdroj („cesium sputter source“), který pro získání záporných iontů využívá par cesia a cesných iontů urychlených menším napětím (jednotky až desítky kV). Při

dopadu urychlených iontů na terč se vzorkem dochází k jeho rozprášení a ionizaci. Část rozprášeného materiálu je ve výsledku emitována jako záporné ionty a jejich svazek je extrahován a urychlen další soustavou elektrod ven ze zdroje. Obecné schéma jednoduchého SNICS („Source of Negative Ions by Cesium Sputtering“ – „Zdroj negativních iontů získaných rozprašováním cesia“) vyráběného v několika verzích firmou NEC (National Electrostatic Corporation INC) je uveden na Obr. 2.

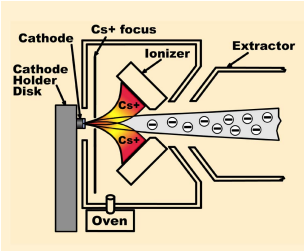


Obr. 1. Schéma AMS zařízení s rozlišením na jednotlivé funkční segmenty

Nízkoenergetická (LE) část, tedy celá část AMS před vstupem do urychlovače, představuje první hmotnostní spektrometr, který má za úkol vybrat požadovanou frakci iontů vzorku vhodnou k analýze. Za injektorem (injection magnet) se často nachází vychylovač svazku (beam switcher), jehož úkolem je pravidelně během měření vzorku vychylovat výchozí svazek iontů do Faradayova detektoru. Zde je změřen celkový iontový proud svazku, který je poté využit pro výpočty účinnosti zdroje a transmitance celé trasy. Vybraný svazek záporných iontů vstupuje do urychlovače nejčastěji s nábojem -1 a energií obvykle desítek keV. Konstrukce tandemového elektrostatického urychlovače využívá změny náboje urychlovaných iontů mezi jeho první a druhou částí. Záporné ionty jsou urychlovány až na hodnotu terminálového napětí přivedeného na elektrodu uprostřed zařízení, kde prolétají skrz komůrku se zředěným

plynem nebo tenkou fólií (stripper). Srážkami iontů s částicemi prostředí dojde ke ztrátám elektronů, urychlené ionty získají kladný náboj a jsou tak urychlovány dál od terminálové kladné elektrody k výstupu z urychlovače. Náboj kladných iontů vzniklých ve stripperu souvisí s ionizační prací daného prvku a energií, na kterou byly původní ionty urychleny. Obvykle dojde k ionizaci do několika různých nábojových stavů a je třeba zvolit takové terminálové napětí a účinnost stripperu, aby měl výstupní svazek vhodné parametry pro následnou hmotnostní analýzu.

Urychlený svazek dále vstoupí do vysokoenergetická (HE) části AMS, což je hmotnostní spektrometr pro vysoké energie. Podle dosahovaných energií a vlastností analyzovaných izotopů se skládá z jednoho nebo více magnetů, degradační folie („degradation“ nebo „stripping foil“), elektrostatického analyzátoru, nezbytné iontové optiky a detektorů jednotlivých izotopů. Svazek nejdříve vstoupí do analyzátoru, což je magnet schopný i při vysoké energii svazku vybrat vhodné ionty analyzovaného nuklidu. Současně je možné vhodným nastavením analyzátoru a následných Faradayových detektorů měřit proudy iontových svazků s blízkým *m/z* poměrem a využít je pro stanovení potřebných izotopických poměrů. Vybraný iontový svazek dále postupuje do elektrostatického analyzátoru (ESA). Předtím však obvykle prochází přes degradační fólii (stripper foil), která má za úkol sjednotit nábojové stavy a odlišit isobarické ionty, jejichž interakce s pevnou látkou se díky různému protonovému číslu Z liší.

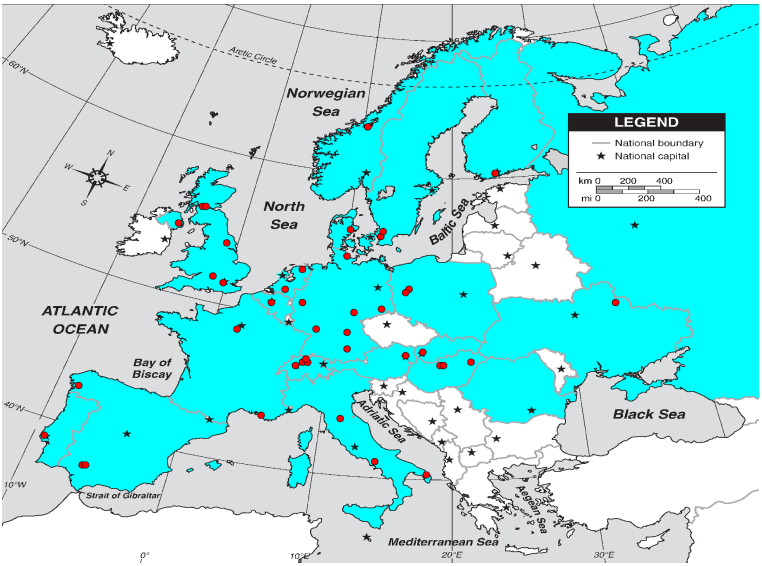


Obr. 2. Cesiový zdroj záporných iontů typu SNICS vyráběný firmou NEC (http://www.pelletron.com/negion.htm)

Pro detekci svazku a tedy počtu urychlených iontů měřeného (radio)izotopu se nejčastěji používají různě upravené typy plynových detektorů. Základní podmínkou je měření celkové energie detekovaného iontu a měrné ztráty jeho energie při průletu plynem dE/dx, díky kterým je možné dále rozlišit mezi izotopem analyzovaného iontu a jeho izobarem. 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 pozadí.

2.3 Rozšíření a využití AMS ve světě

AMS byla po dlouhou dobu doménou excelentně vybavených fyzikálních laboratoří a urychlovač byl často využíván hlavně pro materiálový nebo částicový výzkum. S vývojem technologie došlo ke snižování urychlovacího napětí, s tím souvisejícímu zmenšování zařízení, poklesu jeho ceny a provozních nákladů. Se vstupem středních a malých AMS zařízení na trh – urychlovače o terminálových napětích pod 1MV, „single-stage“ AMS nebo malá zařízení typu MICADAS (200kV) – začal počet AMS zařízení ve světě rychle narůstat.



Obr. 3: Rozmístění AMS v Evropě (2012, podle W. Kutchery)

Podle dostupných a odhadovaných údajů prof. W. Kutchery (VERA, Isotope Research and Nuclear Physics, University of Vienna, původní zdroj: https://vera2.rad.univie.ac.at/share/WWW_Exchange/Miscellaneaous/AMS%20facilities%20of%20the%20world.pdf) bylo v roce 2012 v provozu 110 AMS zařízení po celém světě. Jedná se především o zařízení dvou předních světových výrobců High Voltage Engineering Europa (HVE), a National Electrostatic Corporation (NEC) a v poslední době i firmy IonPlus, která jako „spinoff“ firma ETH Zurich vyrábí AMS MICADAS. Podle zmíněného dokumentu, je nejvíce AMS provozováno v Evropě (42), následuje USA (28) a Japonsko (16). Rozmístění AMS laboratoří v Evropě je ukázáno na Obr. 3.

2.4 Stanovované nuklidy

Při srovnání AMS s radiometrickými metodami (spektrometrie záření alfa a gama nebo LSC) je hlavním určujícím faktorem poločas daného izotopu a jeho izotopické zastoupení, respektive z těchto veličin vycházející měrná aktivita nuklidu. Další parametr, jako je například emise vhodně měřitelného záření a účinnost jeho detekce, výhodnost dané metody v jednom nebo opačném směru příliš nezmění.

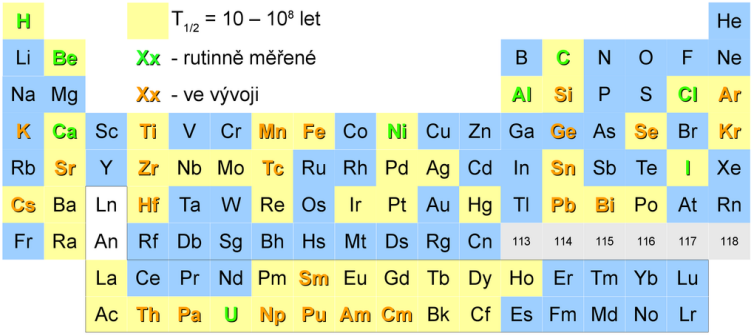
Nejčastěji uváděný příklad srovnání radiometrického a AMS stanovení se pochopitelně týká ^{14}C. Přírodní izotopický poměr $^{14}C/^{12}C$ je přibližně 10^{-12}, poločas ^{14}C je 5730 let a nuklid emituje měkké záření β^- o maximální energii $E_{\beta max}$ = 156 keV. Konvenční metodou jeho stanovení je kapalinová scintilační spektrometrie, kdy je do vzorku možné převést obvykle 1-5 g uhlíku v různých chemických formách. Přirozená směs uhlíku obsahuje v 1g přibližně 10^{10} atomů ^{14}C, aktivita tohoto množství je 55 mBq. Účinnost měření na LSC je obvykle mezi 50-80 % a tak je měřená četnost ~ 0,03 s^{-1}. Pro dosažení chyby 1 % (10^4 impulsů) je třeba měřit ~ 4 dny. Pro dosažení chyby 1 ‰ (10^6 impulsů) je třeba měřit asi 1 rok.

Do terčíku AMS je obvykle nalisováno jeden až několik miligramů terčového materiálu. V 1 mg přirozeného uhlíku se nachází ~ 10^7 ^{14}C. I při nízké účinnosti iontového zdroje a následné transmise iontů ^{14}C z terče do detektoru (celkem obvykle 1-10 %) je během měření do detektoru převedeno 10^5-10^6 částic ze vzorku. Podle množství vzorku a nastavení systému je měření s chybou 1 ‰ dokončeno v řádu hodin.

Současně je zde ukázána obrovská výhoda AMS měření, neboť množství vzorku potřebné k analýze je dostatečně malé, aby mohly být měřeny i velmi vzácné či obtížně dostupné materiály aniž by bylo třeba použít veškerý dostupný materiál nebo artefakt – typický příklad archeologických vzorků.

Vývoj AMS stále pokračuje a k rutinně či experimentálně měřeným izotopům jsou postupně přidávány další, dnes v periodické tabulce (Obr. 4) stále zůstává více jak 20 prvků s dostatečně dlouhým poločasem, u kterých se čeká na další vývoj jak ze strany jejich stanovitelnosti, tak využití a interpretace výsledků analýzy.

Vzhledem k rozsahu problematiky není v rámci této přednášky možné komentovat stanovení izotopů prvků zvýrazněných na Obr. 4. Kromě přehledových článků k této problematice (Fifield, 2000; Fifield, 1999; Hellborg et al, 2003; Hellborg et Skog, 2008; Hou et Roos, 2008; Jull, 2013; Kutschera, 2013a; Kutschera, 2013b; Skipperud et Oughton, 2004; Tuniz, 2001) je přehled oblastí a výčet nejčastěji stanovovaných radionuklidů, u kterých hraje AMS nezastupitelnou roli, uveden v Tabulce 1.



Obr. 4: Prvkové zastoupení měřených nuklidů v rámci periodické tabulky (Němec et John, 2010).

Tabulka 1: Oblasti využití AMS (Kutschera, 2013a; Kutschera, 2013b)

Atmosféra	
Antropogenní a kosmogenní radionuklidy v atmosféře (produkce, chování, rezervoáry)	^{3}H, ^{7}Be, ^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{32}Si, ^{36}Cl, ^{39}Ar, ^{81}Kr, ^{85}Kr, ^{129}I
Chování a chemie stopových plynů (CO_2, CO, CH_4...), vliv spalování fosilních paliv	^{14}C
Transport a původ aerosolů	^{14}C, ^{10}Be
Změny a míchání stratosférického a troposférického vzduchu	^{7}Be, ^{10}Be, ^{14}C
Biosféra	
Datování v archeologii a příbuzných oblastech	^{14}C, ^{41}Ca
Datování a tvorba kalibrační křivky pomocí letokruhů, korálů, sladkovodních a oceánských sedimentů a krasových usazenin	^{14}C, isotopy U, Th, Pu
Studie forenzní medicíny využívající „bombový pík“	^{14}C
In vivo stopovací studie, „microdosing“.	^{14}C, ^{26}Al, ^{41}Ca, ^{79}Se, ^{99}Tc, ^{129}I
Hydrosféra	
Datování spodních vod	^{14}C, ^{36}Cl, ^{39}Ar, ^{81}Kr, ^{129}I
Studium oceánského proudění	^{14}C, ^{39}Ar, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{231}Pa, ^{236}U
Paleoklimatické studie sladkovodních a oceánských sedimentů	^{14}C
Kryosféra	
Paleoklimatické studie ledovců a polárního ledu	^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{32}Si, ^{36}Cl, ^{39}Ar, ^{81}Kr
Variace intenzity slunečního/kosmického záření	^{10}Be, ^{14}C, ^{36}Cl

Identifikace a studium „bombového píku“ a zkoušek jaderných zbraní	^{36}Cl, ^{41}Ca, ^{129}I, aktinoidy
Litosféra	
Datování expozice a eroze povrchů hornin	^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{36}Cl
Monitoring neutronového toku v uranových minerálech	^{236}U
Paleoklimatické studie spraší a usazenin, studie subdukce tektonických desek pomocí analýz magmatických hornin	^{10}Be, ^{14}C
Geochronologie, datování stáří hornin	U, ^{230}Th, ^{231}Pa, ^{40}K, ^{147}Sm, ^{14}C...
Kosmosféra	
Kosmogenní radionuklidy v meteoritech a jiných extraterestrických materiálech	^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{36}Cl, ^{41}Ca, ^{44}Ti, ^{59}Ni, ^{60}Fe, ^{129}I
Pozůstatky projevů blízkých supernov na Zemi	^{60}Fe, ^{146}Sm, ^{182}Hf, ^{244}Pu, ^{247}Cm
Poměry stabilních izotopů v pre-solárních materiálech	izotopy Pt, Os
Geochemická detekce solárních neutrin	^{99}Tc, ^{205}Pb
Hledání supertěžkých prvků a exotických částic v přírodě	Eka-Th, Eka-Bi ...
Technosféra	
Výpusti z jaderných elektráren	^{85}Kr, ^{99}Tc, ^{129}I, ^{14}C
Stanovení poločasů	^{32}Si, ^{41}Ca, ^{44}Ti, ^{60}Fe, ^{79}Se, ^{126}Sn
Měření teploty plazmy při termojaderné fúzi	^{26}Al
Měření neutronového toku při explozi jaderné bomby v Hirošimě	^{36}Cl, ^{41}Ca, ^{63}Ni
Studie reakci pro jadernou astrofyziku	^{10}Be, ^{14}C, ^{26}Al, ^{36}Cl, ^{41}Ca, ^{44}Ti, ^{55}Fe, ^{59}Ni, ^{63}Ni, ^{68}Ge, ^{146}Sm, ^{202}Pb, ^{209m}Bi, ^{230}Th, ^{231}Pa
Záruky o nešíření jaderných materiálů	^{233}U, ^{236}U, ^{237}Np, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{242}Pu, ^{244}Pu, izotopy Sm

3 Analýza metodou AMS

3.1 Požadavky na použití AMS

Odhlédne-li se samotného provozu zařízení, je využití AMS pro analytickou praxi limitováno několika faktory. Měření AMS musí – vzhledem ke své ceně - poskytovat dostatečnou výhodu v citlivosti stanovení, době měření nebo množství nezbytného vzorku proti ostatním analytickým metodám.

Pro dosažení nízkých detekčních limitů metody AMS vhodných i pro stanovení ultrastopových koncentrací radionuklidů na úrovních jejich

přirozeného zastoupení je třeba pomocí fyzikálních a chemických postupů zajistit splnění čtyř následujících podmínek (Synal, 2013):

1. Potlačení interferencí iontů jaderných izobarů

2. Potlačení interferencí od molekulárních iontů o stejné hmotnosti

3. Dosažení dostatečného hmotnostního rozlišení pro měřený prvek

4. 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 nalezením vhodného neizotopického nosiče nebo stopovače.

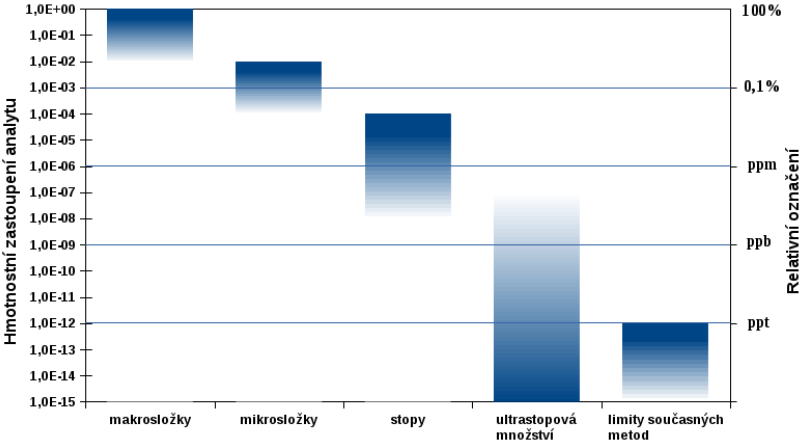
Jedním z největších omezení MS metod včetně AMS jsou isobarické a molekulární interference. Díky použití urychlovače jsou téměř všechny molekulární interference potlačeny v procesech strippingu a dodatečné ionizaci ve svazku. U interferencí izobarických iontů je i hmotnostní spektrometr s vysokým rozlišením schopen rozdělit jen srovnatelné intenzity svazku. Ve většině případů je však zastoupení nechtěného izobaru o několik řádů vyšší a lze je minimalizovat pouze součinností chemických metod při přípravě terče, využitím interakce urychlených iontů závislé na Z (stripper, degradační folie, plynem plněné magnetické spektrometry) v několika krocích v celé trase svazku z iontového zdroje až do vhodného typu detektoru, případně využitím jiného, selektivního iontového zdroje.

Vzhledem k tomu, že v trase svazku dochází ke změnám izotopického poměru měřeného prvku, je třeba absolutní měřené veličiny – četnost impulsů a proud iontového svazku vztáhnout na hodnoty získané měřením standardu o známém izotopickém složení. Stabilitu a vztažitelnost měřených hodnot je třeba zajistit konstrukcí zařízení a průběžným měřením proudu iontového svazku referenčního iontu. Aby byla zajištěna konzistence naměřených dat, v sadě měřených vzorků je vždy měřeno několik vhodně řazených standardů a pozaďových vzorků.

3.2 Vliv odběru a přípravy vzorků na výsledky stanovení

Při separaci a následném měření ultrastopových koncentrací (Obr. 5) se množství látky pohybuje v blízkosti nebo i pod hranicí tzv. koncentrace všudypřítomnosti, která se pro většinu prvků uvažuje na úrovních pod 1 $ng.L^{-1}$. AMS je relativní analytická metoda, která měří poměr zvolených izotopů vůči stejnému poměru ve standardu. Díky velmi vysokému hmotnostnímu rozlišení a separaci interferujících iontů dokáže měřit izotopické poměry hluboko pod často hraniční hodnotou 10^{-10} a to ve vzorcích o hmotnostech v intervalu jednotek 10^{-5} – 10^{-3}g. 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. V případě, kdy je analyzovaná koncentrace v blízkosti nebo pod úrovní koncentrace všudypřítomnosti, je třeba velmi pečlivě zvážit přínos takové analýzy, obtíže plynoucí z potenciální kontaminace při odběru a zpracování vzorku a tedy spolehlivosti získaného výsledku. Tato situace je velmi dobře patrná například při analýzách přírodního ^{236}U, ale i zpracování vzorků při radiouhlíkovém datování.



Obr. 5: Přibližné rozsahy a slovní popis poměrného zastoupení analytů v kvantitativní analýze. Data z (Brown et Milton, 2005). V současnosti mohou být limity metod posunuty k hodnotám 10^{-15} (ppq) i níže.

Rozbor problémů kontaminace a detekčních limitů v metodách ultrastopové analýzy včetně vývoje pohledu na tuto problematiku lze najít například v (Brown et Milton, 2005). Hmotnostně spektrometrické metody se kromě kontaminace stejným prvkem a jeho izotopy v jiném izotopickém poměru potýkají s problematikou izobarické kontaminace. Může tak nastat situace, kdy v závislosti na typech interferujících nuklidů (molekulární a isobarické interference) není jednoduchá chemická cesta jak při (ultra)stopových analýzách tomuto typu kontaminace zabránit. Příkladem je například stanovení ^{14}C, ^{36}Cl nebo ^{239}Pu, kde interferují například všudypřítomné $^{13}CH^-$, ^{36}S a $^{238}UH^-$.

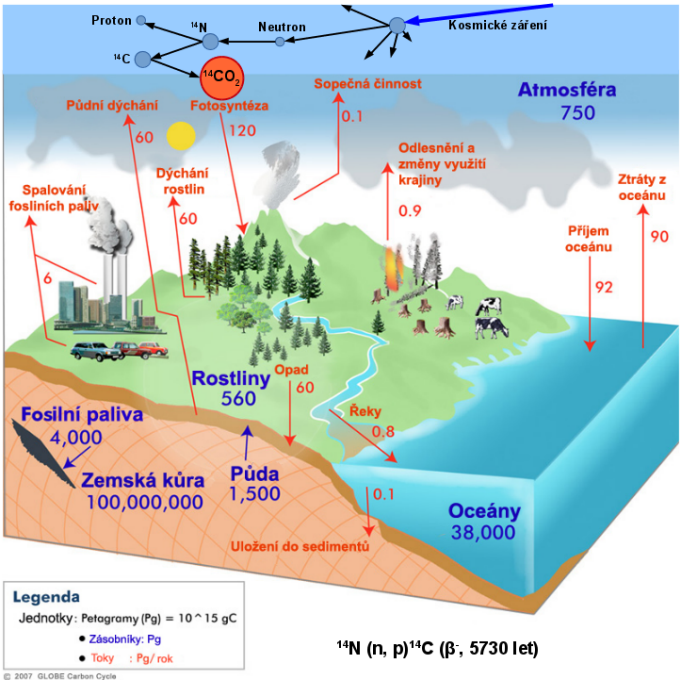
4 Stanovení ^{14}C a radiouhlíkové datování

Radiouhlíkové datování se zasloužilo o rozvoj AMS a v současné době jsou radiouhlíkové analýzy nejčastějším využitím této metody, která dramatickým způsobem rozšířila škálu datovatelných vzorků i přesnost datování.

Izotop uhlíku ^{14}C je tvořen ve stratosféře reakcí neutronu s jádry dusíku podle reakce

$$^{14}N\ (n, p)\ ^{14}C\ (\beta^-,\ 5730\ let)$$

Neutrony potřebné pro tuto reakci jsou produktem tříštivých jaderných reakcí kosmického záření v horních vrstvách atmosféry. Vzniklý ^{14}C se stabilizuje jako $^{14}CO_2$ a účastní se dalšího koloběhu uhlíku, který je včetně velikostí jednotlivých rezervoárů znázorněn na Obr. 6.



Obr. 6: Koloběh uhlíku v přírodě (J. Albrechtová, Projekt Koloběh uhlíku – The Globe Program, 2007, http://kfrserver.natur.cuni.cz/globe/others-CZ.htm, staženo 08/2015), doplněno o vstup ^{14}C.

Naznačenými cestami je ^{14}C krátkodobě fixován v biosféře a dlouhodobě dochází k vyrovnávání jeho aktivity mezi oceánským rezervoárem uhlíku i

rezervoáry sedimentů a zemské kůry. Dochází k izotopickému naředění a díky časovým měřítkům také úplnému zániku ^{14}C. Vytváří se stacionární stav mezi produkcí, rozpadem a fixací ^{14}C, který je závislý na toku kosmického záření – tj. hlavně sluneční aktivitě – a na míře zapojení jednotlivých rezervoárů uhlíku. Vzhledem k původu, chování a poločasu je tak ^{14}C jedním z nejvýznamnějších zdrojů informací o klimatických a geochemických procesech, i o sluneční aktivitě v minulosti.

4.1 Principy a požadavky radiouhlíkového datování.

Radiouhlíkové datování je jako speciální oblast stanovení aktivity ^{14}C založeno na následujících podmínkách:

1. Živé organismy jsou v rovnováze se svým radiouhlíkovým okolím a jejich izotopický $^{14}C/^{12}C$ poměr reprezentuje „globální“ poměr a rovnováhu mezi příjmem, výdajem a rozpadem ^{14}C daného organismu.
2. Po smrti organismu se rovnováha s okolím neobnovuje a původní $^{14}C/^{12}C$ reprezentující dobu smrti organismu se postupně díky rozpadu ^{14}C zmenšuje.
3. Daný poměr vzhledem k referenčnímu poměru $^{14}C/^{12}C$ reprezentuje stáří organismu vzhledem k referenčnímu datu (za pomoci kalibrační křivky).

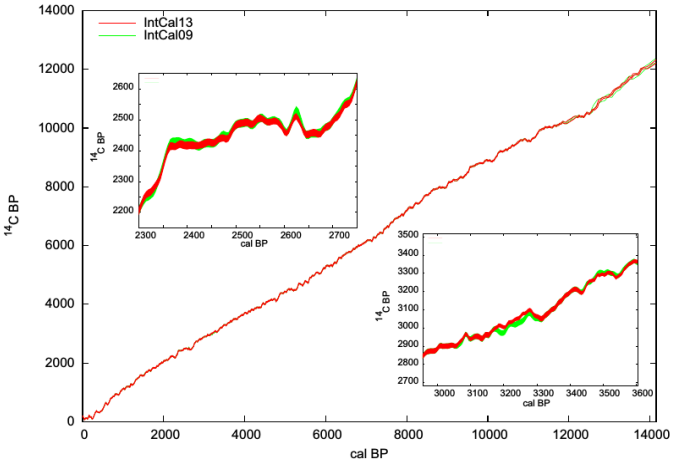
Ukázaný princip datování se potýká s několika problémy – jak přesně změřit poměr $^{14}C/^{12}C$ a určit tak radiouhlíkové stáří vzorku, jak zajistit, že měřený izotopický poměr odpovídá původnímu poměru $^{14}C/^{12}C$ a nebyl změněn v průběhu historie vzorku dalšími fyzikálními a chemickými procesy v procesech mísení chemických individuí o různém izotopickém složení během:

1. Vzniku vzorku – aktivita ^{14}C je v rovnováze s prostředím. Projevuje se vliv zásobníků (rezervoárů) uhlíku o různém izotopickém složení a způsob jakým entita vstupuje do koloběhu uhlíku mezi těmito zásobníky.
2. Doby mezi vyčleněním vzorku z předchozího ustáleného stavu (ad 1.) a odběrem vzorku ke zpracování v laboratoři. Projeví se vlivy izotopické výměny a kontaminace materiály o jiném izotopickém složení například difúzí nebo chemickými reakcemi.
3. Zpracování vzorků k měření – separace datovaného chemického individua od kontaminantů, použití a následné nedostatečné odstranění činidel o jiném izotopickém složení.

Odběr a zpracování vzorků patří do obecné analytické praxe, složení a obsah datovatelného materiálu je dále řešen při jeho zpracování v laboratoři. Nicméně obojí musí být zaměřeno na cílový materiál vhodný či určený pro datování. Většina vzorků pro radiouhlíkové datování jsou individuální

vzorky, u nichž interpretace zjištěných hodnot $^{14}C/^{12}C$ vyžaduje dodatečné informace o původu, chemii a historii vzorku.

Díky změnám intenzity kosmického záření a podle doby zdržení a rychlosti výměny uhlíku mezi atmosférou a dalšími zásobníky v porovnání s poločasem rozpadu ^{14}C dochází k vytvoření ustálených stavů s různými poměry $^{14}C/^{12}C$ a tedy ke vzniku krátkodobých a dlouhodobých trendů v pozorovaných aktivitách atmosférického ^{14}C. Pro převedení „radiouhlíkového stáří“ neboli aktivity ^{14}C ve vzorku na kalendářní věk je tedy třeba zavést referenční aktivitu ^{14}C a s ní související kalibrační křivku. Konstrukce této křivky v dostatečném rozlišení závisí na dosažitelné přesnosti měření a dostupnosti vhodných vzorků u nichž je jejich stáří přesně nebo alespoň relativně známo.



Obr. 7: Radiouhlíková kalibrační křivka IntCal13 a její porovnání s IntCal09 (Reimer et al, 2013).

Do koloběhu suchozemského atmosférického uhlíku už nějakou dobu zasahuje i člověk spalováním fosilních paliv. Poprvé na tuto skutečnost poukázal Hans Suess a po něm je nazývána Suessův efekt (Suess, 1955). Jedná se o intenzivní uvolňování fosilního, tedy ^{14}C prostého, uhlíku do atmosféry, které díky izotopickému ředění se snižuje poměr $^{14}C/^{12}C$. Suessův efekt je významný a definovaně měřitelný hlavně v lokálním měřítku, globální Suessův efekt je díky vlivům ostatních zásobníků uhlíku mnohem menší a obtížněji interpretovatelný.

Opačným jevem k Suessovu efektu je situace, kdy dochází k významnému obohacení prostředí izotopem ^{14}C. Příkladem mohou být emise a imise jaderných elektráren nebo závodů na přepracování ozářeného jaderného

paliva, ty ale mají spíše lokální význam. Nejvýznamnějším obohacením atmosféry izotopem ^{14}C byly atmosférické zkoušky jaderných zbraní na přelomu 50. a 60. let 20. století. Takzvaný „bomb peak“ s maximem kolem roku 1964 byl z pohledu radiouhlíkového datování označením atmosféry radioaktivním stopovačem. Díky tomuto označení je možné odhadnout velikost atmosférického rezervoáru, rychlost výměny ^{14}C s ostatními rezervoáry a také datovat některé typy vzorků z tohoto období s přesností na jeden rok i méně (Hua et al, 2013).

4.2 Převod naměřených AMS dat na konvenční ^{14}C hodnoty

Základním výstupem měření uhlíku ^{14}C je počet naměřených impulsů a to jak v případě radiometrických tak i částicových měření. Transformace výsledku do podoby správného izotopického poměru $^{14}C/^{12}C$ není zcela triviální problém ani v jednom z případů použité měřicí metody. Na základě práce (Stuiver et Polach, 1977) byla pro tyto účely zavedena mezinárodní konvence pro vyhodnocování a standardizaci výsledků měření ^{14}C.

Z popisu funkce AMS zařízení plyne, že jako výstupní surová data jsou získány hodnoty počtu impulsů ^{14}C a hodnoty celkového náboje sebraného ve Faradayových detektorech pro ^{13}C a ^{12}C. Hodnoty sebraného náboje jsou převedeny na počty nebo četnosti impulsů odpovídajících částic a po kalibračních opravách s použitím hodnot současně měřených standardů použity k vypočtení izotopických poměrů $^{14}C/^{12}C$ a $^{14}C/^{13}C$ (McNichol et al, 2001; Lukas Wacker et al, 2010). Naměřené hodnoty jsou postupně opravovány:

1. Odečtením hodnot přístrojového pozadí a hodnot slepého vzorku
2. Korekcí na izotopickou frakcionaci pomocí $\delta^{13}C$. Pro kalibraci a korekce měřeného poměru $^{14}C/^{12}C$ je třeba vzít v úvahu změny poměrů $^{13}C/^{12}C$ jak v samotných vzorcích, kde jsou jakýmsi indikátorem jejich původu, tak v průběhu přípravy vzorků k měření, kde odrážejí vliv chemických a fyzikálních procesů na izotopické složení vzorku. V důsledku izotopových jevů dochází k ochuzení nebo obohacení substrátu těžšími izotopy.
3. Korekcí a normalizací podle hodnot izotopických poměrů standardu a celkového měřeného náboje standardů.

Konečné výsledky – pokud nejsou dále převáděny na konvenční radiouhlíkové stáří v vzorku v letech BP pomocí kalibrační křivky – jsou obvykle udávány v pMC (percent of Modern Carbon), což je relativní veličina porovnávající aktivity ^{14}C ve vzorku a standardu, korigované na rok 1950 a izotopickou frakcionaci. Detaily výpočtů a kompletní definice pojmů radiouhlíkového datování jsou uvedeny opět v (Stuiver et Polach, 1977).

4.3 Příprava vzorků uhlíku pro AMS

Stanovení správných hodnot poměru $^{14}C/^{12}C$ a z něj odvozeného radiouhlíkového stáří nebo hodnot pMC vyžaduje, aby nedocházelo ke změnám tohoto poměru v průběhu zpracování vzorků, zvláště v případech, kdy společně s nimi nejsou nebo nemohou být zpracovávány příslušné standardy. Nutným předpokladem pro správné měření je také reprezentativnost poměru $^{14}C/^{12}C$ ve vzorku, jinými slovy je třeba zajistit, aby vzorek byl právě tím materiálem, který reprezentuje a odpovídá jeho stáří.

Současně z pohledu výsledného měřeného a korigovaného poměru $^{14}C/^{12}C$ a jeho chyby je výhodné minimalizovat hodnoty přístrojového pozadí, slepého vzorku a změny poměru $^{13}C/^{12}C$ u všech typů vzorků. To je z chemického pohledu dosažitelné robustní a opakovatelnou metodou přípravy terčového vzorku, u které bude výsledný terčový grafit obsahovat co nejnižší množství sloučenin obsahujících vodík a která nebude posunovat izotopické složení. Pro finální fázi přípravy jsou tedy vhodné grafitizační reakce s rychlým průběhem a rovnováhou silně posunutou na stranu uhlíkového produktu (viz kap. 4.4).

Manipulace se vzorky v laboratoři radiouhlíkové analýzy musí zohledňovat původ, typ a stáří vzorků, k jednotlivým typům vzorků se přistupuje podle obsahu datovatelného materiálu a obtížnosti jeho získání v dostatečném množství a kvalitě. Často se stává, že k analýze je dostupný pouze jeden nebo sekvence individuálních vzorků, které není možné již z principu nahradit. Zpracování takových vzorků je náročná a citlivá práce, zvláště při zpracování unikátních artefaktů nebo výsledných produktů mnohastupňových separací.

Vzorky s významně odlišným izotopovým složením by měly být zpracovávány ve striktně oddělených prostorách. Důležitá je také minimalizace prašnosti prostředí. Vzorky by neměly přijít do kontaktu s jiným chemicky podobným materiálem, například je třeba sledovat a limitovat používání papírových a podobných materiálů (filtrační papír, buničina apod.), které uvolňují vlákna a částice. Je třeba omezit vliv vzdušného CO_2 a samozřejmě i vliv člověka používáním ochranných pomůcek.

4.3.1 Vzorky kostí – kolagen

Kosti jsou již po dlouhou dobu jedním z nejčastěji datovaných materiálů, neboť už jejich samotná existence má značný archeologický význam. Zpracování vzorků kostí prodělalo za posledních několik desítek let značný rozvoj, kdy byla postupně zohledňována speciace uhlíku v kostech a přístupnost jednotlivých specií ke kontaminaci z okolního prostředí.

Nejčastěji separovanou a datovanou látkou je kolagen. Jedna ze základních metod jeho separace byla publikována Longinem (Longin, 1971), její varianty a vylepšení – ultrafiltrace, HPLC, sledování C/N nebo zastoupení aminokyselin – jsou používány dodnes např. (Minami et al, 2004).

Značnou překážkou při datování kostí je relativně nízké zastoupení kolagenu ve fosilních kostech a je tedy třeba zpracovat relativně značné množství kostního materiálu. Se zvyšující se agresivitou používaných činidel se také snižuje výtěžek datovatelného materiálu.

Vhodná metoda, jak reprodukovatelně získat správnou frakci z kostního materiálu je tak stále ve vývoji.

4.3.2 Vzorky uhličitanů

Krápníky, korály nebo i vápenaté skořápky živočichů (mušle, škeble či ulity) (Burke et al, 2010; Yu et al, 2010) poskytují sekvenční datový záznam podobný letokruhům dřeva. Na rozdíl od komplexní stavby dřeva se tyto vzorky skládají převážně z různých forem $CaCO_3$ – aragonitu a kalcitu. Cílem předúpravy vzorků krápníků, korálů nebo skořápek je separace aragonitu, který vzniká při tvorbě a růstu těchto vzorků. Kalcit jako alternativní krystalická modifikace $CaCO_3$ vzniká až rekrystalizací aragonitu, při které může docházet k výměně za CO_2 nebo CO_3^{2-} z okolí. Při separaci se využívá různé rychlosti rozpouštění těchto forem $CaCO_3$ ve zředěných kyselinách. Vzorky jsou dobře mechanicky očištěny od povrchových nečistot, nadrceny v třecí misce a poté obvykle louženy zředěnou HCl nebo H_3PO_4. Dojde k vyplavení nečistot a rozpuštění kalcitu kolem zrn aragonitu. Po dekantaci a promytí je separovaný aragonit převeden na CO_2 pro další zpracování nebo přímé měření (Wacker et al, 2013).

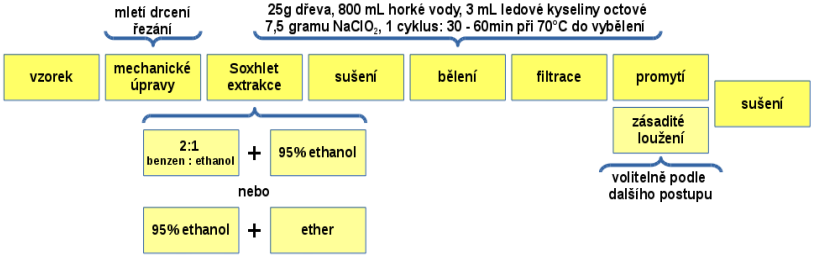
4.3.3 Vzorky dřeva a separace celulózy

*R*adiouhlíkové datování vzorků dřeva a sekvencí letokruhů je jedna ze základních a nejčastěji využívaných aplikací již od samotného vzniku metody. Radiouhlíková kalibrační křivka je až do stáří několika tisíc let založena mimo jiné na analýzách vzorků dřeva o známém stáří a její konstrukce si vyžádala detailní pozornost zpracování vzorků dřeva k měření.

Dřevo je ideálním materiálem pro zachování informace o izotopickém složení jednotlivých stavebních prvků (zejména C a O), nicméně je nezbytné měřit a odseparovat jenom ty komponenty dřeva, u nichž nemohl být sledovaný izotopický poměr změněn dodatečnými reakcemi mezi vytvořením dřeva a měřením vzorku/artefaktu. Mobilní molekuly a komponenty s proměnným izotopickým složením musí být pro datovací účely odstraněny.

Zastoupení stavebních komponent dřeva je proměnlivé podle druhu dřeviny, typu dřeva a lokálních klimatických podmínek. Hlavními složkami dřeva jsou celulóza, lignin, hemicelulózy a minoritní složky jako pryskyřice, vosky a anorganické látky.

Při výzkumu izotopického složení dřeva měla zásadní význam práce (Jayme, 1942), kde byly na základě chemického chování a reakcí rozděleny stavební komponenty dřeva do několika skupin. Procedura byla dále rozvíjena a konečný postup nazývaný „metoda Jayme-Wise“ je ukázán na Obr. 8. Další rozvoj metody a jejích modifikací podle použití včetně kompletního souhrnu a příkladů dalších tří metod uvádí (Green, 1963). Metoda a její deriváty jsou široce využívány a dále vyvíjeny také při stanovení převážně stabilních izotopů C a O, a proto se také přirozeně staly základem pro separace při stanovení ^{14}C v metodách radiouhlíkového datování.



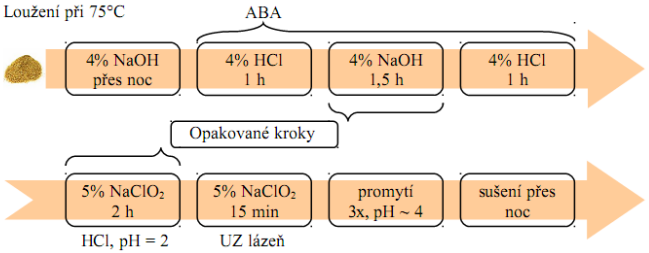
Obr. 8. Schéma Jayme-Wise metody podle (Green, 1963).

Pro získání stabilní frakce materiálu jednoduchým a rychlým postupem bylo navrženo takzvané ABA (acid-base-acid) loužení, které z Jayme-Wiseovy metody vychází, ale vynechává některé časově náročné kroky, jako je například extrakce v soxhletu. V některých pracích bývá označováno jako AAA (acid-alkali-acid) loužení.

Mechanicky rozrušený vzorek (mletí, drcení, broušení) je v ABA postupně loužen v kyselině (většinou 0,1-0,5M HCl) poté v silné zásadě (0,1M NaOH) a opět v kyselině. Frakce takto opracovaného dřeva je označována jako holocelulóza. Procedura ABA je relativně málo agresivní a hrubě drcené vzorky dřeva nebo vzorky s vyšším obsahem ligninu a pryskyřic nebývají těchto složek zcela zbaveny. V některých případech je proto za ABA loužení přidáván další krok, který má za úkol odstranit chemicky stabilnější, většinou barevné látky a zbytky ligninu – jedná se o tzv. bělení (bleaching) a provádí se působením chloritanu sodného na už zpracovanou buničinu/dřevěnou drť v kyselém prostředí (ABAB procedura) (Anchukaitis et al, 2008; Gaudinsky et al, 2005).

Holocelulózu je možné dále dělit na α-celulózu, což je frakce nerozpustná v 17,5% NaOH, a hemicelulózy neboli nízkomolekulární polymerní frakce s proměnlivým složením, které jsou v tomto roztoku NaOH rozpustné. I z chemických podmínek separace vyplývá, že α-celulóza je velmi stabilní polymer a je tedy vhodný pro radiouhlíkovou analýzu, o ligninech a hemicelulózách je známo, že změnám podléhají a může u nich v delších časových měřítkách docházet ke vnesení dalších atomů uhlíku.

Pro separaci stabilních frakcí holocelulózy byly navržena důkladnější BABAB metoda neboli „base-acid-base-acid-bleaching“ která je rozšířením ABA metody o počáteční kroky loužení v silné zásadě a použití oxidačního činidla (Obr. 9) a další specifické postupy, které jsou s plnými detaily uvedeny v publikaci (Němec, Wacker, Hajdas, et al, 2010).



Obr. 9: Schéma procedur BABAB a ABA pro zpracování vzorků dřeva

4.4 Základy grafitizace

Grafitizace je v současné době standardní postup přípravy vzorků uhlíku pro přesná měření urychlovačovou hmotnostní spektrometrií (AMS). Jedná se o převedení oxidu uhličitého získaného zpracováním různých typů datovaných vzorků na uhlík v elementárním stavu. Myšlenka grafitizace redukcí CO_2 vodíkem na železném katalyzátoru byla jako možnost přípravy uhlíkových vzorků uvedena již na přelomu 70. a 80. let 20. století (Manning et Reid, 1977; Sacco et Reid, 1979), ale ještě bez přímé návaznosti na potřeby AMS. Použité reakční schéma a formy reaktantů byly později pro potřeby AMS modifikovány a vznikaly také systémy, kde bylo práškové železo nahrazeno niklovým nebo kobaltovým katalyzátorem a místo vodíku byly jako redukční činidla testovány například Mn nebo Zn (Jull et al, 1986; Verkouteren et al, 1997).

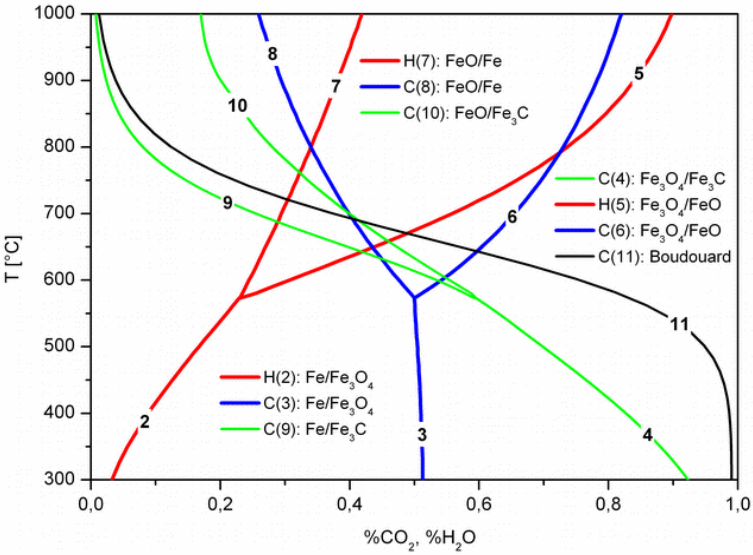
Grafitizace v systému Fe/Zn využívá redukčních vlastností zinku, který při teplotách 400-500°C redukuje CO_2 na CO. Vzniklý CO za pomoci katalyzátoru (Fe, Co) a vysokých teplot (až 750°C) disproporcionuje na uhlík a CO_2. Procesy popisují rovnice

$CO_2 + Zn \rightarrow CO + ZnO$ $\qquad$ $2CO \rightarrow C + CO_2$ (Boudouardova reakce)

Při redukci CO_2 vodíkem se používají katalyzátory z řad přechodných kovů, nejčastěji železo, kobalt nebo nikl. Nejrozšířenější systém CO_2-H_2-Fe lze za podmínek ideálního průběhu grafitizace popsat pomocí sumární Boschovy reakce:

$$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O(g)$$

Nicméně soubor probíhajících reakcí je za účasti tuhé fáze mnohem komplexnější a základní roli v celém procesu hrají reakce železa se zbývajícími složkami systému. Chemií grafitizace v systémech Fe/Zn a Fe/H_2 a složením plynné fáze v průběhu procesu se zabývala např. (McNichol et al, 1992), několik laboratoří publikovalo reakční podmínky svých grafitizačních systémů spolu s jejich výtěžky (Dee et Ramsey, 2000; Jull et al, 1986; Santos et al, 2007). Závislosti rychlosti grafitizace, výtěžku a změn v izotopickém složení výsledného grafitu na nastavení reakčních podmínek popisují (Němec, Wacker, et Gäggeler, 2010; L. Wacker et al, 2010), kde bylo hlavním cílem nalezení optimálních parametrů grafitizačního procesu vzhledem k přípravě vzorků k měření na 200kV AMS MICADAS. Chemii grafitizace naznačuje diagram na Obr.10.



Obr. 10: Baur-Glaessnerův diagram pro systémy Fe-H_2-H_2O (značeno H) a Fe-CO-CO_2 (značeno C) za standardního tlaku. Modré křivky – reakce Fe s CO/CO_2, červené – Fe s H_2/H_2O, zelené popisují tvorbu karbidů, černá – Boudouardova reakce.

5 Stanovení ^{236}U a jeho význam

5.1 Vznik a výskyt izotopu

Izotop uranu ^{236}U (2,342.10^7 let, α) ve vzorcích životního prostředí pochází z antropogenních a také původních přírodních (neantropogenních) zdrojů z doby před využitím jaderného štěpení uranu. Zastoupení ^{236}U se podle uvedeného původu významně liší (Buchholz et al, 2007; Steier et al, 2008; Wilcken et al, 2007).

Neantropogenní ^{236}U průběžně vzniká (Purser et al, 1996) v životním prostředí záchytem tepelných neutronů na ^{235}U, tedy reakcí ^{235}U(n,γ)^{236}U s účinným průřezem σ_c ~98 b, která je paralelní k pravděpodobnější štěpné reakci ^{235}U(n,f) se σ_f = 583b. V přírodě mohou neutrony vznikat například štěpením ^{238}U a ^{235}U, (α, n) reakcemi na lehkých jádrech v blízkém okolí terčového jádra a interakcemi kosmického záření. Zdrojem částic alfa jsou převážně zářiče z přeměnových řad uranu a thoria. Celková produkce neutronů je tak ovlivněna koncentracemi lehkých jader, jader s vysokými účinnými průřezy pro záchyt neutronů, popř. intenzitou a stíněním kosmického záření, a je možné ji odhadnout na základě měřeného zastoupení některých lehkých izotopů jako ^{41}Ca nebo ^{36}Cl (přírodní neutronové monitory).

Antropogenní ^{236}U z jaderného palivového cyklu, kde poměr ^{236}U/^{238}U může dosahovat hodnot až 10^{-3}, vstupuje do životního prostředí: (1) při přepracování ozářeného jaderného paliva v závodech v Sellafieldu (UK) a La Hague (FR), jejichž vliv je přímo pozorovatelný v Irském a Severním moři, (2) při haváriích jaderných zařízení například Černobylu a Fukushimy (Hotchkis et al, 2000; Mironov et al, 2005; Sakaguchi et al, 2014). Změny v izotopickém složení byly nalezeny i v blízkosti provozů na výrobu jaderného paliva (3) (Ketterer et al, 2003).

Svým rozsahem nejvýznamnějším zdrojem ^{236}U bylo testování jaderných zbraní (4), které díky globálnímu rozptylu aktivity dlouhodobým spadem označilo izotopem ^{236}U povrch prakticky celé planety. Díky těmto testům je možné využít ^{236}U jako stopovač některých přírodních procesu podobným způsobem jako „bombový pík“ ^{14}C.

Celkový obsah ^{236}U přírodního původu v zemské kůře a oceánech se odhaduje na ~34 kg, úvahy vedoucí k tomuto odhadu jsou uvedeny ve (Steier et al, 2008). Obdobné úvahy vedou k množství 10^6 kg imisí antropogenního ^{236}U. Tyto odhady rámcově souhlasí se zatím známými a měřenými hodnotami, kdy se ^{236}U čistě přírodního původu vyskytuje v ultrastopových koncentracích v poměru ^{236}U/^{238}U na úrovni 10^{-9} a méně, zatímco vzorky s imisemi ^{236}U vykazují zmíněný poměr až o 6 řádů vyšší.

Důvodem proč stanovovat ^{236}U je právě jeho původ a současně rozptýlený výskyt uranu v zemské kůře a hydrosféře. ^{236}U je monitorem jak přírodních procesů, tak antropogenních aktivit souvisejících s produkcí, manipulací a přepracováním ozářeného paliva (případně radioaktivních odpadů s relevantním původem). Změny a hodnoty přírodního izotopického poměru $^{236}U/^{238}U$ dále ukazují na variace neutronového toku a mohly by být využity pro prospekci ložisek uranu a udávají také hodnoty pozadí pro kvantifikaci vlivu lidské činnosti.

Naproti tomu právě výskyt uranu s významnou antropogenní složkou v běžných laboratorních chemikáliích i standardních materiálech, kde není jeho koncentrace limitována ani sledována, může působit problémy při stanovení nižších izotopických poměrů $^{236}U/^{238}U$.

5.2 Měření ^{236}U

V metodách hmotnostní spektrometrie je jedním z významných limitujících faktorů účinnost iontového zdroje a s tím související výtěžek iontů vhodných k měření. Oba tyto parametry závisí na chemické formě matrice vzorku, která má kromě intenzity emise iontů vliv i na její časový průběh. Ten se v praxi u AMS projevuje jako rychlost „vyhořívání“ terčového materiálu a určuje dobu, po kterou je možné vzorek měřit. S chemií matrice vzorku přímo souvisí i tvorba molekulárních iontů a případné hmotnostní interference. Na příkladech různých typů iontů uranu a plutonia je možné ilustrovat právě vznik molekulárních interferencí z prvků matrice. U zdrojů kladných iontů, které používají například TIMS a ICP-MS, se jedná o tvorbu hydridů například $^{236}U^+$ x $^{235}UH^+$ nebo $^{239}Pu^+$ x $^{238}UH^+$. AMS používá zdroje záporných iontů a uran vytváří například izobarické molekulární ionty $^{236}U^{16}O^-$, $^{235}U^{16}OH^-$ a $^{235}U^{17}O^-$ nebo minoritní $^{234}U^{18}O^-$. Tyto záporné ionty se při průchodu stripperem rozpadají za vzniku dále urychlovaných kladných iontů, distribuce jejich náboje a výběr parametrů svazku pro další analýzu v HE části AMS již závisí na konstrukci konkrétního zařízení.

První měření ^{236}U metodou AMS publikoval (Zhao et al, 1994), od té doby se stanovením ^{236}U zabývají vhodně vybavené AMS laboratoře po celém světě. V současnosti tak existuje již relativně rozsáhlý soubor prací zabývajících se stanovením ^{236}U v různých typech vzorků. Nicméně vzhledem k charakteru ultrastopové analýzy jsou měřené hodnoty přírodního poměru $^{236}U/^{238}U$ stále zatíženy velkou nejistotou. Předpokládá se však, že pokud je naměřený poměr $^{236}U/^{238}U$ větší než 10^{-9} (nebo $^{236}U/^{234}U > 2.10^{-5}$), vzorek byl vystaven významnému neutronovému toku.

5.3 Příprava vzorků uranu

Množství uranu v běžných vodných vzorcích se obvykle pohybuje v rozmezích ppm – ppb. Optimální terčové množství je 100 μg – 1 mg,

podle skutečné koncentrace, chemického a terčového iontového výtěžku je tedy třeba zpracovat až 100 litrů vodného vzorku. Tyto objemy není vždy možné zpracovat odpařením či spolusrážením, zvláště v podmínkách in situ a je nezbytné používat separační metody s vysokým objemovým redukčním faktorem. Jedním ze způsobů je využití sorpčních materiálů, které dovolují účinnou separaci stopových koncentrací uranu i z roztoků s vysokým obsahem solí a současně splňují požadavky na rychlou kinetiku sorpce, chemickou stabilitu, čistotu a případně nízkou cenu.

V současnosti je publikováno a používáno několik základních postupů a jejich modifikací. Pro vzorky mořské vody o objemech do 10 L jsou obvykle používány metody spolusrážení s hydroxidy železa a následné zpracování na měničích iontů např. (Lee et al, 2008; Srncik et al, 2010), ale je popsán i ekvivalentní postup s extrakčně chromatografickým materiálem UTEVA:

Vzorek 1,5 – 3 L mořské vody byl po označení ^{232}U odpařen na 200 mL, po přidání 0,5 mL 1,25M $Ca(NO_3)_2$ byl roztok přiveden k varu, kdy byl přídavkem 200 µL 3,2M $(NH_4)_2HPO_4$ srážen $Ca_3(PO_4)_2$ přídavky NH_4OH na fenolftalein (pH 8-10). Sraženina byla ponechána sedimentovat přes noc, poté byla odstředěna a promyta 3x deionizovanou vodou (Milipore). Po následném rozpuštění v 10 mL koncentrované HNO_3 byly přidány 4 mL H_2O_2 a vzniklý roztok opět odpařen do sucha. Tento krok se opakoval s dalšími 10 mL konc. HNO_3. Odparek byl rozpuštěn ve 3M HNO_3 + 1M $Al(NO_3)_3$ a nerozpuštěné části odstředěny. Roztok byly převeden na kolonku (0,5 g UTEVA 100–150 µm) promytou 3M HNO_3, kádinka a kolonka byl následně promyty 3x10 mL 3M HNO_3. Kolonka byla převedena do chloridové formy 10 mL 9M HCl, možné interferující aktinoidy (Np, Pu, Th) byly vymyty 10 mL roztoku 5M HCl + 0,05M $(COOH)_2$. Uran byl z kolony eluován 30 mL 0,01M HCl.

Pro přípravu terčového materiálu byl eluát odpařen do sucha a 3x odkouřen ve směsi 5 mL koncentrované HNO_3 a 2 mL H_2O_2 a následně 3x s 5 mL koncentrované HCl. Odparek byl rozpuštěn ve 20 mL 1M HCl, do kterého bylo přidáno 50 µL Nd^{3+} a 100 µL 15% $TiCl_3$. Po přidání 5 mL 40% HF byla sraženina zfiltrována na celulózovém mebránovém filtru a promyta 3x deionizovanou vodou. Tento krok umožnil změřit alfa spektrum připraveného preparátu a stanovit tak výtěžek separace vzhledem k přidanému stopovači. Poté byla sraženina NdF_3 rozpuštěna v HNO_3 a uran byl přídavky NH_4OH spolusrážen s hydroxidem železitým (Srncik et al, 2008). Produkt byl spálen při 800°C a nalisován do hliníkového terče.

Obě výše popsané metody i další podobné se potýkají s dlouhou dobou přípravy vzorku a náročností jednotlivých kroků. Poloautomatické paralelní

zpracování vzorků navržené (Qiao et al, 2013) je jen částečným řešením. Navíc všechny výše zmíněné postupy vyžadují použití různých druhů chemikálií, které díky nespecifikovanému obsahu uranu mají velmi významný vliv na hodnoty slepých vzorků. Výsledky analýzy ultrastopových koncentrací ^{236}U jsou tak zatíženy značnou nejistotou a od určitého izotopického poměru nemusí být relevantní ani v případě, že byla analýza vzorku provedena stejným postupem několikrát (Qiao et al, 2014; Steier et al, 2014).

Na KJCH ve spolupráci s AMS pracovišti VERA ve Vídni a CENTA v Bratislavě (Povinec et al, 2014) probíhá výzkum, který má za cíl zrychlit a zjednodušit stávající separační postupy použitím nových sorpčních materiálů. Vývoj těchto materiálů je zaměřen nejen na potřebnou selektivitu a kinetiku sorpce uranu (Motl et al, 2013), která zmenší počet potřebných separačních kroků a chemikálií, ale i na jejich čistotu dostatečnou pro ultrastopové analýzy (Špendlíková et al, 2014). Vzhledem k požadovaným parametrům jsou zkoumány dva typy materiálů – modifikovaný hydratovaný TiO_2 získaný čistými postupy z organotitaničitých prekurzorů a materiál U-resin (polyakrylonitril s amidoximovými skupinami).

5.4 Nové terčové matrice

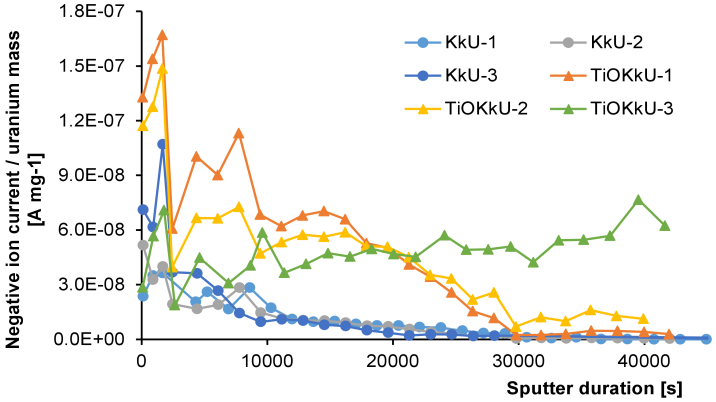
Separační postupy uvedené v předchozích kapitolách jsou založeny na postupném koncentrování uranu z původního vzorku za současného odstraňování nežádoucích prvků. Výstupem většiny těchto metod a obvyklým terčovým materiálem je směs oxidů uranu a železa nebo jiného nosiče. Před lisováním do terče se běžně míchají s práškovým vodivým materiálem (železo, niob, grafit, hliník...). Nicméně oxidová matrice se potýká s interferencemi izobarických molekul, například $^{236}U^{16}O^-$, $^{235}U^{17}O^-$ a $^{234}U^{18}O^-$, které zvyšují nároky na technologickou úroveň celé trasy a parametry detekce jednotlivých iontů. V současnosti se výzkum v oblasti stanovení ^{236}U na AMS zaměřuje na alternativní terčové matrice, které by měly poskytovat lepší výsledky v následujících oblastech:

1. Potlačení izobarických interferencí
2. Zvýšení výtěžku požadovaných iontů z terče
3. Zlepšení stability vzorku v čase a tedy zajištění konstantního iontového proudu po dostatečně dlouhou dobu.

5.4.1 Matrice TiO_2

Využití TiO_2 jako terčové matrice pro měření ^{236}U je unikátní výsledek výzkumu na KJCH a přímo souvisí s vyvíjenými separačními metodami pro separaci a stanovení tohoto izotopu pomocí hydratovaného TiO_2. Vzorky byly testovány v AMS laboratoři VERA a jejich chování v iontovém zdroji

porovnáno s chování standardní matrice oxidů uranu. Získané výsledky jsou ukázány na Obr. 11, kde je vidět, že matrice TiO_2 poskytuje významně vyšší výtěžek vybraných iontů po mnohem delší dobu, než standardní oxidová matrice.



Obr. 11: Časový trend měrného iontového výtěžku [A.mg^{-1}] na době měření. Iontový výtěžek je vztažen na hmotnost uranu v terčovém materiálu. KkU- oxid uranu s práškovým Fe, TiOKkU – uran v matrici TiO_2.

5.4.2 Fluoridová matrice

Použití fluoridů jako matrice pro AMS je postup, který využívá monoizotopního složení fluoru a chemické vlastnosti některých typů fluoridů, např. při stanovení nuklidů ^{10}Be, ^{41}Ca . Použití fluoridové matrice při měření ^{236}U bylo již také testováno v pracích (Vockenhuber et al, 2003; Wang et al, 2013), kde byl jako terčový materiál použit přímo UF_4. Při přípravě UF_4 se kromě obtíží technického rázu jako je důsledné používání teflonu a niklových slitin (monel apod.) či žíhání v redukční atmosféře projevují i obtíže chemické, kdy podle způsobu přípravy dochází kromě UF_4 ke vzniku směsí $UF_4.nH_2O$ a $U(OH)F_3.mHF$ ($0,5 < n < 2$, $m < 1$). Při dehydrataci těchto látek vzniká s relativně vysokým výtěžkem UO_2F_2, který je jako terčový materiál nevhodný díky vysokému obsahu kyslíku. Současné postupy tak i přes značné technické a časové nároky neposkytují kvalitní produkt.

Na KJCH je výzkum postupů přípravy fluoridové matrice zaměřen na vyhledání vhodných oxidačně-redukčních podmínek v přípravě UF_4 při dostatečném zachování jednoduchosti postupu a možnosti použití přímo pro výstupní roztoky z předchozích separačních kroků. Spolupráce s partnerskými laboratořemi CENTA v Bratislavě a VERA ve Vídni na tomto tématu je nastíněna v (Povinec et al, 2014).

6 Závěr

Výše byly stručně ukázány principy urychlovačové hmotnostní spektrometrie a její využití při stanovení vybraných stopových radionuklidů. Jedná se o špičkovou multioborovou oblast radioanalytiky, kterou se autor zabýval v rámci postdoktorálního pobytu v AMS laboratoři na ETH Zürich ve Švýcarsku a získané zkušenosti využívá ve výzkumu na KJCH. Perspektiva budoucího výzkumu v této oblasti na KJCH souvisí jednak se spoluprací, kterou autor a jeho spolupracovníci ve skupině separační a radioanalytické chemie navázali s blízkými zahraničními AMS pracovišti CENTA a VERA a Ústavem jaderné fyziky AV ČR v oblasti stanovení ^{236}U ale i ^{14}C a dalších radionuklidů. V rámci této spolupráce je také dlouhodobě vyvíjena snaha vybudovat AMS laboratoř v České republice. Případný podíl KJCH v české AMS laboratoři by naši pozici v mezinárodní AMS komunitě významně vylepšil a současně značně zefektivnil probíhající výzkum, který je v současné době zaměřen na nové separační postupy a materiály i nové terčové matrice, které dokážou zkrátit a zkvalitnit stanovení ^{236}U, v budoucnosti i dalších radionuklidů. Tímto výzkumem je skupina separační a radioanalytické chemie již nyní plně schopna konkurence v mezinárodním měřítku.

7 Literatura

Alvarez L.W., Cornog R., 1939. *Phys. Rev.*, (56), 379.
Anchukaitis K.J. et al, 2008. *Anal. Chem.*, (80), 2035-2041.
Brown R.J.C., Milton M.J.T., 2005. *TrAC Trends Anal. Chem.*, (24), 266-274.
Buchholz B.A. et al, 2007. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (259), 733-738.
Burke A. et al, 2010. *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, (57), 1510-1520.
Currie L. A., 2004. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, (109), 185.
Dee M., Ramsey C.B., 2000. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (172), 449-453.
Fifield K., 2000. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (172), 134-143.
Fifield K.L., 1999. *Reports Prog. Phys.*, (62), 1223-1274.
Gaudinsky J.B. et al, 2005. *Anal. Chem.*, (77), 7212-7224.
Gove H.E. et al, 2010. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (268), 17-22.
Green J.W., 1963. In: *Methods in Carbohydr. Chem.*, New York, pp 9-21.
Hellborg R. et al, 2003. *Vacuum*, (70), 365-372.
Hellborg R., Skog G., 2008. *Mass Spectrom. Rev.*, (27), 398-427.
Hotchkis M.A.C. et al, 2000. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*,

(172), 659-665.
Hou X., Roos P., 2008. *Anal. Chim. Acta*, (608), 105-39.
Hua Q. et al, 2013. *Radiocarbon*, (55), 2059-2072.
Jayme G. Von, 1942. *Cellulosechemie*, (20), 43-49.
Jull A.J.T., 2013. *J. Phys. Conf. Ser.*, (436), 9.
Jull T.A.J. et al, 1986. *Radiocarbon*, (28), 191-197.
Ketterer M.E. et al, 2003. *J. Environ. Radioact.*, (67), 191-206.
Kutschera W., 2013a. *EPJ Web Conf.*, (63), 03001.
Kutschera W., 2013b. *Int. J. Mass Spectrom.*, (349-350), 203-218.
Lee S.H. et al, 2008. *Appl. Radiat. Isot.*, (66), 823-8.
Libby W.F. et al, 1949. *Science*, (109), 227-228.
Litherland A.E. et al, 2011. *Mass Spectrom. Rev.*, (30), 1037-1072.
Longin R., 1971. *Nature*, (230), 241-242.
Manning M.P., Reid R.C., 1977. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, (16), 358-361.
McNichol A.P. et al, 2001. *Radiocarbon*, (43), 313-320.
McNichol A.P. et al, 1992. *Radiocarbon*, (34), 321-329.
Minami M. et al, 2004. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (223-224), 302-307.
Mironov V.P. et al, 2005. *Radiochim. Acta*, (93), 781-784.
Motl a. et al, 2013. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (298), 2057-2063.
Muller R.A., 1977. *Science*, (196), 489-494.
Němec M., Wacker L., Hajdas I., et al, 2010. *Radiocarbon*, (52), 1358-1370.
Němec M., Wacker L., Gäggeler H., 2010. *Radiocarbon*, (52), 1380-1393.
Němec M., John J., 2010. In : *ČSCH, Booklet of abstracts of the 16th Radiochemical Conference*, 2010, Praha, pp157.
Povinec P.P. et al, 2009. *Radiocarbon*, (51), 45-78.
Povinec P.P. et al, 2014. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (in print).
Purser K.H. et al, 1996. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (113), 445-452.
Qiao J. et al, 2014. *Environ. Sci. Technol.*, (48), 3935-42.
Qiao J. et al, 2013. *Anal. Chem.*, (85), 11026-33.
Reimer P.J. et al, 2013. *Radiocarbon*, (55), 1869-1887.
Sacco A. jr., Reid R.C., 1979. *AIChE J.*, (25), 839-843.
Sakaguchi A. et al, 2014. *Environ. Sci. Technol.*, (48), 3691-7.
Santos G.M. et al, 2007. N*ucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (259), 308-315.
Skipperud L., Oughton D.H., 2004. *Environ. Int.*, (30), 815-25.
Srncik M. et al, 2010. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (268), 1146-1149.
Srncik M. et al, 2008. *Radiochim. Acta*, (96), 733-738.
Steier P. et al, 2008. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (266),

2246-2250.
Steier P. et al, 2014.
Stuiver M., Polach H., 1977. *Radiocarbon*, (19), 355-363.
Suess H.E., 1955. *Science* (122), 415-417.
Suter M., 2004. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (223-224), 139-148.
Synal H.-A., 2013. *Int. J. Mass Spectrom.*, (349-350), 192-202.
Špendlíková I. et al, 2014. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, (300), 1151-1158.
Tuniz C., 2001. *Radiat. Phys. Chem.*, (61), 317-322.
Verkouteren M.R. et al, 1997. *Radiocarbon*, (39), 269-283.
Vockenhuber C. et al, 2003. *Int. J. Mass Spectrom.*, (223-224), 713-732.
Wacker L. et al, 2013. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (294), 214-217.
Wacker L. et al, 2010. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (268), 931-934.
Wacker L. et al, 2010. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (268), 976-979.
Wang X. et al, 2013. *Nucl. Technol.*, (182), 235-241.
Wilcken K.M. et al, 2007. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, (259), 727-732.
Yu K. et al, 2010. *Paleoceanography,* (25), 15.
Zhao X.-L. et al, 1994. *Earth Planet. Sci. Lett.*, (124), 241-244.

8 Ing. Mojmír Němec, Ph.D. - životopis

Osobní údaje

Datum a místo narození:	2.ledna 1978 v Uherském Hradišti
Adresa pracoviště:	Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT v Praze, Břehová 7, 11519 Praha 1
E-mail:	mojmir.nemec@fjfi.cvut.cz

Vzdělání

2001-2005	Ph.D., ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, obor Jaderná chemie
1996-2001	Ing., ČVUT v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, zaměření Aplikovaná jaderná chemie
1994-1996	Gymnázium Uherské Hradiště

Profesní kariéra

2009 -	Akademický pracovník, katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT
2005 - 2008	v Praze
02/2008 - 08/2009	Výzkumný pracovník na ETH v Curychu (Laboratory of Ion Beam Physics) a na Universität Bern (Departement für Chemie und Biochemie).
2003 - 2005	Výzkumný pracovník, Centrum pro radiochemii a radiační chemii, ČVUT v Praze

Odborná a pedagogická činnost

Přednášky a cvičení v předmětech (od 2004): Separační metody v radiochemii 1 a 2, Stanovení radionuklidů v životním prostředí.

Vedení praktik (od 2004): Praktikum z radiochemické techniky, Praktikum z jaderné chemie, Praktikum z detekce ionizujícího záření, Praktikum ze separačních metod, Praktikum z radioanalytických metod.

Podílí se na předmětech doktorského studia Radioanalytická chemie, Separační metody a Experimentální jaderná chemie.

Školitel 4 obhájených bakalářských, 2 diplomových a 1 doktorské práce. V současnosti školitel 4 studentů doktorského studia.

Člen programového a organizačního výboru mezinárodní konference RadChem v Mariánských Lázních (2010, 2014)

Výzkumná činnost a další aktivity

Radiochemie, separační metody, radioanalytické metody, chemie aktinoidů, nakládání s radioaktivními odpady a dekontaminace, spektrometrie záření alfa a gama, kapalinová scintilační spektrometrie. Radiouhlíkové datování, urychlovačová hmotnostní spektrometrie.

Autor nebo spoluautor 12 článků v mezinárodních recenzovaných časopisech, více jak 40 příspěvků na odborných konferencích, 1 funkčního vzorku a 2 souhrnných oponovaných výzkumných zpráv.

Počet citací (Scopus): 121, ***h***-index: 5 (s autocitacemi)

Výběr publikací za posledních 5 let:

1. Povinec PP, Svetlik I, Ješkovský M et al.: *Joint Bratislava – Prague studies of radiocarbon and uranium in the environment using accelerator mass spectrometry and radiometric methods*. J. Radioanal. Nucl. Chem. (2015) 304:67–73.
2. Kozempel J, Vlk M, Floriánová M et al.: *Dissolution of [^{226}Ra]BaSO4 as part of a method for recovery of ^{226}Ra from aged radium sources.* J. Radioanal. Nucl. Chem. (2015) 304 (1), pp. 337-342
3. Špendlíková I, Raindl J, Němec M et al.: *Preparation of pure TiO_2 sorption material.* J. Radioanal. Nucl. Chem. (2014); 300(3):1151-8.
4. Motl A, Šebesta F, John J et al.: *Comparison of uranium extraction from model fresh water on TiO-PAN and NaTiO-PAN composite absorbers.* J. Radioanal. Nucl. Chem. (2013); 298(3):2057-63.
5. Dulanská S, Remenec B, Galanda D et al.: *Statistical suitability testing of 3M Empore™ Sr disc and AnaLig ® Sr-01 use for ^{90}Sr determination.* J. Radioanal. Nucl. Chem. (2013); 293(3):965-71.
6. Němec M, Wacker L, Hajdas I et al.: *Alternative methods for cellulose preparation for AMS measurement.* Radiocarbon (2010); 52(3):1358-70.
7. Wacker L, Bonani G, Friedrich M et al.: *MICADAS: Routine and high-precision radiocarbon dating.* Radiocarbon (2010); 52(2):252-62.
8. Němec M, Wacker L, Gäggeler H: *Optimization of the graphitization process at AGE-1.* Radiocarbon (2010); 52(3):1380-93.
9. Čuba V, Němec M, Gbur T et al.: *Radiation formation of colloidal silver particles in aqueous systems.* Appl. Radiat. Isot. (2010); 68(4-5):676-8.
10. Wacker L, Němec M, Bourquin J: *A revolutionary graphitisation system: Fully automated, compact and simple.* Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B (2010); 268(7-8):931-4.