

PRINCIPY A POUŽITÍ URYCHLOVAČOVÉ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

MOJMÍR NĚMEC

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

Došlo 2.6.22, přijato 19.7.22.

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

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

Obsah

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

1. Úvod

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

Základní oblastí použití AMS je dnes stanovení radiouhlíku ^{14}C a i dalších nuklidů jako ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{129}I a ^{236}U . Rozsah a využitelnost AMS pro již zmíněné, ale i řadu dalších radionuklidů, je prokazována už více než 45 let¹⁻⁴. Během této doby došlo k řadě vylepšení a rozšíření^{5,6} a AMS si získala výlučné postavení mezi ultrastopovými měřicími metodami.

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

2. Historie

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

Při měřeních prvními MS metodami se poměrně brzy přišlo na problém izobarických interferencí. Izobary (nuklidy se stejným počtem nukleonů) a stejně tak izobarické molekulární ionty mají velmi blízkou hmotnost a ve stejném nábojovém stavu jsou prostým dělením v magnetickém poli prakticky nerozlišitelné. Tento stav dobře ilustruje objev izotopů helia a vodíku o hmotnosti 3 (^3He a ^3H) v roce 1934. V té době nebylo známo, který z nich je radioaktivní a jak je v přírodě zastoupen. Měření a stanovení vlastností izobarů ^3He a ^3H zásadně komplikovaly i jejich molekulární izobarické interference, jako HD^+ a H_3^+ . O vyřešení ^3He - ^3H problému se pokusil Luis Walter

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

Použití spojení cyklotronu a MS se stalo důležitým mezníkem pro vývoj AMS. Cyklotrony byly používány zejména pro studium jaderných reakcí nebo produkci vzácných nuklidů. Kromě intenzivních iontových svazků byly také schopny urychlovat lehké ionty na energie dostatečné pro destrukci molekulárních iontů. Jejich vlastnosti a tehdejší technologie nestačily na analytické použití těžkých iontů⁴. Vývoj elektrostatických urychlovačů započal ve 30. letech 20. století pracemi například Roberta Jemisona Van De Graafa¹⁰ a dalších¹¹. Pro AMS vhodný tandemový urychlovač byl vyvíjen v letech 1956–1959 a poprvé byl spuštěn v laboratořích Atomic Energy of Canada, Chalk River, pro jaderně-fyzikální výzkum¹².

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

Na konci 60. a počátku 70. let se začaly v iontových zdrojích využívat páry cesia jako doplňkového prostředí při produkci záporných iontů bombardováním terčového vzorku urychlenými ionty kryptonu. Samotné využití par cesia a urychlených cesných iontů bylo poprvé publikováno v roce 1974. Cesiový iontový zdroj byl dále rozvíjen a modifikován tak, aby bylo dosaženo maximálních proudů záporných iontů v plynných i pevných vzorcích. Kromě tohoto zdroje vzniklo několik dalších typů zdrojů produkujících záporné ionty, nedosáhly však takového rozšíření nebo parametrů⁴.

Na tomto místě je třeba uvést další skutečnost, která podstatně zasáhla do vývoje AMS a ve výsledku byla jednou z hlavních myšlenek, která výzkum v této oblasti poháněla. Jedná se o problematiku měření a stanovení ¹⁴C a s tím související možnosti radiouhlíkového datování vzorků – látek, procesů, artefaktů, i prostředí. Od doby, kdy Willard Frank Libby v roce 1946 publikoval princip radiouhlíkové datovací metody¹³, za jejíž zavedení dostal později Nobelovu cenu za chemii (1960), byla tato metoda intenzivně rozvíjena. Díky poločasů izotopu uhlíku ¹⁴C (5730 let) původně používaná radiometrická měření svými parametry nedostačovala požadavkům na nejistoty výsledků. V případě radiometrického měření se deteguje záření emitované při radioaktivní přeměně, kdy je aktivita měřeného radionuklidu svázána s počtem jeho částic známým vztahem

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

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

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

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

V 50. letech se však hmotnostně-spektrometrické stanovení ¹⁴C potýkalo se zásadním problémem izobarických interferencí stejně jako dříve rozlišení ³H-³He. Při převodu vzorku do ionizovaného stavu totiž obvykle vzniká směs atomárních iontů o různých nábojích a díky existenci izotopů vznikají stejně nabitě atomární ionty různých prvků o stejné hmotnosti nebo různě nabitě atomární ionty o stejném poměru hmotnosti a náboje, navíc vznikají také izobarické molekulární ionty. U ¹⁴C se projeví rovnou dvě interference a to od všudypřítomného ¹⁴N (99,636 %) jako ¹⁴N⁺ a taktéž běžného ²⁸Si (92,223 %) jako ²⁸Si²⁺ a samozřejmě několika molekulárních izobarických iontů, zejména ¹²CH₂⁺, ¹³CH⁺. Tyto interference – zejména ¹⁴N⁺ – prakticky znemožňovaly datování hmotnostně spektrometrickou analýzou ¹⁴C. Dalším technologickým nedostatkem byly iontové zdroje, které nedokázaly dodávat dostatečně intenzivní iontové proudy.

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

hlavně v oblastech jaderné a částicové fyziky. Během vývoje iontových zdrojů byly také zkoumány podmínky a tvorba atomárních a molekulárních iontů. Ke zlomu došlo v roce 1977, kdy několik týmů publikovalo výsledky svého mnohaletého snažení. V práci „Radioisotope dating with a cyclotron“¹⁴ autoři obnovili myšlenky využití urychlovače jako součásti velmi citlivého MS systému a provedli měření několika izotopů, které se později ukázaly jako primární pro využití AMS – ^3H , ^{10}Be , ^{14}C a ^{26}Al . Několik výzkumných skupin však paralelně pracovalo na možnostech měření ^{14}C pomocí tandemového urychlovače: „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“¹⁵, „Carbon-14: direct detection at natural concentrations“¹⁶ a „Radiocarbon dating using electrostatic accelerators: negative ions provide the key“¹⁷. Převážně z těchto důvodů se rok 1977 pokládá za rok zrození novodobé AMS.

Jak plyne z citovaných názvů, v publikacích bylo navrženo využití tandemového urychlovače ve spojení se zdrojem záporně nabitých iontů a dokázáno, že tento systém je možné využít pro radiouhlíkové datování. Hlavní myšlenkou a objevem¹⁸ bylo právě využití neochoty dusíku tvořit záporně nabitě ionty, což umožňuje přirozeným způsobem potlačit nejzávažnější izobarický interferent pro měření ^{14}C . Produkce svazků záporných těžkých iontů byla také ideální pro použití s tandemovými urychlovači, kde díky principu urychlování dochází i k potlačení izobarických molekulárních interferencí. Tehdy nalezené principy jsou stále základem i dnešních technologií a konstrukcí AMS zařízení. Shrnutí vývoje AMS je uvedeno například v pracích^{1–4,6,19–22}.

3. Princip AMS a zařízení MILEA

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

První tandemové urychlovače a jejich trasy nebyly konstruovány pro AMS a aplikace v jaderné fyzice využívaly relativně vysoká napětí 6 a více MV. Jejich hlavními nevýhodami, kromě práce s tak vysokým napětím, byla větší složitost iontových tras, nutnost plynového hospodářství pro izolační plyn SF_6 , použití velkých magnetů apod. Pro AMS naopak představovalo výhodnou možnost využití vyšších ionizovaných stavů (viz dále). Během dalšího vývoje byly navrhovány menší tandemové urychlovače jak

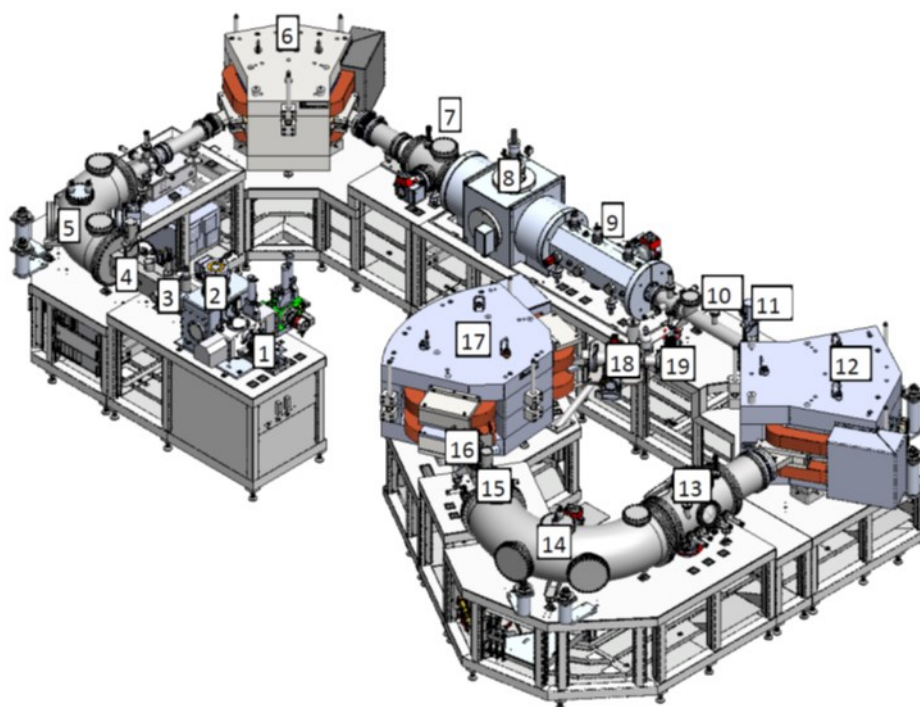
z důvodů zjednodušení celého systému, tak snížení provozních nákladů^{3,23–26}.

Urychlovačový hmotnostní spektrometr MILEA, v nákrese na obr. 1, představuje komplexní AMS systém s nízkým terminálovým napětím. AMS systémů s nízkým terminálovým napětím do 1 MV vzniklo u různých výrobců v posledních letech několik, většina z nich byla zaměřena na měření ^{14}C , ty robustnější však dovolují i multiizotopová měření. (V principu jsou na světě pouze 3 výrobci AMS: High Voltage Engineering Europa B. V. (HVE), Nizozemí; National Electrostatics Corp. (NEC), Wisconsin, USA; Ionplus A.G., Švýcarsko). Toto konkrétní zařízení vzniklo kompletním přepracováním a vylepšením prototypu malého tandemového urychlovače AMS Tandy²⁷, který vznikl spoluprací ETH Zurich (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Švýcarsko), PSI (Paul Scherrer Institut, Švýcarsko) a NEC (National Electrostatic Corporation Inc., Wisconsin, USA), dále také využitím zkušeností z konstrukce malého a komerčně velmi úspěšného AMS MICADAS (Mini CARbon DATING System)²⁸ a technologického vývoje posledních 20 let. Konstrukce MILEA dovoluje i při nižším urychlovacím napětí vysoce citlivé analýzy základních AMS nuklidů s možností rozšíření této skupiny podle možností a potřeb i na širší skupinu aktinoidů od izotopů Th až po Cm. Důležitou konstrukční inovací je achromatická iontová optika celého systému a s tím související návaznost ohnisek jednotlivých iontově-optických členů i pro různé hmotnosti/energie iontů.

3.1. Iontový zdroj s měničem vzorků

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

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



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

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

3.2. Nízkoenergetická část s injektorem svazku vybraných záporných iontů

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

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

3.3. Tandemový urychlovač

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

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

Vakuum izolovaný urychlovač v MILEA pracuje při terminálovém napětí laditelném až na 300 kV. Zásadní inovací je použití helia jako stripovacího plynu, proti běžně používaným plynům (Ar, O₂, N₂) je dosaženo lepší účinnosti ionizace a menšího rozptylu částic v svazku po průchodu plynem.

3.4. Vysokoenergetická část analyzující urychlený svazek kladných iontů

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

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

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

3.5. Koncová detekční část

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

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

MILEA používá plynový detektor se dvěma sběrnými elektrodami a náplní izobutanu²⁹. Při měření ²⁶Al je navíc používána tzv. absorpční cela, což je prostor před detektorem oddělený vstupním okénkem a naplněný plynem, který potlačuje zbytky interferujících iontů ¹³C²⁺.

4. Možnosti a využití AMS analýz

Pro dosažení nízkých detekčních limitů AMS vhodných i pro stanovení ultrastopových koncentrací radionuklidů na úrovních jejich přirozeného zastoupení je třeba zajistit splnění čtyř následujících podmínek²⁵:

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

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

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

ionizací zpomaleného iontového svazku laserem s přesně nastavenou vlnovou délkou a intenzitou³⁰. Izobarické molekulární interference mohou být prakticky úplně potlačeny díky ionizaci a změnám náboje iontů ve svazku při průchodu urychlených částic stripperem.

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

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

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

Tabulka I

Oblasti využití AMS (převzato a upraveno z cit.^{3,31})

Atmosféra	
Antropogenní a kosmogenní radionuklidy v atmosféře (produkce, chování, rezervoáry, míchání vzdušných hmot, studium aerosolů)	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, transport CO ₂ v životním prostředí	¹⁴ C
Biosféra	
Datování v archeologii, paleoekologii a příbuzných oblastech	¹⁴ C, ⁴¹ Ca, ¹⁰ Be, ²⁶ Al
Datování a tvorba kalibrační křivky pomocí letokruhů, korálů, sladkovodních a oceánských sedimentů a krasových usazenin	¹⁴ C, izotopy U, Th, Pu
Forenzní studie využívající „bombový pík“	¹⁴ C, ⁴¹ Ca
In vivo stopovací studie rostlin, zvířat a lidí, „microdosing“.	¹⁴ C, ²⁶ Al, ⁴¹ Ca, ⁷⁹ Se, ⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I
Hydrosféra	
Datování podzemních 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
Využití „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	izotopy U, ²³⁰ Th, ²³¹ Pa, ⁴⁰ K, ¹⁴⁷ Sm
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
Technosféra	
Výpusti z jaderných elektráren	⁹⁹ Tc, ¹²⁹ I, ¹⁴ C
Stanovení poločasů vzácných radionuklidů	³² Si, ⁴¹ Ca, ⁴⁴ Ti, ⁶⁰ Fe, ⁷⁹ Se, ¹²⁶ Sn
Měření teploty plazmatu při termojaderné fúzi	²⁶ Al
Rekonstrukce toku neutronů při explozi jaderné zbraně (Hirošima)	³⁶ Cl, ⁴¹ Ca, ⁶³ Ni
Studie reakcí pro jadernou astrofyziku	¹⁰ Be, ¹⁴ C, ²⁶ Al, ³⁶ Cl, ⁴¹ Ca, ⁴⁴ Ti, ⁵⁹ Ni, ⁶³ Ni, ¹⁴⁶ Sm, ²⁰² Pb, ²³⁰ Th, ²³¹ Pa
Záruky o nešíření jaderných materiálů	²³³ U, ²³⁶ U, ²³⁷ Np, ²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu, ²⁴⁴ Pu, izotopy Sm

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

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

4.1. Izotop uhlíku ^{14}C

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

4.2. Radionuklidy ^{10}Be a ^{26}Al

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

4.3. Izotop jodu ^{129}I

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

4.4. Izotopy uranu ^{236}U a ^{233}U

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

4.5. Plutonium a ostatní aktinoidy

Další nuklidy ze skupiny aktinoidů mohou být využívány pro široké spektrum studií (tab. I) ať už v datování nebo studii přírodních migračních procesů. Jejich stanovení je obtížné jak díky komplikovanému chemickému chování (Pa, Np), tak zejména díky nepřítomnosti stabilních izotopů i vhodných stopovačů a tedy velmi obtížnému nastavení hmotnostně spektrometrického systému při stopových koncentracích. Stanovují se zejména izotopy plutonia, u kterých vzájemný poměr může indikovat jejich původ³³.

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

LITERATURA

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

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

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

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

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

Acknowledgements

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