MASARYKOVA
UNIVERZITA

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Optimalizace stanovení Th metodou ICP-MS při separačním procesu

Bakalářská práce

MARTIN ŠTĚPÁNEK

Vedoucí práce: Mgr. Jan Dobeš

Ústav chemie
Program Chemie

Brno 2023

MUNI
SCI

Bibliografický záznam

Autor: Martin Štěpánek
Přírodovědecká fakulta
Masarykova univerzita
Ústav chemie

Název práce: Optimalizace stanovení Th metodou ICP-MS při separačním procesu

Studijní program: Chemie

Vedoucí práce: Mgr. Jan Dobeš

Rok: 2023

Počet stran: 66

Klíčová slova: iontově výměnná chromatografie, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, roztoková analýza, optimalizace, thorium, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Bibliographic record

Author: Martin Štěpánek
Faculty of Science
Masaryk University
Department of Chemistry

Title of Thesis: Optimization of Th Determination in Separation Procedure Using ICP-MS Method

Degree Programme: Chemistry

Supervisor: Mgr. Jan Dobeš

Year: 2023

Number of Pages: 66

Keywords: ion exchange chromatography, inductively coupled plasma mass spektrometry, solution method, optimization, thorium, inductively coupled plasma optical emission spectrometry

Anotace

Pro separaci thoria byla použita metoda iontově výměnné chromatografie (IEC) s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) jako detekčním systémem. Thorium bylo stanoveno i druhou metodou, optickou spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), u které bylo potvrzeno, že se jedná o vhodnou a dostatečně citlivou metodu pro stanovení.

Zároveň byla v rámci této práce zmíněná metoda optimalizována, což zahrnovalo výběr vhodné dávkovací matrice a elučního činidla.

Abstract

For the separation of thorium, the ion exchange chromatography (IEC) with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) as the detection system was used. Thorium was also determined by a second method, inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES), which was confirmed as suitability and sufficient sensitivity for determination.

Furthermore, within this study, the mentioned method was optimized, including the selection of an appropriate dosing matrix and eluent.

MUNI
SCI

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KOTLÁŘSKÁ 2, 611 37 BRNO
IČ: 00216224
DIČ: CZ00216224

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Akademický rok: 2022/2023

Ústav:	Ústav chemie
Student:	Martin Štěpánek
Program:	Chemie
Specializace:	Chemie

Ředitel *ústavu* PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje bakalářskou práci s názvem:

Název práce:	Optimalizace stanovení Th metodou ICP-MS při separačním procesu
Název práce anglicky:	Optimization of Th Determination in Separation Procedure Using ICP-MS Method
Jazyk závěrečné práce:	čeština

Oficiální zadání:
Separace uranu, thoria a olova z geologických vzorků pro účely datování pomocí roztokové izotopové analýzy představuje klíčový krok v celém procesu. Pro zjednodušení celého systému budou v rámci práce studovány modelové roztoky Th a jejich chování v průběhu separačního procesu za použití různých dávkovacích matric a elučních činidel. Volba matrice určuje možnosti tvorby dalších molekul, které mohou při stanovení thoria metodou ICP-MS interferovat. Cílem práce je vybrat nejvhodnější matrici pro separační proces (jak dávkovací, tak eluční) i pro samotné měření (tzn. ředění vzorku před analýzou) za použití instrumentace s kvadrupólovým analyzátorem.

Vedoucí práce:	Mgr. Jan Dobeš
Konzultant:	Mgr. Markéta Holá, Ph.D. Mgr. Lucie Šimoníková
Datum zadání práce:	20. 2. 2023
V Brně dne:	29. 5. 2023

Zadání bylo schváleno prostřednictvím IS MU.

Martin Štěpánek, 19. 4. 2023
Mgr. Jan Dobeš, 26. 4. 2023
doc. Mgr. Marek Nečas, Ph.D., 27. 4. 2023

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

V Brně 30. května 2023

.....
Martin Štěpánek

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Mgr. Janu Dobešovi a svým konzultantkám Mgr. Markétě Holé, Ph.D. a Mgr. Lucii Šimoníkové za odborné vedení, ochotu a trpělivost. Zároveň děkuji své rodině a přátelům za podporu.

Obsah

Seznam pojmů a zkratek 15

1 Úvod 16

2 Teoretická část 17

2.1 Separační metody ... 17

2.1.1 Chromatografie ... 18

2.1.1.1 Měniče iontů ... 19

2.1.2 Extrakce na pevné fázi (SPE) ... 20

2.2 Thorium ... 22

2.2.1 Příklady iontové výměny thoria ... 22

2.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) ... 25

2.3.1 Roztoková analýza ... 28

2.3.2 Izotopová analýza ... 29

2.3.2.1 Geochronologie ... 30

2.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) ... 32

2.5 Geologické vzorky a jejich zpracování ... 34

2.5.1 Uraninit ... 34

2.5.1.1 Chemické složení uraninitu ... 35

2.6 Cíl práce ... 35

3 Experimentální část 36

3.1 Chemikálie ... 36

3.1.1 Modelové roztoky ... 37

3.1.2 Pracovní postup separace ... 38

3.2 Přístroje ... 40

3.2.1 Hmotnostní spektrometr Agilent 7900 ... 40

3.2.2 Optický spektrometr iCAP PRO XPS Duo ... 42

3.2.3 Jiné instrumentace 43
3.3 Výsledky a diskuze 46
3.3.1 Optimalizace separačního procesu 46
3.3.1.1 Odhad kapacity iontoměniče Amberlite IR-120 46
3.3.1.2 Výběr vhodné dávkovací matrice 47
3.3.1.3 Výběr vhodného elučního činidla 49
3.3.2 Stanovení Th metodou ICP-OES 56
4 Závěr **59**
Použité zdroje **60**

Seznam pojmů a zkratek

IEC	– iontově výměnná chromatografie
LLE	– extrakce kapalina-kapalina
SPE	– extrakce na pevné fázi
ICP-MS	– hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	– optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
MQ	– MILLI Q
GC	– plynová chromatografie
DL	– limit detekce
ISTD	– vnitřní standard

1 Úvod

Jednou z aplikací měření izotopových poměrů je datování. Metoda, která zkoumá stáří hornin a minerálů, se nazývá geochronologie, k určení stáří geologických materiálů se využívá radioaktivního rozpadu některých nuklidů zejména těžkých prvků [1, 2]. Dalším využitím je např. měření izotopového složení materiálů (v jaderných provozech.) obsahujících radionuklidy, např. thoria a plutonia, pro monitorování případné kontaminace jadernými materiály [3].

Hmotnostní spektrometrie je metoda, která umožňuje oddělení částic podle poměru hmotnosti ku náboji (m/z) a tímto způsobem určit izotopový poměr ve vzorku. Dnes se pro stanovení nejčastěji používá hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [2].

Cílem práce je separace thoria od uranu a olova v systému U/Th-Pb. Zde bude řešena pouze část systému, konkrétně thorium, jeho chování, možnosti separace od matrice pomocí iontově výměnné chromatografie a stanovení metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Celá metoda bude optimalizována, což bude zahrnovat výběr vhodné dávkovací matrice a elučního činidla [4, 5].

2 Teoretická část

2.1 Separační metody

Separační metody jsou obecně analytické metody, které jsou založeny na rozdělení vzorku na minimálně dva podíly, přičemž tyto podíly mají různé složení [6]. Principem je oddělení analytu od interferentů, látek, které zkreslují analytický signál. Jejich vliv lze potlačit i úpravou matrice vzorku a ředěním [7]. Klíčové je také to, aby při odstraňování interferentu nedocházelo k současnému úbytku analytu [8].

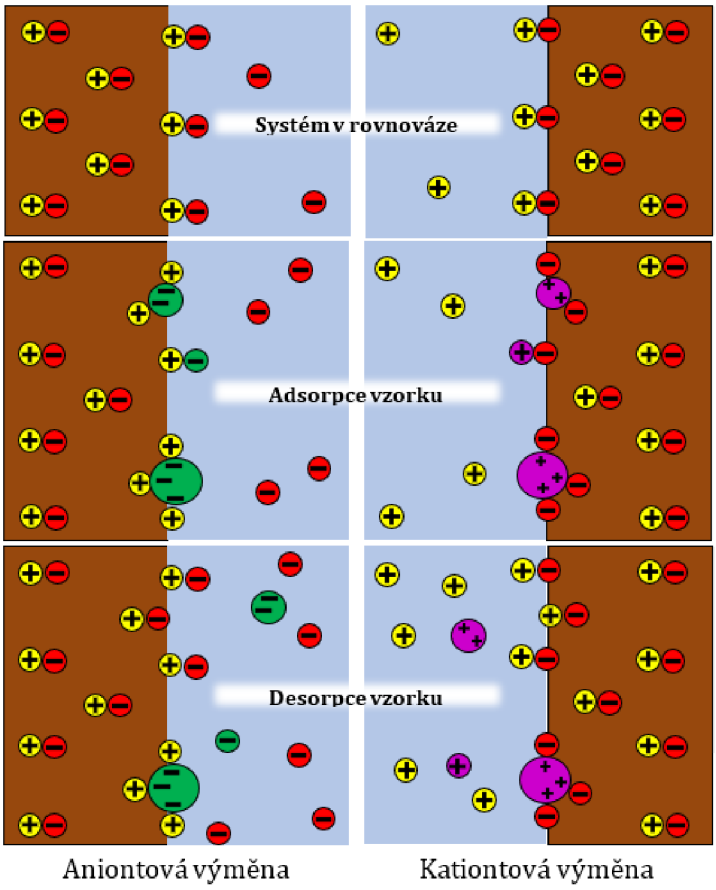
Na jednotlivé metody může být nahlíženo ze tří hledisek. Prvním je selektivita metody, která hovoří o rozdílných vlastnostech jednotlivých složek vzorku (teplota varu, polarita), na základě kterých je možné je od sebe oddělit. Druhým je rozsah použitelnosti. Ten charakterizuje povahu vzorků, které mohou být tou či onou metodou separovány. Posledním je tzv. frakcionační kapacita, která udává nejvyšší množství složek, které mohou být simultánně odděleny [6].

Separační metody mohou být dále kvalifikovány dle principu, na jehož základě je samotná separace uskutečňována. První jsou metody založené na rovnovážné distribuci složek mezi dvě různé fáze (chromatografie, extrakce). Druhou jsou membránové separace, které využívají rozdílnou pohyblivost složek přes omezující (difundující) rozhraní (obrácená osmóza, dialýza). A třetí jsou metody založené na rozdílné pohyblivosti složek v silovém poli – separace polem (elektroforéza, hmotnostní spektrometrie) [6].

2.1.1 Chromatografie

Chromatografie je souhrnný název pro analytické fyzikálně-chemické metody, při kterých se analyt distribuuje mezi dvě fáze, nepohyblivou stacionární a pohyblivou mobilní. Chromatografické metody se dělí a základě fyzikálních vlastností daných fází. Jako první byla na počátku 20. století objevena kapalinová chromatografie s pevnou stacionární fází (LSC). Iontová chromatografie, která bude nejpodrobněji probírána, byla představena v polovině 70. let 20. století. Postupně se rozšířil rozsah použitelnosti této metody, proto mohly být separovány ať už ionty anorganické iontově výměnnou chromatografií, tak i organické, například slabé organické kyseliny, ty konkrétně tzv. iontovou vylučovací chromatografií. V 80. letech minulého století vznikla alternativa iontově výměnné chromatografie, iontová párová chromatografie. Ta se zabývá separací iontového páru od ostatních složek systému, vlastní ionty tvořící tento pár zmíněnou metodou být od sebe odděleny nemohou [9].

Iontově výměnná chromatografie (IEC) funguje na principu výměny iontů přítomných v mobilní fázi a iontově výměnnými skupinami, které jsou vázány stacionární fází (Obrázek 1) [9]. Disociace částic závislá na pH umožňuje oddělení konkrétní částice od ostatních, opačně nabitých nebo neutrálních. Zadržené ionty mohou být následně eluovány, neboli zpětně vymyty mobilní fází změnou jejího pH (případně iontové síly). Změna pH ovlivní náboj vázané částice a změní její schopnost se vázat ke stacionární fázi. Právě volba stacionární fáze (iontoměniče) je jedním z klíčových faktorů iontově výměnné chromatografie [10].



Obrázek 1 Základní principy IEC [10] **(překresleno)**

2.1.1.1 Měniče iontů

Iontoměniče jsou obecně systémy gelovité povahy tvořené dispergujícím nízkomolekulárním rozpouštědlem a dispergovaným polymerem. Ten může být organické i anorganické povahy a na jeho pevný skelet jsou vázány funkční iontovýměnné skupiny, které určují jeho vlastnosti. Iontoměniče obsahující kyselé funkční skupiny (např. -SO_3H, -COOH) se nazývají katexy a slouží k výměně kationtů a ionexy obsahující bazické skupiny (např. -NH_2, =NH) se nazývají anexy a slouží k výměně aniontů. Amfoterní iontoměniče obsahují jak kyselé i bazické skupiny, selektivní iontoměniče obsahují skupiny reagující pouze s omezeným druhem iontů. Iontovýměnná skupina je tvořena dvěma částmi, první, tzv.

fixovaný ion, je ke skeletu vázán kovalentní vazbou, druhá část se nazývá protiion, ten je k fixovanému iontu poután elektrostatickými silami a je možné jej vyměnit za ekvivalentní množství jiných iontů shodného náboje. Pro vícenásobně nabité ionty je situace jiná, např. jeden mol dvakrát nabitých iontů lze vyměnit za dva moly iontů jedenkrát nabitých [11]. Počet vyměnitelných skupin je kvantitativně určen kapacitou iontoměniče. [9].

Výměna iontů mezi iontoměničem a roztokem obsahujícím ionty je vratná, rovnovážná a probíhá na principu elektroneutrality. Iontoměniče nachází uplatnění při separaci směsí iontů, zakoncentrování zředěných roztoků, či při přípravě vysoce čisté vody [11].

Dle tvaru skeletu mohou být děleny do dvou skupin. První skupina má obecně tvar zrn, které mohou být sférické, pórovité nebo zcela nepravidelné. Druhou skupinu tvoří rozmanité struktury, od membrán, filmů kapalin a papíru přes vlákna a textilie až po pěny a monolitické válce či disky. „Zrnové“ iontoměniče mají obvykle velikost v jednotkách milimetrů, částice malých rozměrů (1–10 μm) se užívají při separacích s vysokým rozlišením. Anorganické se vyrábí z minerálů nebo amorfních sraženin. Další možností jsou polymery, často se používá kopolymer styrenu s divinylbenzenem. Výhodou tohoto materiálu je chemická stabilita. Kapalné jsou zpravidla vázány na porézní inertní nosič na stěně kolony [11].

2.1.2 Extrakce na pevné fázi (SPE)

Extrakce na pevné fázi je analytický postup, který byl poprvé využitý ve 40. letech 20. století. Jeho účel je na rozdíl od chromatografie zejména preparativní. Jako jiné chromatografické a extrakční postupy je SPE založena na distribuci analytu mezi dvě fáze, stacionární a mobilní. Má-li

analyt větší afinitu k stacionární fázi než k mobilní, je adsorbován a následně je extrahován ze stacionární fáze vhodným rozpouštědlem. Stacionární fáze, zejména na bázi silikagelu, začala být od konce 70. let předem plněna do kazet či kolon, což usnadnilo proces separace. Materiály stacionární fáze nejsou jiné než pro vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, často je to silikagel a jeho deriváty nebo kopolymer polystyrenu s divinylbenzenem [12].

Sorbenty mohou mít na základě struktury funkci normální fáze (NP), reverzní fáze (RP) nebo měniče iontů. Na normální fázi se extrahují polární látky z nepolární matrice. Reverzní fáze se naproti tomu užívá pro izolaci hydrofobních (málo polárních) látek z polárního prostředí. Specifickým případem je právě iontová výměna. Je založená na elektrostatických interakcích mezi funkčními skupinami analytu a sorbentu [13].

Oproti metodě extrakce kapalina-kapalina má SPE řadu výhod. Například šetrnost vůči životnímu prostředí, neboť se v SPE neužívají v takové míře organická rozpouštědla jako v LLE, dále je celý proces složen z méně kroků, které jsou potenciálními zdroji chyb, metoda je méně finančně nákladná a oproti LLE lze účinně extrahovat i polární sloučeniny. Pro ještě větší omezení používání organických solventů je vhodné zakoncentrování roztoku analytu [12].

Nové modifikace extrakce, například mikroextrakce na pevné fázi (SPME), jsou vyvíjeny pro odstranění nevýhod SPE. Tyto metody využívají snížené množství nebo zcela žádná organická rozpouštědla, což je činí ekologičtějšími. Zároveň to umožňuje jejich integraci s chromatografickými metodami, s plynovou chromatografií (GC) odpadá problém s nekompatibilitou rozpouštědel užívaných v SPE se

stacionární fází GC. Integrace extrakčních systémů a kapalinové chromatografie (LC) je více využívaná [12].

2.2 Thorium

Thorium je kov, patřící do skupiny aktinoidů, který byl objeven v roce 1828 Jönsem Jacobem Berzeliem. Jeho zastoupení v zemské kůře je podobné jako například pro olovo, tedy kolem 10 $mg \cdot kg^{-1}$ [14]. Thorium se často asociuje s uranem, zirkonem, hafniem a cerem [15].

Minerálem s vysokou koncentrací thoria je thorianit (ThO_2), který je izomorfní (shodný v krystalové struktuře, ale různý v chemickém složení) s uraninitem. Uraninit obvykle obsahuje do 5 % (m/m) ThO_2. Druhým minerálem thoria je silikát thorit ($ThSiO_4$) [15].

Thorium a další aktinoidy, nahrazují v krystalových mřížkách lanthanoidy. Z pohledu metalurgie lanthanoidů je jejich přítomnost nežádoucí, kvůli jejich radioaktivitě, což přináší při zpracování speciální požadavky pro ochranu zdraví, a jejich reaktivitě, mohou podléhat korozi. Je potřebné jejich odstranění, nejlépe však získání jako vedlejších produktů, což by zvýšilo ekonomickou výhodnost jejich zpracování [5].

2.2.1 Příklady iontové výměny thoria

K oddělení thoria a lanthanoidů dochází extrakcí do různých médií, často HCl, HNO_3 a H_2SO_4 (chování thoria v těchto kyselinách viz Tabulka 1; $\log K_f$, neboli logaritmus dílčí konstanty stability vyjadřuje snadnost vzniku a stabilitu konkrétního komplexu).

V kyselině sírové mají lanthanoidy (Ln) tendenci tvořit kladně nabité komplexy typu $[Ln(SO_4)]^+$, zatímco thorium tvoří přednostně komplexy neutrální $[Th(SO_4)_2]$ nebo anionické $[Th(SO_4)_3]^{2-}$

a $[Th(SO_4)_4]^{4-}$. V prostředí kyseliny dusičné tvoří většina lanthanoidů kationické komplexy typu $[Ln(NO_3)]^{2+}$. Thorium tvoří kationické částice $[Th(NO_3)]^{3+}$ a $[Th(NO_3)_2]^{2+}$, nebo monovalentní a divalentní komplexy $[Th(NO_3)_5]^-$ a $[Th(NO_3)_6]^{2-}$. V kyselině chlorovodíkové se lanthanoidy nachází jako $[LnCl_2]^+$ a $[LnCl]^{2+}$, thorium jako neutrální $[ThCl_4]$ nebo ve formě kationických komplexů $[ThCl_3]^+$, $[ThCl_2]^{2+}$ a $[ThCl]^{3+}$. Jak již bylo zmíněno, pro thorium i lanthanoidy je v prostředí kyseliny dusičné upřednostňován vznik kationických komplexů typu $[Ln(NO_3)]^{2+}$ (respektive $[Th(NO_3)]^{2+}$), avšak v silně kyselém prostředí kyseliny dusičné se mohou přednostně vyskytovat komplexy anionické ($[Ln(NO_3)_6]^{3-}$, $[Th(NO_3)_5]^-$ a $[Th(NO_3)_6]^{2-}$). Nelze tedy s jistotou určit, zda převažuje výskyt kladně nebo záporně nabitých komplexů. V porovnání se stabilními síranovými komplexy thoria je nicméně složitější sorbovat dusičnanové komplexy thoria na anexy. Pro separaci thoria od lanthanoidů vykazují nejvyšší selektivitu a adsorpční výtěžky chelatující ionexy [5].

Tabulka 1 Komplexy Th v prostředí H_2SO_4, HNO_3 a HCl [5]

Médium	Komplexotvorná rovnováha	log K_f
H_2SO_4	$Th^{4+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Th(SO_4)]^{2+}$	5,45
	$[Th(SO_4)]^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Th(SO_4)]_2$	9,73
	$[Th(SO_4)_2] + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Th(SO_4)_3]^{2-}$	10,50
	$[Th(SO_4)_3]^{2-} + SO_4^{2-} \leftrightarrow [Th(SO_4)_4]^{4-}$	8,48
HNO_3	$Th^{4+} + NO_3^- \leftrightarrow [Th(NO_3)]^{3+}$	0,94
	$[Th(NO_3)]^{3+} + NO_3^- \leftrightarrow [Th(NO_3)_2]^{2+}$	1,97
HCl	$Th^{4+} + Cl^- \leftrightarrow [ThCl]^{3+}$	1,09
	$[ThCl]^{3+} + Cl^- \leftrightarrow [ThCl_2]^{2+}$	0,80
	$[ThCl_2]^{2+} + Cl^- \leftrightarrow [ThCl_3]^+$	1,65
	$[ThCl_3]^+ + Cl^- \leftrightarrow [ThCl_4]$	1,26

Dále se například pro separaci olova a thoria mohou využívat mikrokolony plněné iontoměničem [16], schopným zadržet tetravalentní aktinoidy jako Np(IV), Pu(IV), U(IV) a právě Th(IV) [17]. Změnami elučního činidla jsou separátně eluovány jednotlivé složky. [16]

Separace uranu a thoria je podstatná při procesu přepracování jaderného paliva tvořeného izotopem ^{233}U [4]. Klasickým způsobem separace uranu a thoria je tzv. metoda THOREX, jejímž principem je extrakce kapalina-kapalina (LLE). Tento postup však generuje velké množství odpadu. Naopak iontově výměnná chromatografie organická rozpouštědla, která jsou hlavním původcem odpadních produktů při kapalinové extrakci, neužívá vůbec. Principem separace je rozdílnost chování U a Th ve vysoce kyselém prostředí kyseliny dusičné, konkrétně zvětšení rozdílů distribučních koeficientů uranu a thoria [4].

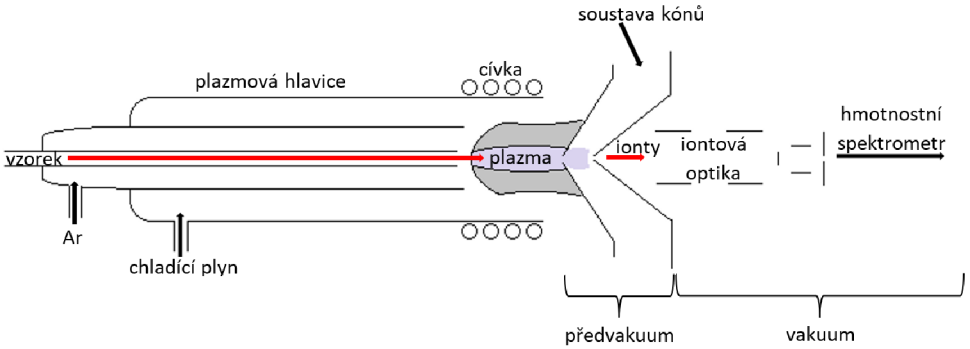
2.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je víceprvková analytická metoda s širokým rozsahem použitelnosti. Metoda svými výhodami, univerzálností, rychlostí a citlivostí, úspěšně pokořuje atomovou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) i plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS) [18]. Významná je kombinace ICP-MS s chromatografickými (LC, GC) i elektromigračními metodami. Tímto spojením vzniká robustní a citlivá metoda [2, 19, 20]

ICP, jako iontový zdroj, začalo být využíváno v polovině 70. let 20. století, neboť se osvědčilo svou účinností při ionizaci [18]. Plazma je vysoce energetický elektricky kvazineutrální plyn sestávající z neutrálních částic, elektronů a iontů. Vybuzeno bývá vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem, mikrovlnami nebo stejnosměrným proudem [21]. Z praktických důvodů jsou přednostně využívány vzácné plyny. Důvodem je jejich malá reaktivita a vysoká ionizační energie, což znamená že netvoří s analytem stabilní sloučeniny. [22] Argonové plazma je v porovnání s plazmatem tvořeným dusíkem snáze generovatelné. Dusíkové plazma vyžaduje robustnější instrumentaci [21].

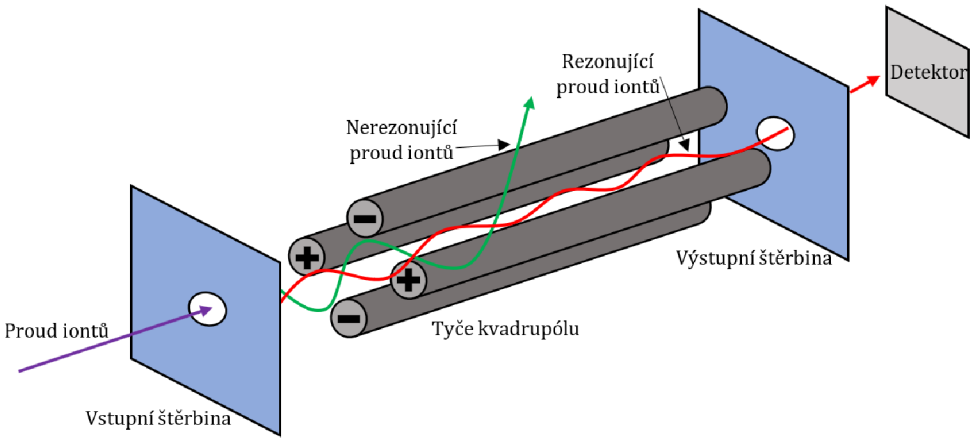
Principem metody ICP-MS je vnášení vzorku do argonového plazmatu o teplotě 6000–10000 K, které je udržováno ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli. Transport do plazmatu je prováděn podle povahy vzorku. Ablatované částice pevných materiálů a plynné vzorky jsou proudem argonu vnášeny přímo do ICP, plynné vzorky mohou být případně absorbovány kapalinami či adsorbovány na pevné částice a ty jsou poté transportovány do plazmatu. Kapalné vzorky

se po zmlžení dopravují do plazmatu ve formě aerosolu. V ICP je aerosol vzorku atomizován a ionizován, primárně do prvního stupně.



Obrázek 2 Schéma rozhraní ICP-MS [23] **(překresleno)**

Následuje tzv. plazmový interface (Obrázek 2). Ten sestává ze soustavy dvou kónů, sampleru a skimmeru. Malým otvorem. sampleru se paprsek dostává do předvakua, kde je udržován rotační olejovou vývěvou tlak kolem 500 Pa. Část paprsku projde otvorem skimmeru do vakua hmotnostního spektrometru, kde dochází k hypersonické expanzi. Prošlý paprsek je tvořen ionty, ale i elektricky neutrálními atomy a fotony, které mohou zvyšovat pozadí. Oddělení probíhá zahrazením jejich dráhy letu mechanickou překážkou, přičemž žádoucí ionty analytu jsou vedeny v přesně tvarovaném elektrickém poli, které je tvořeno iontovými čočkami. Následně jsou ionty navedeny do analyzátoru. Zde dochází k dělení na základě jejich poměru *m/z*. Většinově se u ICP-MS využívá kvadrupólového analyzátoru (Q) (Obrázek 3), případně průletových analyzátorů (TOF) či iontové pasti (IT). Celý hmotnostní spektrometr je ve vakuu o tlaku 10^{-4}–10^{-6} Pa. Vakuum zajišťuje takovou volnou dráhu iontů a atomů, aby u nich nedocházelo k nadměrnému množství vzájemných srážek [2].



Obrázek 3 Schéma kvadrupólového analyzátoru [24] **(překresleno)**

Nejčastěji zastoupený kvadrupólový hmotnostní analyzátor funguje na principu filtru, kdy podél jeho osy je umožněno procházet pouze iontům o určitém *m/z*. Tento poměr je lineárně závislý na elektrickém potenciálu čtyř elektrod, jimiž je kvadrupól tvořen [2].

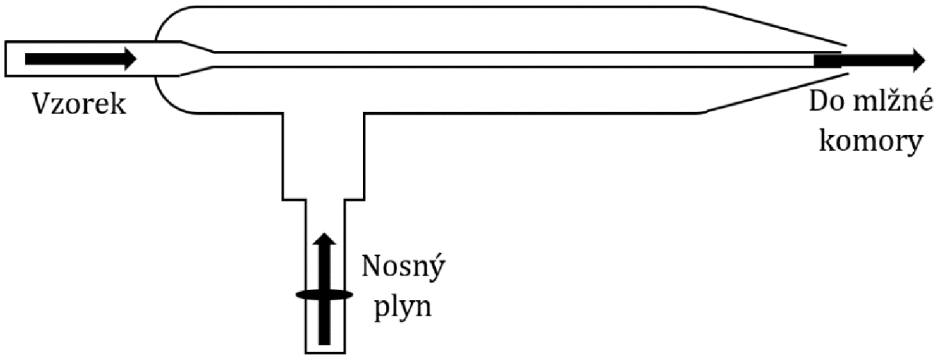
Interference u ICP-MS jsou dvojího typu, spektrální a nespekterální. První typ je způsoben izobarickými překryvy, tedy situací, kdy jsou přítomny izotopy různých prvků se stejným *m/z* jako analyt a tzv. polyatomickými interferencemi, jejichž podstatou je tvorba molekulárních iontů stejného *m/z* jako analyt interakcí prvků obsažených v matrici a plynu tvořící plazma. Druhý typ interferencí je zapříčiněn viskozitou a povrchovým napětím vzorku, což ovlivňuje průchod vzorku hadičkami, zmlžovačem a mlžnou komorou a také přítomností matrix interferencí. Jejich podstatou je zejména změna účinnosti ionizace analytu v plazmatu [25].

V dnešní době hojně využívanou metodou je laserová ablace ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (LA-ICP-MS) pro přímou prvkovou a izotopickou analýzu pevných látek.

Hlavními aplikacemi jsou lokální bodová analýza a bulk (průměrná) analýza.

2.3.1 Roztoková analýza

Roztoková analýza spojená s metodou ICP-MS, případně ICP-OES, je založená na pneumatickém zmlžení kapalných vzorků ve zmlžovači (nebuliser) a následném zavedení vzniklého aerosolu do plazmatu [26]. Zmlžovačů existuje více typů. První skupinou jsou zmlžovače pneumatické, které jsou závislé na průtoku nosného plynu, konkrétním příkladem je koncentrický zmlžovač (Obrázek 4). Jejich hlavními nevýhodami jsou nízká účinnost transportu analytu, spotřeba velkých objemů vzorků a paměťový efekt. Druhou skupinou jsou zmlžovače na průtoku nosného plynu nezávislé. Jsou to například desolvatační zmlžovače [27, 28]. Desolvatační systém umožňuje zavedení vzorku do plazmatu ve sníženém množství rozpouštědla [26]. Výhodami oproti pneumatickým zmlžovačům jsou vyšší citlivost a zvýšení účinnosti transportu analytu. Nevýhodami naopak jsou snížená preciznost a vyšší cena [27].



Obrázek 4 Schéma koncentrického zmlžovače [28] **(překresleno)**

Požadavky specializované analýzy malých objemů vedly k vývoji nízkoprůtokových zmlžovačů s průtokem menším než 0,1 ml·min^{-1}. Takové zmlžovače vykazují malé nespektrální interference a vyšší účinnost transportu do plazmatu [26].

2.3.2 Izotopová analýza

Některé prvky jsou tvořeny více izotopy. Izotopy jsou atomy lišící se počtem neutronů v atomovém jádru. A právě na základě rozdílného poměru *m/z* lze izotopy po ionizaci dělit a detekovat např. hmotnostní spektrometrií (MS), konkrétně akcelerační hmotnostní spektrometrií (AMS) [1], kterou je možné měřit radionuklidy s dlouhým poločasem rozpadu (^{14}C) [29], pro kovy a polokovy se poté využívá hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [1]. Případně lze izotopy identifikovat (bez ionizace) pomocí nukleární magnetické rezonance (NMR) [30].

Chemické sloučeniny, které jsou rozdílné v izotopovém složení molekul, se nazývají izotopology (např. $^{1}H_2{}^{16}O$ - H_2O a $^{1}H^{2}H\,^{16}O$ – D_2O). Odchylky izotopového složení izotopologů jsou způsobeny zejména izotopickou frakcionací, neboli různým rozdělením izotopů mezi sloučeniny a fáze na základě jejich rozdílných chemických a fyzikálních vlastností. Poměr látkových množství *n* dvou izotopů udává tzv. izotopový poměr *r* [30].

Rovnice 1 Izotopový poměr *r* [30]

$$r = \frac{n_{těžší\ izotop}}{n_{lehký\ izotop}}$$

To, jak se vzorek svým izotopovým poměrem liší od izotopového poměru standardu se nazývá izotopová hodnota delta δ (Rovnice 2) [30].

Rovnice 2 Izotopová hodnota delta [30]

$$\delta_x = \frac{r_{x\ vzorek} - r_{x\ standard}}{r_{x\ standard}} \text{ [‰]}$$

Měření izotopových poměrů se využívá například při zkoumání geografického původu a způsobu zpracování potravin, nebo při odhadování migrace na základě analýz kosterních pozůstatků v archeologii [30].

2.3.2.1 Geochronologie

Geochronologie je vědní oblast zkoumající stáří hornin a minerálů a procesy, které je utvořily [31]. To se provádí zejména na základě přirozeného rozpadu radioaktivních nuklidů. Ty mají své poločasy rozpadů a rozpadové konstanty. V případě, že je v době vzniku materiálu přítomen pouze mateřský nuklid, je věk určen poměrem mateřský/dceřiný nuklid. Pokud je při vzniku v systému mateřský i dceřiný nuklid, je pro výpočet nutné znát počáteční podíl dceřiného nuklidu. To se provádí normalizací na stabilní nuklid dceřiného prvku (poměr dceřiného radiogenního nuklidu s nuklidem stabilním) a tato metoda se nazývá izochronní datovací technika [1].

Rovnice 3 Základní geochronologická rovnice [1]

$$D_{tot} = P\left(e^{\lambda t} - 1\right) + D_0$$

D_{tot} – množství dceřiného nuklidu

P – množství mateřského nuklidu

λ - rozpadová konstanta

t – uplynulý čas od ustavení systému

D_{tot} – množství dceřiného nuklidu při ustavení systému

Izotopové geologické systémy jsou nejčastěji analyzovány metodami TIMS a ICP-MS. Výhodou analýzy pomocí indukčně vázaného plazmatu je větší rychlost měření, lepší ionizace pro některé prvky (Hf a U)

a nečistoty, jako například Fe ve frakci Pb, nejsou natolik kritické pro detekci jako u TIMS. A dále je velkou výhodou možnost použití laserové ablace LA-ICP-MS. Naopak hlavní nevýhodou ICP-MS je tzv. paměťový efekt, který nastává adsorpcí na stěnách transportních hadiček [1]. Výhodou TIMS je vyšší přesnost a citlivost, avšak metoda vyžaduje složitější úpravu vzorku před samotným měřením [18].

V geochronologii se využívají radioaktivní izotopy s dlouhým poločasem rozpadu. Tyto systémy izotopů se nazývají (geo)chronometry [32].

Jedním z nejvýznamnějších izotopických systémů v geochronologii je U/Th-Pb. Jako geochronologický materiál tohoto systému je využíván zejména zirkon „obohacený“ uranem, neboť v době krystalizace neobsahuje v krystalové mřížce olovo. Toto poskytuje dva geochronometry U-Pb, se zvýšenou pravděpodobností lze určit věk, pokud jsou poměry $^{206}Pb/^{238}U$ a $^{207}Pb/^{235}U$ stejné nebo podobné (Rovnice 4). Pokud je zastoupení thoria v materiálu dostatečné, lze využít i přeměnu ^{232}Th na ^{208}Pb [1].

Rovnice 4 Systém U-Pb bez přítomnosti Pb při ustavení systému

$$^{206}Pb = {}^{238}U\left(e^{\lambda\cdot(238)t}-1\right)$$

$$^{207}Pb = {}^{235}U\left(e^{\lambda\cdot(235)t}-1\right)$$

Dalším systémem je například (U-Th)/He. Ten se využívá při datování minerálu aragonitu ($CaCO_3$, kosočtverečná krystalová soustava) na základě jeho zadržování helia. Oproti systému Th-U není (U-Th)/He limitovaný koncentrací U a je využitelný i při jeho ultrastopovém zastoupení [33].

Díky vývoji elektronové mikrosondy (EPMA) došlo k velkému nárůstu využití geochronologie. Hlavní výhodou je prostorové rozlišení v jednotlivých krystalech minerálů a nedestruktivnost analýzy (není

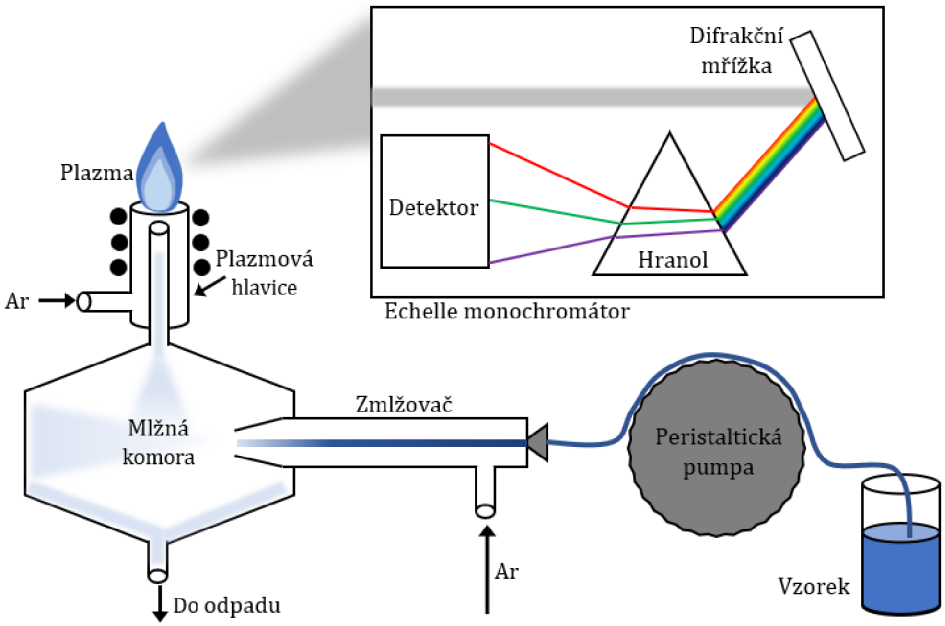
třeba vzorek rozkládat, ředit), to však kazí zhoršená přesnost izotopových poměrů Pb a Pb/U v porovnání např. s TIMS [16].

2.4 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

Optická emisní spektrometrie patří do skupiny metod, které využívají excitace elektronů volných atomů a následné emise záření [22]. Jde o velmi citlivou metodu s mezí detekce 0,1–10 $ng \cdot ml^{-1}$ [2], která je schopna detekovat prvky, jinými technikami těžce detekovatelné, jako například vzácné zeminy nebo lehké prvky (bor) [21].

Prvním zdrojem pro excitaci a atomizaci byl plamen. Ten má však řadu nevýhod, jako nedostatečnou účinnost atomizace a excitace nebo malou stabilitu, což vede k velkému pozadí signálu. Od 60. let začaly být vyvíjeny plazmové zdroje excitace [21].

Zavádění vzorku do ICP-OES většinou probíhá zmlžením kapalných vzorků nebo převodem málo těkavých či netěkavých pro analýzu důležitých sloučenin na sloučeniny těkavé (např. hydridy). Při zavádění vzorků obsahující stopové množství prvků je zpravidla nutné zakoncentrování. To se provádí extrakčními metodami (SPE, LLE) nebo iontově výměnnou chromatografií [21].



Obrázek 5 Schéma ICP-OES [34] **(překresleno)**

Po zmlžení vzorku a úspěšném transportu do ICP, kde zanikají chemické vazby mezi atomy, jsou těmito atomy poskytnuty signály ve formě záření. To je separováno na základě vlnových délek na difrakční mřížce [35]. Měření záření se realizuje buď kolmo k ose výboje (radiální směr) nebo podél osy výboje (axiální směr), případně z obou směrů zároveň [2]. Jako detektor se používá fotonásobič, anebo snímač CCD (charge coupled device) [35].

Interference u ICP-OES jsou rovněž dvojího typu, spektrální a nespektrální. Spektrální mají původ v nedostatečném rozlišení spektrálních čar. To je podmíněno parametry spektrometru, přímo překryvem čar nebo rozptylem záření. Tyto interference není možné odstranit. Lze jim předcházet vhodnou volbou spektrální čáry, pokud je taková k dispozici [22].

Nespektrální interference snižují citlivost metody. Jejich původ může být v plazmatu nebo při zmlžování. Vliv na ně mají použitá rozpouštědla a kyseliny, případně i uspořádání přístroje [22].

2.5 Geologické vzorky a jejich zpracování

Zpracování geologických vzorků pro roztokovou analýzu metodami s ICP je založeno na převodu do roztoku. Prvním způsobem je rozpouštění, tzv. rozklad na mokré cestě. To probíhá zpravidla v anorganických kyselinách nebo hydroxidech, případně ve vodě nebo peroxidu vodíku. Proces probíhá buď v otevřených nádobách (kádinky, misky) za atmosférického tlaku nebo ve vysokotlakých bombách. Zahřívání pro usnadnění rozkladu se provádí pomocí kahanu, elektrické plotny a popřípadě pomocí mikrovlnného záření [36]. Účinné rozpuštění vzorku v co nejmenším objemu rozpouštědla je nutné při stopové analýze například metodou s indukčně vázaným plazmatem [18]. Vyšší účinnosti rozpouštění se dosáhne kombinací luhování a mletí vzorku v drtícím mlýnu [5].

Druhým způsobem je tavení, tzv. rozklad na suché cestě. Tavení se dělí dle užitého tavidla na kyselé a alkalické. Principem je převod na sloučeniny dobře rozpustné ve vodě nebo zředěných kyselinách. Jako nádoby se používají kelímky (např. platinové) a k ohřevu kahan nebo muflová pec [36].

2.5.1 Uraninit

Uraninit je oxidický minerál a nejdůležitější ruda uranu. Je vysoce radioaktivní, obvykle černošedý. Chemický vzorec uraninitu je UO_2, to ale neodpovídá skutečnému složení [37]. Dalším významným minerálem

uranu je silikát coffinit ($USiO_4 \cdot nH_2O$), který často vzniká sekundárně z uraninitu procesem tzv. coffinitizace [38]. Podle vzhledu nelze uraninit a coffinit rozlišit, často se vyskytují s uraninitem společně [37]. Odlišení je možné na základě rozdílného obsahu prvků. U coffinitu právě procesem coffinitizace došlo ke zvýšení obsahu křemíku. Naopak obsahuje celkově nižší množství olova a uranu díky přítomnosti určitého množství krystalově vázané H_2O [39]. Odlišit je lze také například skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) díky zpětně odraženým elektronům (BSE) [40].

2.5.1.1 Chemické složení uraninitu

Složení uraninitu je podmíněno typem ložiska. Obecně je jeho struktura nestechiometrická a defektivní. To je způsobeno oxidací uranu (zU^{4+} na U^{6+}), substitucí jiným iontem, případně radioaktivním rozpadem. Nečistoty a substituce v krystalové mřížce mohou přesáhnout až 20 % a hlavním zdrojem nečistot je radioaktivním rozpadem vzniklé olovo. Ionty, které mají tendenci substituovat U^{4+} v krystalové mřížce jsou uranu blízké svým iontovým poloměrem, tedy Th^{4+}, Zr^{4+}, Y^{4+} [41], případně se mohou kationty začleňovat (např. Ca^{2+}) [42].

2.6 Cíl práce

Cílem této práce je otestovat metody, jimiž lze stanovit thorium v modelových vzorcích v rámci separačního procesu.

Při separačním procesu budou zvoleny nejvhodnější dávkovací matrice a eluční činidlo pro maximalizaci návratnosti thoria. Pro stanovení získaného thoria budou otestovány detekční techniky, konkrétně ICP-MS a ICP-OES.

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro ředění vzorků, dávkovacích médií i elučních činidel byla využívána ultračistá voda MILLI Q (MQ, rezistivita R = 18,2 MΩ cm, teplota t = 23,2 °C) a to z důvodu nízké koncentrace thoria ve vzorcích.

Jako dávkovací matrice i eluční činidla byla testována právě voda MQ a minerální kyseliny, kyselina sírová, kyselina dusičná a kyselina chlorovodíková (viz Tabulka 2), o různých molárních koncentracích.

Tabulka 2 Chemikálie

Látka	Vzorec	Čistota	Výrobce
kyselina sírová	H_2SO_4	p.a.	Merck, Německo
kyselina dusičná	HNO_3	analpure	Analytika, spol. s.r.o. Česká republika
kyselina chlorovodíková	HCl	analpure	Analytika, spol. s.r.o. Česká republika
dihydrát kyseliny štavelové	$(COOH)_2 \cdot 2H_2O$	p.a.	Lach-ner, s.r.o., Česká republika
hydroxid sodný	NaOH	p.a.	Lach-ner, s.r.o., Česká republika
dusičnan stříbrný	$AgNO_3$	p.a.	Lach-ner, s.r.o., Česká republika
síran sodný	Na_2SO_4	p.a.	Lach-ner, s.r.o., Česká republika

Jako stacionární fáze při iontově výměnné chromatografii byl využit ionex Amberlite IR-120 (silně kyselý katex v H^+ formě, ekvilibrovaný v 8% (v/v) HCl). Výrobcem je The Dow Chemical Company, konkrétní produkt od dodavatele Merck Life Science spol. s.r.o. Chemicky se jedná o divinylbenzen-styrenový skelet s navázanými sulfonovými ($-SO_3H$) skupinami.

3.1.1 Modelové roztoky

Pro provedení experimentů (měření obsahu thoria ve zředěných roztocích a kalibrace) byly využity certifikované referenční materiály Astastol od společnosti Analytika, spol. s.r.o. (Tabulka 3). Z těchto referenčních materiálů byly připraveny modelové roztoky.

Tabulka 3 Certifikované referenční materiály

Prvek	Název	Hmotnostní koncentrace [$g \cdot l^{-1}$]
Thorium	CZ 90601N1	1,000 ± 0,002
Thallium	CZ90612N	1,000 ± 0,002

Před každou separací byly tyto standardy nadávkovány do konkrétní dávkovací matrice pomocí automatických pipet značky Eppendorf.

Získané vzorky byly vždy před měřením zředěny 2,5% (v/v) kyselinou shodnou s tou, která byla využita jako dávkovací matrice i elační činidlo.

Obrázek 6 Uspořádání kolon v plastovém držáku při separaci

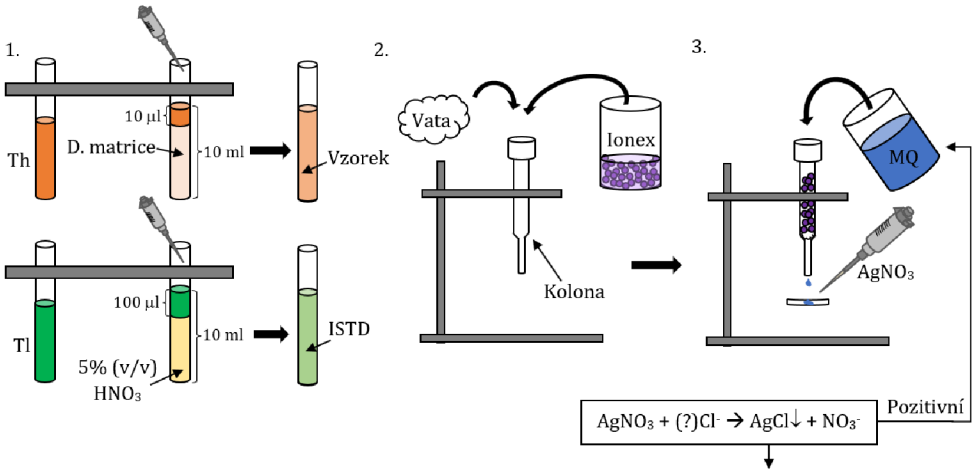
3.1.2 Pracovní postup separace

V prvním kroku bylo 10 µl standardu thoria nadávkováno do 9990 µl dávkovací matrice. Zároveň byl zředěn standardní roztok thallia následujícím způsobem: 100 µl standardu Tl do 9900 µl 5% (v/v) HNO_3 (viz Obrázek 7).

V druhém kroku došlo k utěsnění dna těla kolony vatou a kolona byla naplněna ionexem.

V kroku číslo tři probíhalo promývání kolony MQ vodou a následně byla kvalitativní důkazová analýza na přítomnost chloridových aniontů v koloně pomocí $AgNO_3$. V případě pozitivního výsledku (vznikl zákal

AgCl) se pokračovalo v promývání kolony MQ vodou. Po negativním výsledku reakce mohlo být přistoupeno k dalšímu kroku (Obrázek 8).

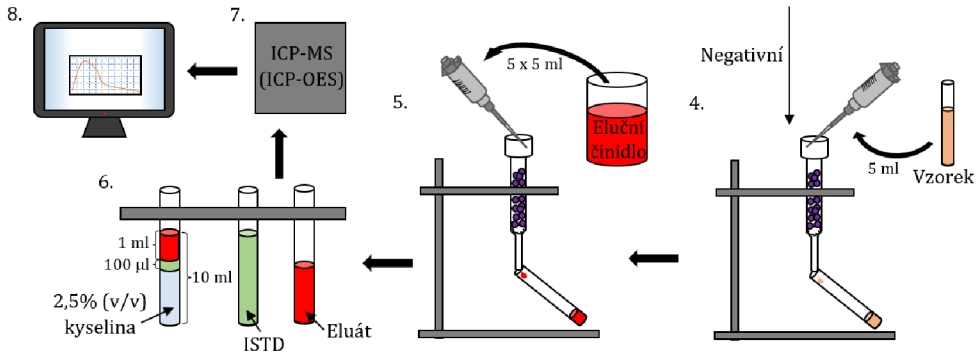


Obrázek 7 Schéma pracovního postupu separace (1. část)

Ve čtvrtém kroku došlo ke kondicionaci kolony 1 ml dávkovací matrice. Následně bylo naneseno 5 ml zředěného standardu (vzorku), což bylo pojato jako první frakce.

V kroku číslo pět byla kolona promývána elučním činidlem, celkem bylo odebráno dalších 5 frakcí po 5 ml, vše do polyethylenových/polystyrenových zkumavek.

V šestém kroku byl získaný vzorek z frakce (eluát) zředěn: 1 ml vzorku z frakce do 8900 µl 2,5% (v/v) příslušné kyseliny + 100 µl zředěného roztoku Tl jako vnitřního standardu (ISTD). Zároveň byla připravena kalibrační řada s koncentracemi Th (0, 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100) mg l-1 do příslušné 2,5% (v/v) kyseliny a také slepý vzorek (blank).



Obrázek 8 Schéma pracovního postupu separace (2. část)

V následujícím sedmém kroku proběhlo stanovení obsahu thoria metodou ICP-MS (ICP-OES).

V posledním kroku došlo ke zpracování naměřených dat.

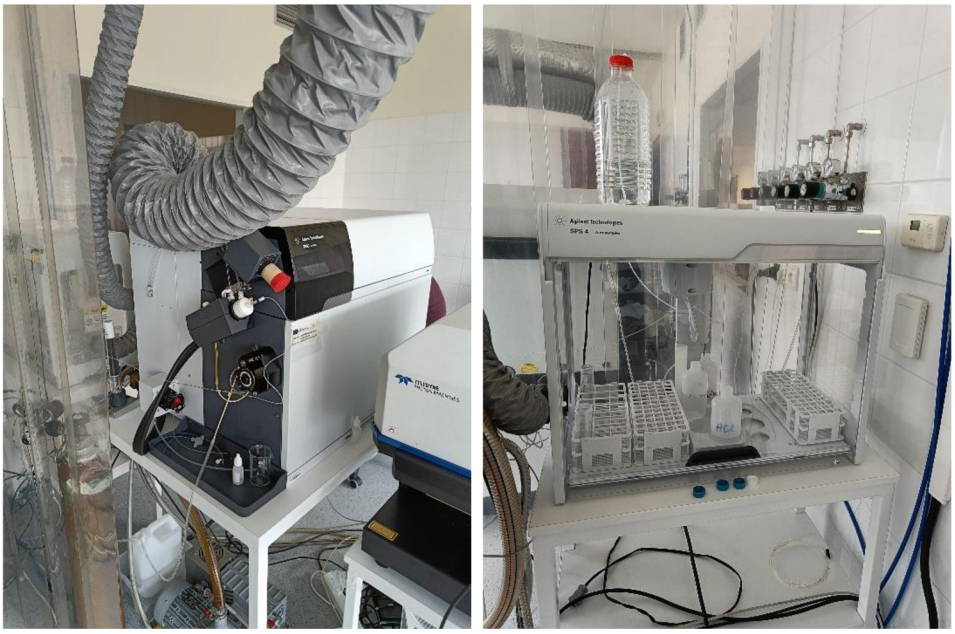
3.2 Přístroje

3.2.1 Hmotnostní spektrometr Agilent 7900

Pro měření koncentrací thoria ve vzorcích byl použit hmotnostní spektrometr s jednodním kvadrupólovým analyzátorem od společnosti Agilent Technologies, model Agilent 7900 (viz Obrázek 9). Jeho výhodami jsou velmi nízké limity detekce, široký dynamický rozsah matriční odolnost a robustnost. Pro zavádění kapalných vzorků byl připojen pneumatický (koncentrický) zmlžovač se Scottovou mlžnou komorou a z důvodu velkého množství vzorků i automatický dávkovač, auto-sampler, rovněž od společnosti Agilent Technologies (Obrázek 9). V době, kdy se nenasávaly konkrétní vzorky, byla nasávací trubička auto-sampleru promývána 2,5% (v/v) HNO_3, aby byl potlačen paměťový efekt.

Jednotlivé vzorky byly nasávány pomocí peristaltické pumpy do zmlžovače rychlostí 0,1 $ml \cdot s^{-1}$. Po zmlžení byly unášeny nosným plynem

do ICP (parametry ICP viz Tabulka 4, integrační čas je vztažen ke každému prvku zvlášť).



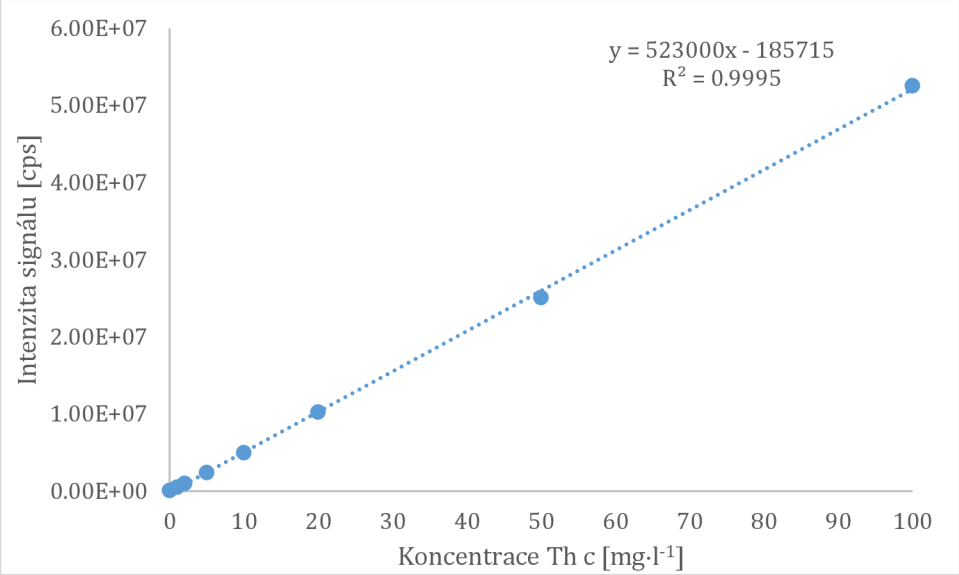
Obrázek 9 Hmotnostní spektrometr Agilent 7900 (vlevo), auto-sampler Agilent SPS 4 (vpravo)

Pro jednotlivá měření byla užita metoda vnitřního standardu, kdy se společně s koncentrací thoria měřila i známá koncentrace přidaného analytu. Jako vnitřní standard bylo využito Tl, které bylo měřeno prostřednictvím izotopu ^{205}Tl.

Pro měření každé sady vzorků byla sestavena kalibrační řada. Ukázka vyhodnocení měření pomocí lineární regrese (kalibrační přímky) (viz Graf 1, Rovnice 5), limit detekce byl určen přes software MassHunter, zde jako DL = 0,003576 $\mu g \cdot l^{-1}$.

Tabulka 4 Parametry ICP (pro Agilent 7900)

Příkon generátoru	1550 W
Vnější plazmový plyn	15 l min^{-1}
Nosný plyn	1 l min^{-1}
Integrační čas prvků	100 ms



Graf 1 Příklad kalibrační závislosti

Rovnice 5 Vzorec pro výpočet obsahu thoria z kalibrační závislosti

$$c_{Th} = \frac{y - b}{a} \cdot f_{\text{ředění}} \cdot V_{frakce}$$

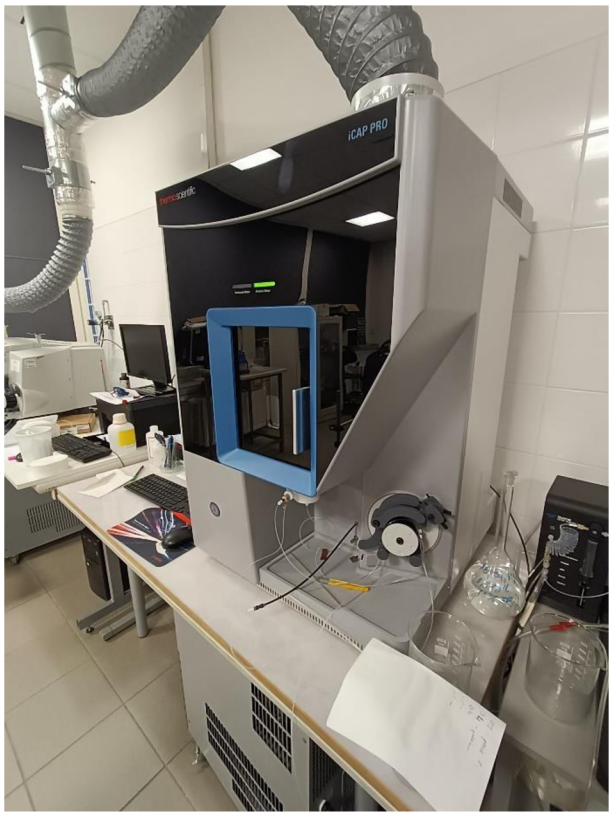
$$c_{Th} = \frac{y - 185715}{523000} \cdot 10 \cdot 5$$

3.2.2 Optický spektrometr iCAP PRO XPS Duo

Pro ověření možnosti stanovení thoria optickou metodou byl využit optický spektrometr iCAP PRO XPS Duo (Obrázek 10).

Vzorky byly nasávány pomocí peristaltické pumpy do mlžné komory se zmlžovačem. Po zmlžení byl vzorek vnášen do ICP v radiálním

uspořádání. Optický systém tvořil Echelle polychromátor, detektorem byl charge-injecor device (CID).



Obrázek 10 Optický spektrometr iCAP PRO XPS Duo

K ovládání systému byl použit software Thermo Scientific™ Qtegra™ Intelligent Scientific Data Solution™.

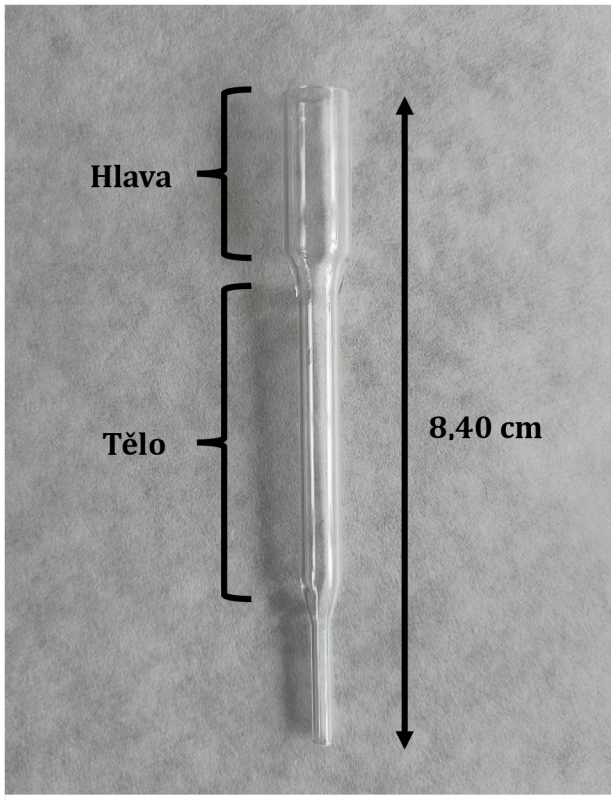
3.2.3 Jiné instrumentace

Přístrojem, který byl využit pro výrobu ultračisté MQ vody, je Simplicity® Water Purification Systém – SIMSV00WW (viz Obrázek 11) s dvoulitrovým zásobníkem deionizované vody, z níž se při výrobě MQ vody vychází.

Obrázek 11 Výrobník MQ vody

Pro vysokou přesnost přípravy a ředění vzorků byly použity automatické pipety značky Eppendorf o objemech 10 μl, 20 μl, 100 μl, 200 μl, 1 ml, 5 ml a 10 ml.

Pro separace byly použity skleněné kolony, vyrobené na PřF MUNI (rozměry viz Tabulka 5). Ty byly v průběhu separace uchyceny v plastovém stojanu (Obrázek 6).



Obrázek 12 Použitý typ skleněných kolon

Tabulka 5 Rozměry použitých kolon

	Hlava	**Tělo**
Výška	3,60 cm	8,40 cm
Vnější průměr	1,40 cm	1,02 cm
Vnitřní průměr	1,10 cm	0,72 cm
Objem	3,42 ml	3,46 ml

3.3 Výsledky a diskuze

3.3.1 Optimalizace separačního procesu

3.3.1.1 Odhad kapacity iontoměniče Amberlite IR-120

Pro ověření, že je ionex schopný provádět iontovou výměnu u roztoků thoria o těchto koncentracích, byl proveden odhad jeho kapacity. Principem byla výměna vodíkových kationtů (H^+), které byly původně vázány na katex za sodné ionty a následné titraci uvolněných H^+ standardizovaným roztokem NaOH.

Nejprve byla provedena standardizace 0,1M roztoku NaOH na dihydrát kyseliny šťavelové - $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, bylo naváženo 0,6328 g dihydrátu kyseliny šťavelové, toto množství bylo rozpuštěno ve 100 ml deionizované vody, vznikl tak roztok o koncentraci $5{,}0194 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1} (Rovnice 6) Průměrná spotřeba roztoku NaOH byla 10,35 ml (Tabulka 6), titr (přesná koncentrace) 0,1M roztoku NaOH byl určen jako 0,0970 mol·l^{-1} (Rovnice 7).

Rovnice 6 Příprava standardního roztoku kyseliny šťavelové

$$c_{dihydrát\ kys.šťavelové} = \frac{m_{dihydrát\ kys.šťavelové}}{M_{dihydrát\ kys.šťavelové} \cdot V_{H2O}}$$

$$c_{dihydrát\ kys.šťavelové} = \frac{0{,}6328}{126{,}07 \cdot 0{,}1} = 5{,}0194 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{mol} \cdot l^{-1}$$

Tabulka 6 Spotřeby 0,1M roztoku NaOH při standardizaci na $(COOH)_2$

$V_{1,\ NaOH}$ [ml]	$V_{2,\ NaOH}$ [ml]	$V_{3,\ NaOH}$ [ml]	$V_{průměrý,\ NaOH}$
10,40	10,35	10,30	10,35

Rovnice 7 Standardizace NaOH na $(COOH)_2$

$$(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow (COONa)_2 + 2H_2O$$

$$c_{NaOH} = \frac{2 \cdot c_{dihydrát\ kys.šťavelové} \cdot V_{dihydrát\ kys.šťavelové}}{V_{NaOH}}$$

$$c_{NaOH} = \frac{2 \cdot 5{,}0194 \cdot 10^{-2} \cdot 10}{10{,}355} = 0{,}0970 \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

Následně bylo naváženo 21,2980 g síranu sodného, toho množství bylo rozpuštěno v 280 ml deionizované vody.

Bylo naváženo 1,0129 g ionexu Amberlite IR-120 a umístěno do 500ml kádinky. Do kádinky bylo přidáno 50 ml deionizované vody a následně i roztok síranu sodného a indikátor fenolftalein.

Obsah kádinky byl titrován odměrným standardizovaným roztokem NaOH. Spotřeba NaOH byla určena jako 28,63 ml. Kapacita ionexu byla vyjádřena v ekvivalentech na gram iontoměniče s pomocí průměrné normality pro NaOH, konkrétně jako 2,835 ekv/1 g ionexu.

Rovnice 8 Výpočet kapacity iontoměniře

$$Kapacita = \frac{V_{NaOH} \cdot normalita_{NaOH}}{m_{ionexu}}$$

$$Kapacita = \frac{28{,}63 \cdot 0{,}1003}{1{,}0129} = 2{,}835 \ {}^{ekv}/_{1\ g\ ionexu}$$

3.3.1.2 Výběr vhodné dávkovací matrice

Pro zvýšení návratnosti thoria byla navržena sekvence separací vedoucí k volbě nejvhodnější dávkovací matrice. Metoda je založena na nadávkování vzorku na kolonu v určitém médiu a následném použití stejného média pro případnou eluci z kolony. Vhodná dávkovací matrice je však taková, která thorium přenese na kolonu bez toho, aniž by je z kolony vymývala.

Byly připraveny výchozí roztoky thoria v dávkovacích matricích HNO_3 (0,1M; 1M; 2M; 4M; 6M; 8M), HCl (0,1M; 1M; 4M; 8M) a H_2SO_4 (0,1M; 0,75M; 1M; 1,5M; 2,25; 3M) o stejné koncentraci 1 $mg \cdot l^{-1}$.

U všech separací byla spočtena návratnost analytu po separaci jako podíl součtu hmotnosti thoria zjištěného ve frakcích a hmotnosti thoria ve výchozím (dávkovacím) roztoku.

$$w(\%) = \frac{m_{(ve\ frakcích)}}{m_{(výchozí\ rozrok)}} \cdot 100$$

Retence (thorium zachycené na koloně) je poté určena rozdílem 100 % a návratnosti *w*.

$$w(retence, \%) = \left(100 - \frac{m_{(ve\ frakcích)}}{m_{(výchozí\ rozrok)}}\right) \cdot 100$$

Kolona byla vždy kondicionována 1 ml příslušné kyseliny, poté bylo naneseno 5 ml vzorku o koncentraci 1 mg·l^{-1}, který byl následně eluován stejným médiem (kyselinou), ve kterém byl nadávkován. Celkový objem kyseliny, kterou byla kolona promyta po nadávkování vzorku, byl 30 ml po šesti frakcích po 5 ml, respektive 25 ml po pěti frakcích po 5 ml pro koncentraci kyselin 1 mol·l^{-1}.

Tabulka 7 Retence Th při použití kyseliny stejné koncentrace jako dávkovací matrice i eluční činidlo

c(HNO_3) [mol l^{-1}]	**Retence Th [%]**	**c(HCl) [mol l^{-1}]**	**Retence Th [%]**	**c(H_2SO_4) [mol l^{-1}]**	**Retence Th [%]**
0,1	100	0,1	100,0	0,1	100,0
1	100	1	100,0	0,75	20,9
2	91,0	4	76,1	1	11,2
4	54,1	8	28,7	1,5	0
6	32,3	-	-	2,25	13,3
8	24,5	-	-	3	6,5

Pro kyselinu dusičnou a kyselinu chlorovodíkovou je pozorován trend růstu eluční síly, neboli schopnosti média desorbovat analyt z ionexu (resp. provádět zpětnou iontovou výměnu), s vyšší hodnotou molární koncentrace. U kyseliny sírové je trend jiný. Již u molární koncentrace

0,75 mol l^{-1} je retence pouze 20,9 %, u 1M 11,2 % a u 1,5M dokonce 0 %. To můžeme připisovat vzniku záporně nabitých komplexů, které se na katexu nezachytí. U koncentrace 2,25M retence opět narůstá (13,3 %) a se zvýšením hodnoty molární koncentrace (3M) klesá na 6,5 %.
Na základě získaných dat byla zvolena u všech kyselin nejnižší koncentrace dávkovací matrice, tedy 0,1M.

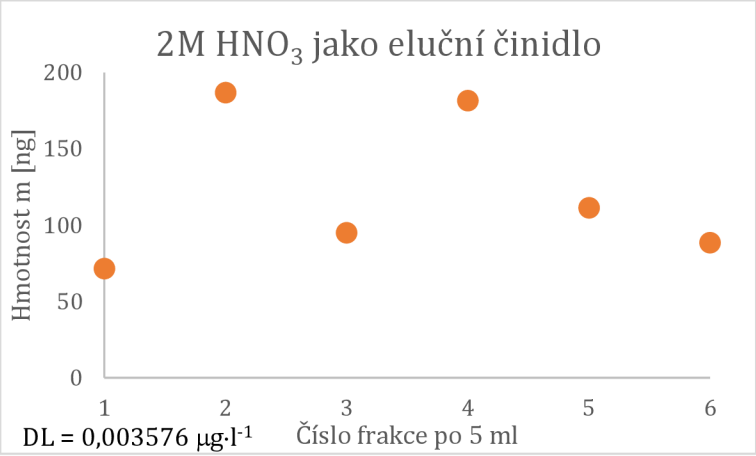
3.3.1.3 Výběr vhodného elučního činidla

Eluční síla, jako schopnost média navracet analyt, je v tomto případě vyjádřena v jednotkách hmotnosti (ng). Pro výběr vhodného elučního činidla byly testovány roztoky tří kyselin, HNO_3, HCl a H_2SO_4. Za tímto účelem bylo připraveno 10 roztoků s koncentrací thoria 1 mg l^{-1}. Jako dávkovací matrice byla využita kyselina, u které byla eluční síla testována, o molární koncentraci 0,1M. Jako eluční činidla byly zvoleny a ředěním MQ vodou připraveny roztoky HNO_3 o molárních koncentracích 2M, 4M, 6M a 8M, HCl o molárních koncentracích 4M a 8M a H_2SO_4 o molárních koncentracích 0,75M, 1,5M, 2,25M a 3M.

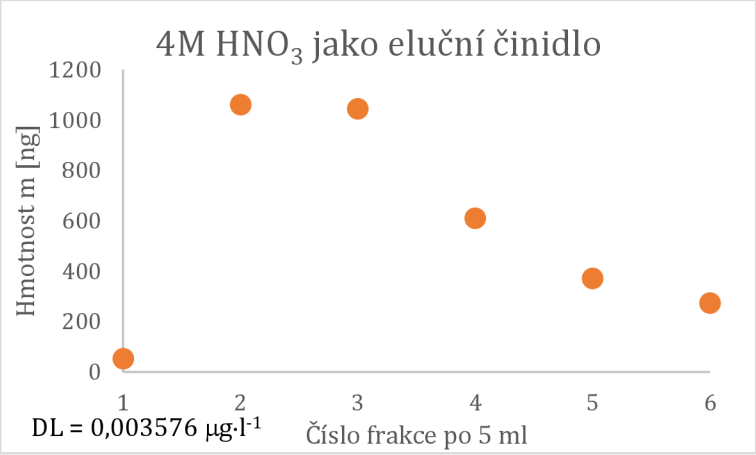
Skleněná kolona byla naplněna ionexem a promývána MQ. Následně byla provedena zkouška na přítomnost chloridových iontů pomocí $AgNO_3$. V případě negativního výsledku byla kolona nejprve kondicionována 1 ml příslušné kyseliny. Následně bylo na kolonu naneseno 5 ml výchozího roztoku a kolona promývána testovaným elučním činidlem (konkrétní kyselinou). Bylo odebráno celkem 6 frakcí po 5 ml (1. frakce po nanesení výchozího roztoku a 5 z eluce).

Tabulka 8 Návratnost Th při využití HNO_3 jako elučního činidla

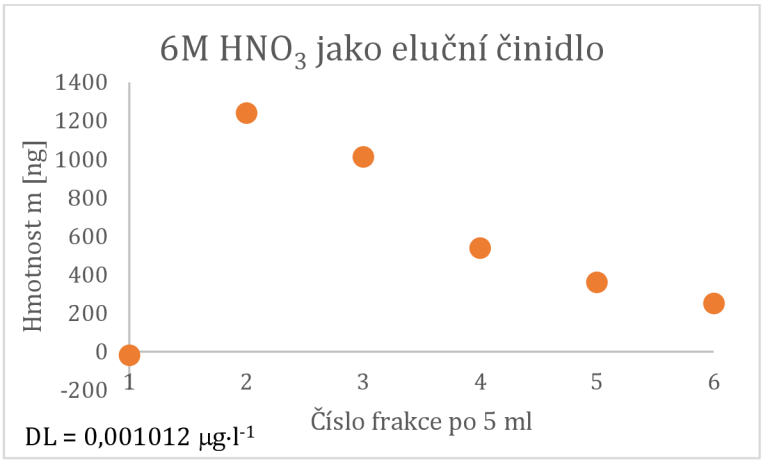
c(HNO_3) [mol l^{-1}]	Návratnost Th [%]
2	12,2
4	59,1
6	62,9
8	48,6



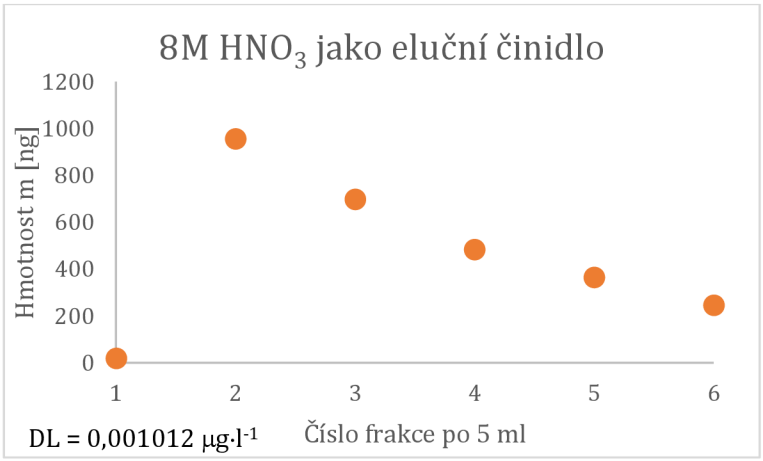
Graf 2 Eluční síla 2M HNO_3



Graf 3 Eluční síla 4M HNO_3



Graf 4 Eluční síla 6M HNO_3

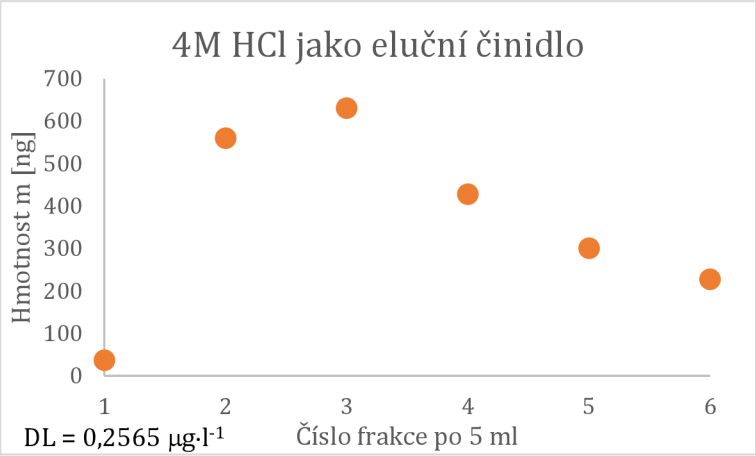


Graf 5 Eluční síla 8M HNO_3

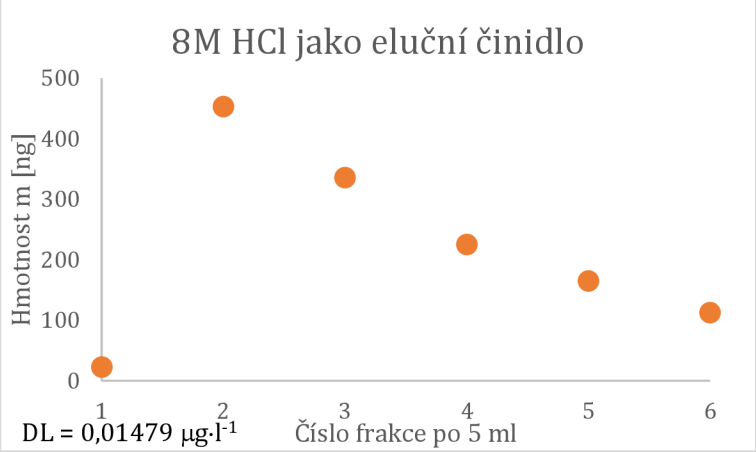
U nejnižší koncentrace, 2M HNO_3, je návratnost Th pouze 12,2 %. U vyšších koncentrací návratnost roste, pro 4M na 59,1 % a pro 6M na 62,9 %. U nejvyšší koncentrace, 8M HNO_3 dochází k poklesu návratnosti na 48,6 %. To může být způsobeno preferencí tvorby vícenásobně kladně nabitých komplexů, které zůstávají poutány na ionexu a odolávají koncentračnímu přetížení kolony vodíkovými kationty. Vznik takových komplexů však nebyl dokazován. Nicméně se HNO_3 na základě elučních profilů a návratností jako vhodné eluční činidlo neosvědčila.

Tabulka 9 Návratnost Th při využití HCl jako elučního činidla

c(HCl) [mol l^{-1}]	Návratnost Th [%]
4	37,2
8	23,8



Graf 6 Elační sila 4M HCl



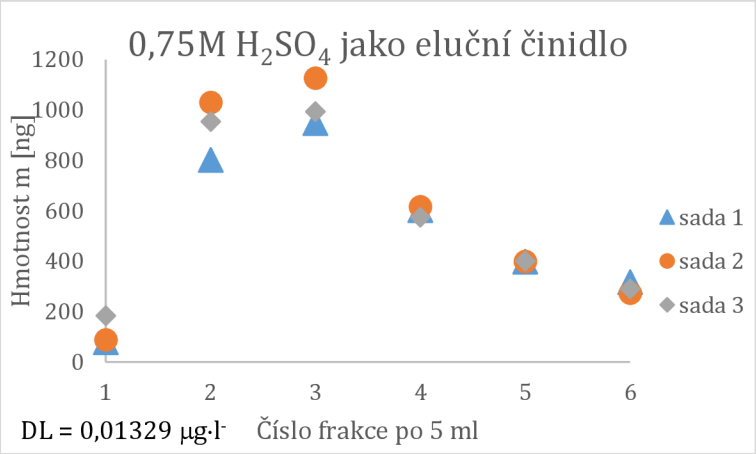
Graf 7 Elační síla 8M HCl

Podobné chování je pozorováno i u HCl. Vyšší eluční sílu vykazuje kyselina s nižší molární koncentrací, opět nejspíš z důvodu tvorby vícenásobně kladně nabitých komplexů v případě, kdy se jako eluční

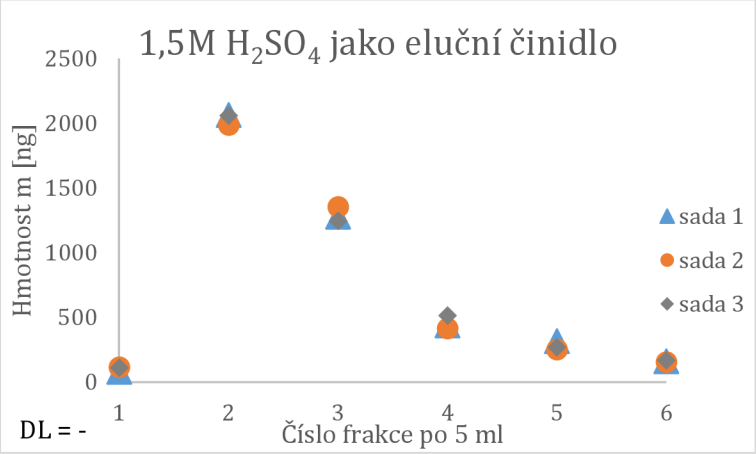
činidlo využila 8M HCl. Ani HCl není pro thorium vhodným elučním činidlem.

Tabulka 10 Návratnost Th při využití H_2SO_4 jako elučního činidla

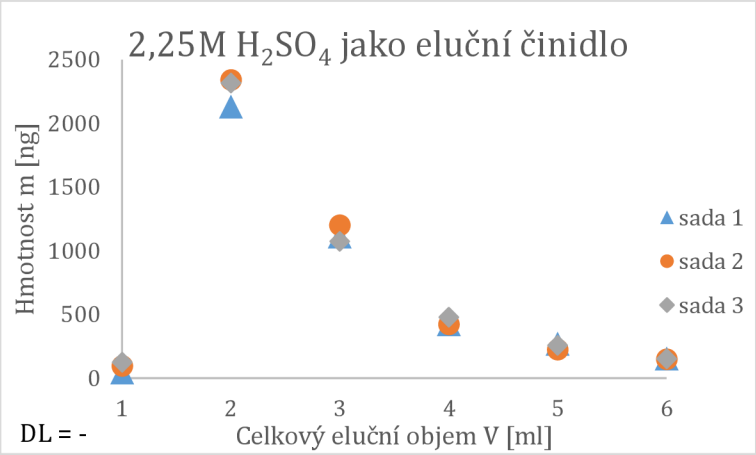
c(H_2SO_4) [mol l^{-1}]	Návratnost Th [%], 1. sada	Návratnost Th [%], 2 sada	Návratnost Th [%], 3. sada	Návratnost Th [%], průměr
0,75	56,5	64,0	58,9	59,8
1,5	86,6	86,7	85,7	86,4
2,25	87,2	89,1	88,3	88,2
3	79,8	-	-	-



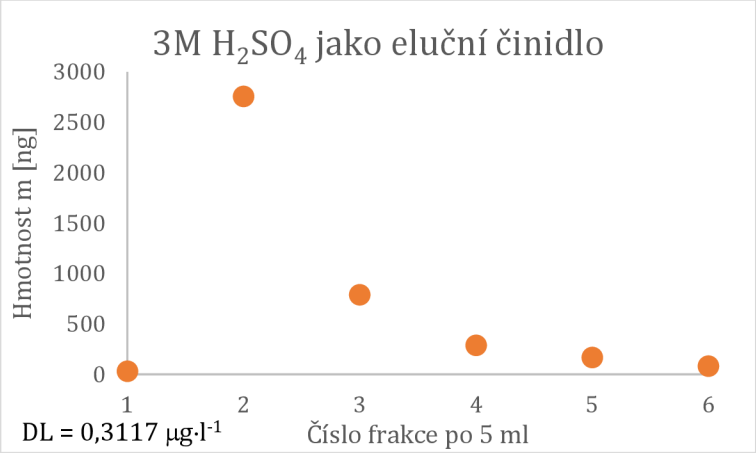
Graf 8 Elační síla 0,75M H_2SO_4



Graf 9 Elační síla 1,5M H_2SO_4



Graf 10 Eluční síla 2,25M H_2SO_4



Graf 11 Eluční síla 3M H_2SO_4

U kyseliny sírové byly pro koncentrace 0,75M, 1,5M a 2,25M provedeny separace se třemi opakováními. U získaných dat byl proveden Dean Dixonův test, který potvrdil nepřítomnost hrubých chyb. U měření 1,5M a 2,25M kyseliny sírové byly vysoké limity detekce způsobené sníženou odezvou detektoru.

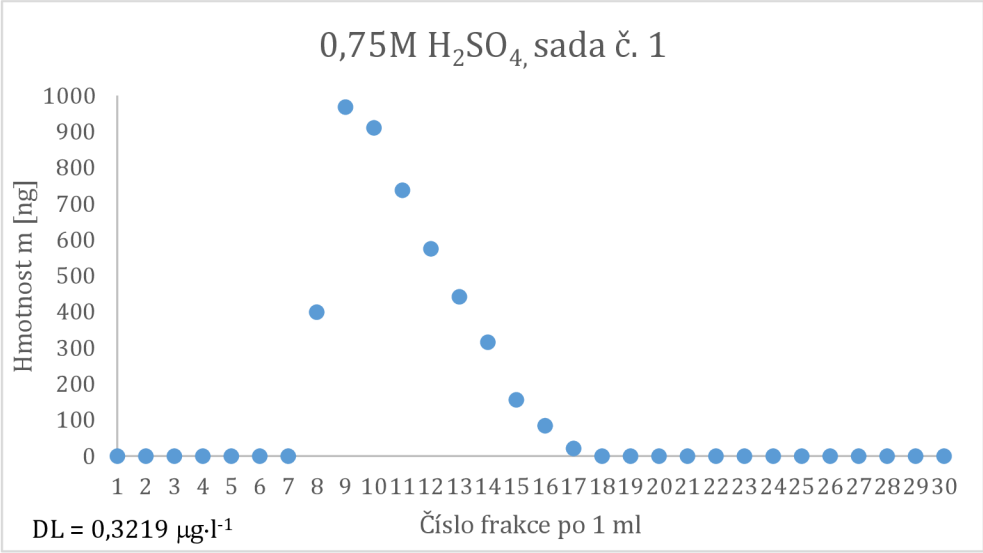
Již při nejnižší koncentraci (0,75M) vykazuje velkou eluční účinnost, návratnost je 59,8 % (průměrně). Tento trend roste do molární koncentrace 2,25M, kdy je návratnost 88,2 %. Při použití

nejkoncentrovanější H_2SO_4 dochází k poklesu návratnosti thoria na 79,8 % přesto, že se první eluční krok jeví jako nejúčinnější v porovnání s nižšími koncentracemi elučního činidla. Pokles eluční účinnosti je možné vysvětlit tvorbou kladných dvakrát nabitých komplexů při této koncentraci H_2SO_4. Ani v tomto případě nebyla provedena speciační analýza, která by vznik takovýchto komplexů potvrzovala,

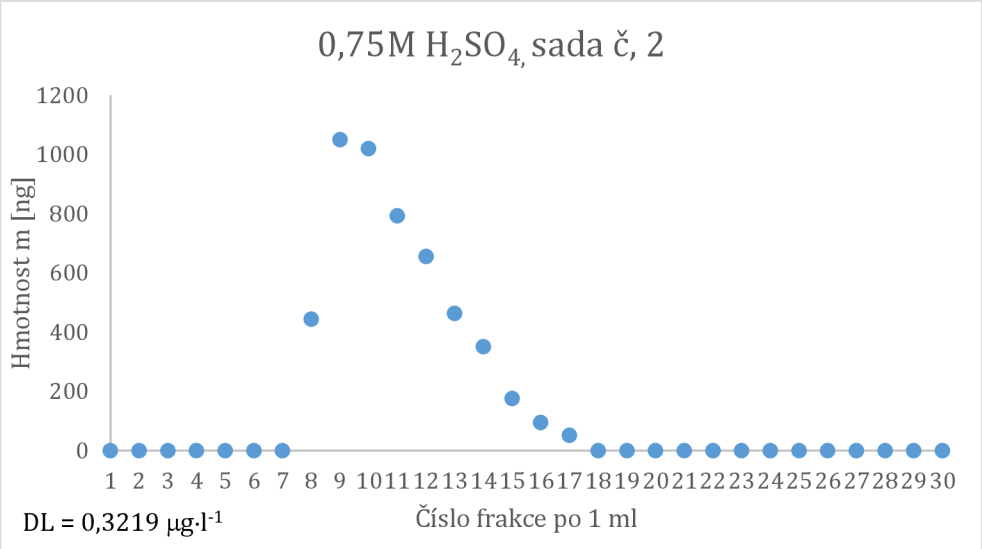
Pro detailnější otestování H_2SO_4 jako eluční činidlo byla provedena další separace, konkrétně u 0,75M H_2SO_4. Postup se lišil tím, že byly frakce jímány po 1 ml, 5 ml výchozího roztoku bylo naneseno 5krát po 1 ml. Získané frakce byly před měřením metodou ICP-MS ředěny: 200 µl frakce do 9970 µl 2,5% (v/v) H_2SO_4 + 100 µl vnitřního standardu (^{205}Tl).

Tabulka 11 Využití 0,75M H2SO4 jako elučního činidla při separaci s jímáním frakcí po 1 ml

Číslo separace	Výtěžnost Th [%]
1	111,6
2	118,2



Graf 12 0,75M H_2SO_4 jako eluční činidlo (jímání frakcí po 1 ml, 1. sada)



Graf 13 0,75M H2SO4 jako elační činidlo (jímání frakcí po 1 ml, 2. sada)

Celkem byly provedeny tři opakování této analýzy, avšak třetí sada byla po provedení Q-testu vyloučena. Příčinou nesprávných výsledků byla snížená odezva detektoru a tím způsobený vysoký limit detekce.

U první sady (Graf 12) byla návratnost analytu změřena jako 111,6 %, u druhé sady jako 118,2 (pro obě DL = 0,3219 $\mu g \cdot l^{-1}$). Příčinou vyšších návratností než 100 % může být zbylé thorium na ionexu (přestože byl promyt a ekvilibrován), případně vysoký limit detekce při měření na ICP-MS.

Použití kyseliny sírové jako elučního činidla se osvědčilo. Vhodné by bylo pokusit se provést separaci s jímáním frakcí po 1 ml při užití H_2SO_4 o vyšší molární koncentraci pro zvýšení míry účinnosti separace.

3.3.2 Stanovení Th metodou ICP-OES

Otestování možnosti stanovení thoria metodou ICP-OES bylo provedeno na přístroji iCAP PRO XPS Duo (parametry měření viz Tabulka 12), pro první sadu H_2SO_4 (frakce po 5 ml) o molárních koncentracích 0,75M,

1,5M a 2,25M. Měření probíhalo současně na pěti spektrálních čarách, přičemž byla zvolena čára 283,730 nm pro minimalizaci spektrálních interferencí (dostatečná vzdálenost od jiné emisní čáry/pásu).

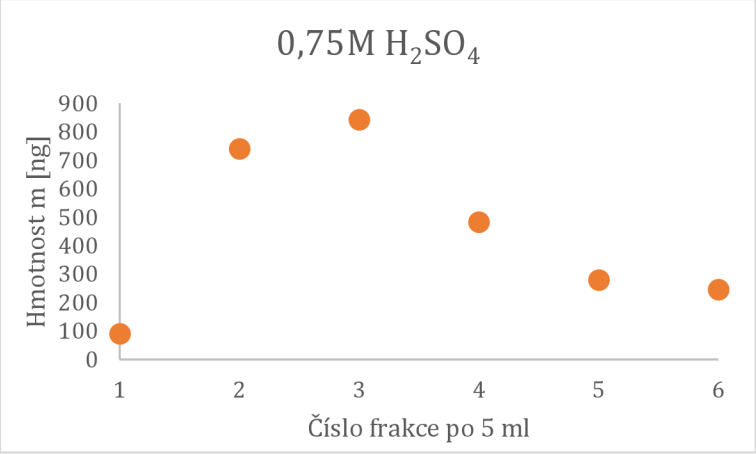
Tabulka 12 Parametry měření (ICP-OES)

Příkon do plazmatu	1100 W
Nosný plyn	0,55 $l \cdot min^{-1}$
Pomocný (střední plazmový) plyn	0,80 $l \cdot min^{-1}$
Chladící plyn	12,0 $l \cdot min^{-1}$
Měření signálu	axiální
Rychlost pumpy	30 rpm

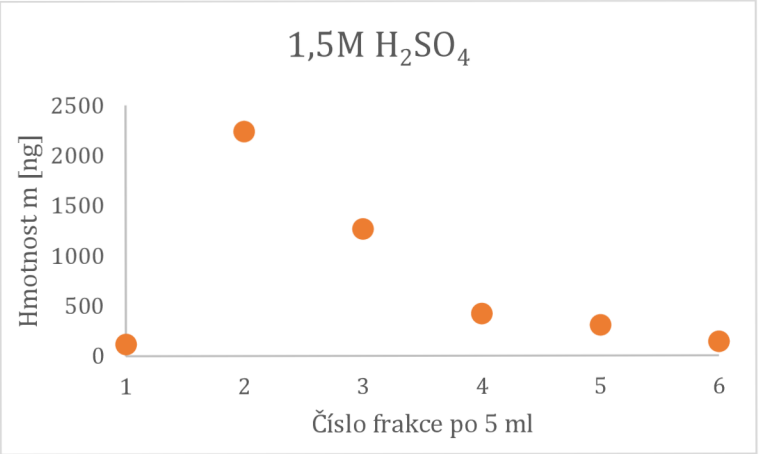
Tabulka 13 Návratnost Th (ICP-OES)

$c(H_2SO_4)$ [mol l^{-1}]	**Návratnost Th [%]**
0,75	52,4
1,5	82,4
2,25	82,5

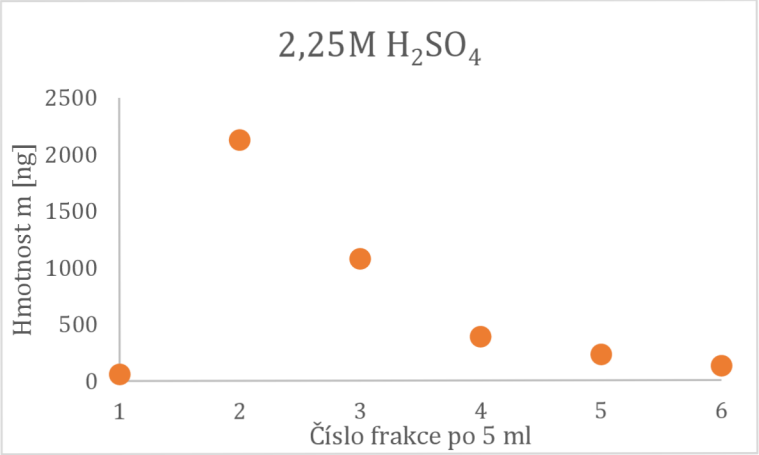
Návratnosti analytu (Tabulka 13) odpovídají výsledkům získaným metodou ICP-MS (viz Tabulka 10) s rozdílem cca 4 %, což mohlo být způsobeno matričními efekty, případně nespektrálními interferencemi způsobenými vyšší viskozitou H_2SO_4.



Graf 14 0,75M H_2SO_4 jako eluční činidlo (ICP-OES)



Graf 15 1,5M H_2SO_4 jako eluční činidlo (ICP-OES)



Graf 16 2,25M H_2SO_4 jako eluční činidlo (ICP-OES)

ICP-OES je na základě výsledků vhodná a dostatečně citlivá metoda pro stanovení thoria.

4 Závěr

Tato práce se zabývala separací thoria od matrice prostřednictvím iontově výměnné chromatografie a jeho stanovením pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Zároveň bylo otestováno stanovení thoria optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem, která se osvědčila jako vhodná a dostatečně citlivá metoda a lze ji tedy jako detekční techniku použít.

Podmínky samotné separace byly upravovány a optimalizovány pro její vyšší účinnost a větší návratnost thoria. Toho bylo docíleno prostřednictvím výběru vhodné dávkovací matrice, ve které byl vzorek na kolonu nanesen a elučního činidla, kterým byl analyt desorbován z ionexu. Kapacita ionexu Amberlite IR-120 byla odhadnuta jako 2,835 ekv / 1 g ionexu.

Jako nejvhodnější dávkovací matrice byla určena 0,1M kyselina sírová a jako eluční činidlo 2,25M kyselina sírová. Takto optimalizovaná metoda vykazovala návratnost thoria větší než 88 %. Větší návratnosti bylo dosaženo, pokud se elučním činidlem kolona promývala v menších objemech (celkový objem byl stejný).

Získané výsledky je možné uplatnit při datování (pomocí systému U-Pb, případně poměru $^{230}Th/^{232}Th$) pro minerály uranu a thoria. Zároveň je možné metodu dále optimalizovat, zejména při postupu s menšími objemy odebíraných frakcí, kdy by užití kyseliny sírové vyšší molární koncentrace zvýšilo účinnost separace.

Pro stanovení thoria mohou být otestovány jiné méně citlivé techniky, např. spektrofotometrie.

Použité zdroje

Aktuální

[1] VANHAECKE, Frank a Patrick DEGRYSE. *Isotopic Analysis: Fundamentals and Applications Using ICP-MS*. 2012. ISBN 978-3-527-3289.

[2] OTRUBA, Vítězslav a Viktor KANICKÝ. *10. Kurz ICP 2019*. 1st vyd. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2019. ISBN 978-80-88195-10-8.

[3] LORINČNÍK, Jan, Kristína SIHELSKÁ, Klára ŘEZANKOVÁ a Ivan ELANTYEV. *Stanovení izotopů uranu v environmentálních stěrech pomocí metody APM-SIMS*. Husinec, 2020. Certifikovaná metodika. Centrum výzkumu Řež s.r.o.

[4] CHEN, Yanliang, Yuezhou WEI, Linfeng HE a Fangdong TANG. Separation of thorium and uranium in nitric acid solution using silica based anion exchange resin. *Journal of Chromatography A* [online]. 2016, **1466**. ISSN 18733778. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2016.09.010

[5] REYNIER, N., M. COURCHESNE, J. BASQUE, C. LAVIOLETTE, A. DEMERS a D. LARIVIÈRE. Thorium ion exchange separation from rare earth elements ore samples following a combined attrition and dissolution procedure. *Minerals Engineering* [online]. 2022, **175**. ISSN 08926875. Dostupné z: doi:10.1016/j.mineng.2021.107284

[6] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2nd vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.

[7] SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R, CROUCH. *Analytická chemie*. 9th vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2019. ISBN 978-80-7592-043-0.

[8] DAVID HARVEY. *Analytical Chemistry 2.1* [online]. 2nd vyd. B.m.: David T. Harvey, 2016 [vid. 2023-04-27]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Courses/BethuneCookman_University/B-CU%3A_CH-345_Quantitative_Analysis/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.1_(Harvey)

[9] WEISS, Joachim. *Handbook of ion chromatography: Fourth, completely revised and enlarged edition* [online]. 2016. Dostupné z: doi:10.1002/9783527651610

[10] CUMMINS, Philip M., Keith D. ROCHFORT a Brendan F. O'CONNOR. Ion-exchange chromatography: Basic principles and application. In: *Methods in Molecular Biology* [online]. 2017. ISSN 10643745. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4939-6412-3_11

[11] MILAN MARHOL. *ION EXCHANGERS IN ANALYTICAL CHEMISTRY Their Property and Use in Inorganic Chemistry* . 1nd vyd. Prague: Academia, 1982. ISBN 0-444-99717-2.

[12] BADAWY, Mohamed E. I., Mahmoud A. M. EL-NOUBY, Paul K. KIMANI, Lee W. LIM a Entsar I. RABEA. A review of the modern principles and applications of solid-phase extraction techniques in chromatographic analysis. *Analytical Sciences* [online]. 2022, **38**(12), 1457–1487. ISSN 0910-6340. Dostupné z: doi:10.1007/s44211-022-00190-8

[13] ANON. *Solid-Phase Extraction* [online]. B.m.: Analytical Sciences Digital Library. 9. červen 2020 [vid. 2023-04-27]. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/Contextual_Modules/Sample_Preparation/03_Solid-Phase_Extraction

[14] MORSS, Lester. thorium. *Encyclopedia Britannica* [online]. 13. duben 2023 [vid. 2023-05-21]. Dostupné z: https://www.britannica.com/science/thorium

[15] WICKLEDER, Mathias S., Blandine FOUREST a Peter K. DORHOUT. Thorium. In: Lester R. MORSS, Norman M. EDELSTEIN, Jean FUGER a Joseph J, KATZ, ed. *THE CHEMISTRY OF THE ACTINIDE AND TRANSACTINIDE ELEMENTS*. 3rd vyd. Dordrecht: Springer, 2008, s. 52–160. ISBN 10 1-4020-3598-5.

[16] PAQUETTE, J. L. a C. PIN. A new miniaturized extraction chromatography method for precise U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology* [online]. 2001, **176**(1–4). ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/S0009-2541(00)00408-3

[17] MCALISTER, D. R. a E. P. HORWITZ. Chromatographic generator systems for the actinides and natural decay series elements. *Radiochimica Acta* [online]. 2011, **99**(3). ISSN 00338230. Dostupné z: doi:10.1524/ract.2011.1804

[18] MONTASER, Akbar, Gerhard A. MEYER, Peter N. KELIHER a John R. GARBARINO. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2nd vyd. New York: Wiley-VCH, 1992. ISBN 978-0-471-18811-7.

[19] TIMERBAEV, Andrei R., Katarzyna PAWLAK, Svetlana S. ALEKSENKO, Lidia S. FOTEEVA, Magdalena MATCZUK a Maciej JAROSZ. Advances of CE-ICP-MS in speciation analysis related to metalloproteomics of anticancer drugs. *Talanta* [online]. 2012, **102**, 164–170. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2012.07.031

[20] speciační analýza IC-ICP-MS: sňatky z lásky i rozumu. *pragolab* [online]. 25. listopad 2014 [vid. 2023-05-30]. Dostupné z: https://www.pragolab.cz/speciacni-analyza-pomoci-ic-icp-ms-snatek-z-lasky-i-z-rozumu

[21] NOVAES, Cleber Galvão, Marcos Almeida BEZERRA, Erik Galvão Paranhos DA SILVA, Ana Maria Pinto dos SANTOS, Ivana Lago da Silva ROMÃO a João Honorato SANTOS NETO. *A review of multivariate designs applied to the optimization of methods based on inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)* [online]. 2016. ISSN 0026265X. Dostupné z: doi:10.1016/j.microc.2016.05.015

[22] ŠIMONÍKOVÁ, Lucie. *Možnost určení geografického původu vín multiprvkovou analýzou ICP*. Brno, 2016. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta MUNI.

[23] GAŁĄZKA, Rafał. MODERN ANALYTICAL METHODS IN ENVIRONMENTAL ANALYSIS – ICP-MS TECHNIQUE. In: *Nowoczesne metody analizy surowców rolniczych* [online]. Puławy: Rafał Gałązka, 2011, s. 4–4. Dostupné z: doi:10.13140/RG.2.1.3854.7686

[24] ANON. Popis GC/MS-TOF. *Chromatografie* [online]. [vid. 2023-05-24]. Dostupné z: https://www.chromservis.eu/gc-ms-tof-description

[25] PRUSZKOWSKI, Ewa. *Interferences in ICP-MS: Do we still have to worry about them?* [online]. 2021 [vid. 2023-05-29]. Dostupné z: https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/tch-1815551-nexion-5000-icp-ms-interferences.pdf

[26] PATOČKA, Jan. *Využití ICP-MS ve spojení s ETV v analýze vzorků životního prostředí*. Pardubice, 2019. Disertační práce. Univerzita Pardubice.

[27] WYSOCKA, Irena. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta* [online]. 2021, **221**, 121636. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2020.121636

[28] KANICKÝ, Viktor. Zavádění vzorku do plazmatu. In: Vítězslav OTRUBA, ed. *8. kurz ICP-MS/OES 2015*. 1st vyd. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2015.

[29] NĚMEC, Mojmír. Principles and Applications of Accelerator Mass Spectrometry. *Chemické listy* [online]. 2023, **117**(2), 86–93. ISSN 1213-7103. Dostupné z: doi:10.54779/chl20230086

[30] KOPLÍK, Richard. *Izotopové metody* [online]. 2021 [vid. 2023-05-29]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/Izotopov%C3%A9%20metody.pdf

[31] JOHNSON, G. Dean, V. Standish MALLORY a Edwin A. OLSON. geochronology. *Encyclopedia Britannica* [online]. 1. říjen 1998 [vid. 2023-04-27]. Dostupné z: https://www.britannica.com/science/geochronology

[32] WADHWA, M. Solar System Time Scales from Long-Lived Radioisotopes in Meteorites and Planetary Materials. In: *Treatise on Geochemistry* [online]. B.m.: Elsevier, 2014, s. 397–418. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00115-7

[33] SADEH-RAZ, Maytal, Haviv ITAI, Vaks ANTON, Mason ANDREW, Elisha BAR, Bar-Matthews MIRA a Ayalon AVNER. Aragonite (U-Th)/He geochronology: Full retentivity across geologic timescales (104–107 yr). *Chemical Geology* [online]. 2023, **617**, 121233. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemgeo.2022.121233

[34] CHEREVKO, S. a K.J.J. MAYRHOFER. On-Line Inductively Coupled Plasma Spectrometry in Electrochemistry: Basic Principles and Applications. In: Klaus WANDELT, ed. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry* [online]. 1st vyd. B.m.: Elsevier, 2018, s. 326–335. ISBN 9780128097397. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13292-5

[35] LEVINE, Mindy. ICP-OES – ICP Chemistry, ICP-OES Analysis, Strengths and Limitations. *Technology Networks* [online]. 2021 [vid. 2023-05-03]. Dostupné z: https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265

[36] KANICKÝ, Viktor. Analytická chemie . In: [online]. Brno . 2021 [vid. 2023-05-13]. Dostupné z: https://is.muni.cz/auth/el/sci/podzim2021/C3100/um/Analyticka_chemie_I_1_Zaklady_new130216.pdf

[37] KING, Hobart M. Uraninite. *Geology.com* [online]. [vid. 2023-04-27]. Dostupné z: https://geology.com/minerals/uraninite.shtml

[38] EVINS, Lena Z. a Keld A. JENSEN. Review of spatial relations between uraninite and coffinite - implications for alteration mechanisms. *MRS Proceedings* [online]. 2012, **1475**. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/opl.2012.559

[39] CHLUBNÁ, Leona. *Geochemie coffinitů z rozdílných typů uranové mineralizace na ložisku Rožná*. Brno, 2023. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta MUNI.

[40] YUAN, Feng, Shao-Yong JIANG, Jiajun LIU, Shuai ZHANG, Zhibin XIAO, Gang LIU a Xiaojia HU. Geochronology and Geochemistry of Uraninite and Coffinite: Insights into Ore-Forming Process in the Pegmatite-Hosted Uraniferous Province, North Qinling, Central

China. *Minerals* [online]. 2019, **9**(9), 552. ISSN 2075-163X. Dostupné z: doi:10.3390/min9090552

[41] JANECZEK, J. a R. C. EWING. Structural formula of uraninite. *Journal of Nuclear Materials* [online]. 1992, **190**(C). ISSN 00223115. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3115(92)90082-V

[42] ALEXANDRE, Paul, Kurt KYSER, Daniel LAYTON-MATTHEWS, Brian JOY a Yulia UVAROVA. Chemical compositions of natural uraninite. *Canadian Mineralogist* [online]. 2015, **53**(4). ISSN 00084476. Dostupné z: doi:10.3749/canmin.1500017