

# Stanovení rhenia v biologických a environmentálních vzorcích radiochemickou neutronovou aktivační analýzou

Kučera Jan<sup>1,2,3</sup>, Byrne Anthony R.<sup>4</sup>, Mizera Jiří<sup>1</sup>, Lučaníková Mária<sup>5</sup>, Řanda Zdeněk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav jaderné fyziky AVČR, Řež u Prahy

<sup>2</sup>Centrum výzkumu Řež, spol. s r.o., Řež u Prahy

<sup>3</sup>České vysoké učení technické v Praze, Centrum pro radiochemii a radiační chemii, Praha

<sup>4</sup>Jožef Stefan Institute, Department of Environmental Sciences, Lublaň, Slovinsko

<sup>5</sup>České vysoké učení technické v Praze, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, Praha

## Úvod

Rhenium je vzácný kov s velmi nízkým zastoupením v zemské kůře ( $0,4 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a v mořské vodě ( $0,004 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), jehož role v biologických systémech není známa. Informace o biochemii a toxicitě Re jsou sporadické, jeho úloha v živých organismech je téměř neznámá. V nukleární medicíně jsou radioizotopy  $^{186}\text{Re}$  a  $^{188}\text{Re}$  používány v diagnostice a terapii jako dlouhodobější analogy  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . V geochemii je přeměnové schéma  $^{187}\text{Re}(T_{1/2} = 4,7\cdot 10 \text{ let}) \rightarrow ^{187}\text{Os}$  využíváno více než 50 let v geochronologii.<sup>1</sup> Avšak údaje o akumulaci a koloběhu Re v geo- a biosféře jsou omezené. Obsahy Re ve většině hornin a půd jsou nižší než  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s výjimkou některých minerálů, např. molybdenitu, v němž byly nalezeny hodnoty až  $900 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  metodou INAA.<sup>2</sup>

V mořském prostředí bylo zjištěno vysoké obohacení Re (až tisíckrát vzhledem k mořské vodě) v hnědých řasách z kalifornského pobřeží, např. v družích *Fucus distictus*, *Pelvetia fastigiata* a *Pterygophora californica*, až do hodnot  $10 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  v sušině, na rozdíl od zelených a červených řas, které Re nekumulují.<sup>3</sup> Obsah Re přibližně  $20 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  byl také nalezen v jednom ze vzorků *Fucus vesiculosus* odebraných v řadě lokalit v severní Evropě pro mezinárodní porovnávací experiment pro stanovení  $^{99}\text{Tc}$ .<sup>4</sup> Akumulace  $^{99}\text{Tc}$  v hnědých řasách byla od osmdesátých let minulého století využívána k monitorování výпустí ze závodů na přepracování jaderného paliva v Sellafield a La Hague.<sup>5,6</sup> Tyto nálezy naznačují, že se Re jako analog Tc může akumulovat ve stejných družích organismů jako Tc a že Re může být stejně mobilní v životním prostředí jako Tc, jestliže se vyskytuje ve formě stabilního aniontu  $\text{ReO}_4^-$ . Nedávno byla také zjištěna zvýšená koncentrace Re v BCR CRM 723 Road Dust<sup>7</sup> s certifikovanými hodnotami Rh, Pd a Ir, přestože Re není záměrnou součástí katalyzátorů spalování automobilových výfukových plynů.

Analytické metody pro stanovení nízkých koncentrací Re v různých matricích zahrnují GF-AAS, různé varianty ICP-MS a RNAA. Metody AAS a ICP-MS byly nejčastěji použity pro stanovení Re v mořské vodě a sedimentu, a v říční vodě, zatímco metody RNAA bylo často využito pro stanovení Re v geologických vzorcích a meteoritech. Nejnižší mez detekce Re ( $0,007 \text{ pg}\cdot\text{ml}^{-1}$  v říční vodě) byla dosažena metodou ICP-MS s vysokým rozlišením.<sup>8</sup> Metody AAS musí a metody ICP-MS zpravidla zahrnují rozklad vzorku a předkoncentraci Re k zamezení různých typů interferencí. Tyto postupy mohou vést ke ztrátám Re, jejichž zjištění je obtížné, zatímco kontaminace zpravidla nečiní problém, vzhledem k nízkému výskytu Re v prostředí.

RNAA nebyla dosud použita pro stanovení Re v biologických a environmentálních vzorcích, přestože tato metoda poskytuje velmi nízké meze detekce a umožňuje stanovení výtěžku rozkladu a separace několika způsoby, což vede k nízkým nejistotám výsledků analýz. Pro získání spolehlivých dat o výskytu Re v životním prostředí byly proto testovány dva nové postupy RNAA, které byly aplikovány k analýzám několika typů biologických a environmentálních vzorků, včetně mořských řas.

## Experimentální část

Vzorky o hmotnosti 150 mg a standardy Re byly ozářeny v ampulích ze syntetického křemenného skla Suprasil AN (Heraeus, Německo) hustotou toku tepelných neutronů  $5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  20 hodin v reaktoru LVR-15. Jaderné reakce a parametry radioizotopů, na nichž se zakládá stanovení Re metodou NAA jsou uvedeny v tab. 1.

**Tab. 1. Jaderné reakce a parametry radioizotopů Re**

Jaderná reakce	Účinný průřez, $10^{-24} \text{ m}^2$		Poločas	Hlavní linky záření $\gamma$ , keV (intensita)
	$\sigma_0$	$I_0$		
$^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$	$112 \pm 3$	$1419 \pm 77$	3.777 d	137.1 (8.5)
$^{187}\text{Re}(n,\gamma)^{188}\text{Re}$	$74 \pm 4$	$300 \pm 20$	16.98 h	155.1 (14.9), 633.1 (1.2), 829.5 (0.4)

Standardy Re o hmotnosti 25 ng byly připraveny pipetováním 25  $\mu\text{l}$  roztoku RM CZ9001 (Analytika, s.r.o.) s certifikovanou hodnotou  $\text{Re } 1,000 \pm 0,002 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ , který byl před použitím zředěn 1:1000.

Vzorky byly rozloženy v konc.  $\text{HNO}_3$  v teflonové bombě v mikrovlnném zařízení (Plazmatronika, Polsko) v přítomnosti 25  $\mu\text{g}$  neaktivního nosiče Re, 50  $\mu\text{g}$  zpětného nosiče Au a 100  $\mu\text{l}$  roztoků 1 M KBr a  $\text{KBrO}_3$  po vymírací době 6 až 7 dnů. Byly přidány 3 ml konc. HF, opět 100  $\mu\text{l}$  roztoků 1 M KBr a  $\text{KBrO}_3$  a roztok byl odpařen do sucha v teflonovém kelímku. Odparek byl rozpuštěn v 1 M HCl a po přidání 100  $\mu\text{l}$  roztoků 1 M KBr a  $\text{KBrO}_3$  byl roztok opět odpařen do sucha. Pak bylo separováno Re jedním z dále uvedených postupů RNAA-1 nebo RNAA-2.

RNAA-1: Odparek byl vyjmut 3 x 3 ml roztoku 1 M HCl. Převážná část radionuklidů  $^{76}\text{As}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  a  $^{198}\text{Au}$  byla odstraněna extrakcí 2 x 5 ml 0,01 M roztoku diethyldithiokarbamátu zinečnatého ( $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ ) v  $\text{CHCl}_3$  po dobu 2 min. K vodné fázi byl přidán 1 ml 10 % roztoku  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  a Re bylo extrahováno 2 x 5 ml 0,005 M roztoku chloridu tetrafenylarsonia v  $\text{CHCl}_3$  po dobu 2 min. Spojené organické fáze byly před spektrometrickým měřením záření  $\gamma$  promyty 2 x 5 ml 5 M NaOH s přídavkem 100  $\mu\text{l}$  roztoků 1 M KBr a  $\text{KBrO}_3$ . Pro stanovení výtěžku separace reaktivací bylo Re převedeno do vodné fáze účinkem 5 ml 10 % roztoku  $\text{NH}_4\text{SCN}$ .

RNAA-2: Odparek byl vyjmut 3 x 3 ml roztoku 0,1 M HCl a po přidání 500  $\mu\text{g}$  zpětného nosiče Na, 1 ml roztoku 10 % roztoku  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  a 5 ml roztoku 20 % thiomocoviny byl roztok prosát peristaltickou pumpou přes 2 kolony v sérii průtokovou rychlostí 0,3  $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . První kolona o objemu 5 ml obsahovala směsný kompozitní materiál tvořený kyselinou polyantimoničnou a  $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ , které byly v pevné fázi zabudovány do pojící matrice polyakrylonitrilu. Druhá kolona o objemu 1 ml byla naplněna jiným kompozitním materiálem – kapalným činidlem ALIQUAT 336 (chlorid trioktylmethylammonia) zabudovaným do výše uvedené matrice (obdoba TEVA resin, Eichrom Industries, USA). Druhá kolona se zadržujícími radioizotopy Re byla před  $\gamma$ -spektrometrickým měřením promyta 30 ml roztoku 0,1 M HCl + 0,1 M KBr. Oba kompozitní materiály byly připraveny podle Šebesty.<sup>9</sup>

Pro stanovení výtěžku separace bylo použito buď reaktivace přidaného nosiče Re nebo radiostopovačů Re. Ve většině experimentů bylo použito jako stopovače radioizotopu  $^{188}\text{Re}$ , který byl připraven krátkodobým ozářením (3 min.)  $^{187}\text{Re}$  obohaceného na 99,4 % (ORNL, USA) krátce před zahájením analýzy. Alternativně byla studována příprava radiostopovačů  $^{183}\text{Re}$ ,  $^{184}\text{Re}$ ,  $^{184\text{m}}\text{Re}$  ozařováním wolframového terče 3  $\mu\text{A}$  svazkem 25 MeV protonů v cyklotronu U120-M po dobu 3 hod. podle reakcí v tab. 2.

**Tab. 2. Jaderné reakce pro přípravu radiostopovačů Re a jejich parametry**

Jaderná reakce	Úč. průřez, $10^{-24} \text{ m}^2$	Poločas	Hlavní linky záření $\gamma$ , keV (intenzita)
$^{183}\text{W}(\text{p},\text{n})^{183}\text{Re}$	$\sim 0.1^{\text{a}}$	70.0 d	162.3 (24), 291.7 (2.7)
$^{184}\text{W}(\text{p},2\text{n})^{183}\text{Re}$	$\sim 0.8^{\text{b}}$	70.0 d	162.3 (24), 291.7 (2.7)
$^{184}\text{W}(\text{p},\text{n})^{184}\text{Re}$	$\sim 0.1^{\text{a}}$	38.0 d	111.2 (17.1), 792.1 (37.5), 903.3 (38.1)
$^{184}\text{W}(\text{p},\text{n})^{184}\text{Re}$	$\sim 0.1^{\text{a}}$	165 d	104.7 (13.3), 111.2 (5.9), 252.8 (10.9)
$^{186}\text{W}(\text{p},3\text{n})^{184}\text{Re}$	$\sim 1^{\text{b}}$	38.0 d	111.2 (17.1), 792.1 (37.5), 903.3 (38.1)
$^{186}\text{W}(\text{p},3\text{n})^{184\text{m}}\text{Re}$	$\sim 1^{\text{b}}$	165 d	104.7 (13.3), 111.2 (5.9), 252.8 (10.9)

<sup>a</sup> - v maximu excitační funkce při  $E_p \sim 11.5 \text{ MeV}$

<sup>b</sup> - v maximu excitační funkce při  $E_p \sim 25 \text{ MeV}$

Pro  $\gamma$ -spektrometrické měření byl použit jeden z následujících detektorů: 1) koaxiální HPGe detektor, účinnost 53 %, rozlišení FWHM 1,75 keV; 2) koaxiální HPGe detektor, účinnost 23 %, rozlišení FWHM 1,75 keV; studnový HPGe detektor, účinný objem  $150 \text{ cm}^3$ , rozlišení FWHM 2,1 keV. Rozlišení je uvedeno pro fotony  $^{60}\text{Co}$  s energií 1332,5 keV. Detektor č. 1 byl použit pro 0,5 – 10 hod. měření (v závislosti na obsahu Re ve vzorcích) frakcí získaných postupem RNAA-1, detektor č. 2 byl použit pro stanovení výtěžku Re v postupu RNAA-1 reaktivací, detektor č.3 byl použit pro 0,5 – 1 hod. měření 1 ml kolony v postupu RNAA-2. Detektory byly řízeny  $\gamma$ -spektrometrem Canberra Genie 2000.

### Výsledky a diskuse

Stanovení výtěžku separace

Reaktivace malého podílu (0,1 ml) vyseparované frakce Re v postupu RNAA-1 se ukázala schůdným řešením stanovení výtěžku separace, který však vyžaduje dodatečnou přípravu vzorku, ozařování a měření. Efektivnějším způsobem stanovení výtěžku separace je použití radiostopovačů, protože výtěžek může být stanoven v jednom měření, společně s měřením analytických radionuklidů Re. Při použití  $^{188}\text{Re}$  jako stopovače je zapotřebí krátkodobé ozáření vysoce obohaceného (a nákladného) izotopu  $^{187}\text{Re}$  a vhodné časování ozařování vzorků a  $^{187}\text{Re}$ . Tím se také znemožní použití  $^{188}\text{Re}$  jako analytického radionuklidu. Ten, vzhledem ke kratšímu poločasu přeměny poskytuje možnost dosažení nižší meze detekce než analytický radionuklid  $^{186}\text{Re}$  (viz tab. 1). Radioizotop  $^{188}\text{Re}$  emituje záření  $\gamma$  s vyšší energií než  $^{186}\text{Re}$  (viz tab. 1). Proto musí být přidaná aktivita  $^{188}\text{Re}$  volena tak, aby byla statistická chyba měření pro stanovení výtěžku přijatelná a aby se příliš nezvýšilo pozadí pro měření analytického píku 137 keV radioizotopu  $^{186}\text{Re}$ . Kromě toho bylo zjištěno, že i vysoce obohacený a krátce ozářený izotop  $^{187}\text{Re}$  vykazuje měřitelnou aktivitu izotopu  $^{186}\text{Re}$  při dlouhých měřicích dobách. Tím vzniká při měření analytického radioizotopu  $^{186}\text{Re}$  0,0015 ng zdánlivého Re, což při navážkách vzorků 150 mg odpovídá hodnotě „blanku“  $0,01 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Nejvýhodnější se proto pro stanovení výtěžku ukazuje použití směsi radioizotopů  $^{183,184,184\text{m}}\text{Re}$ , připravených ozařováním wolframového terče protony. Při ozařování wolframu protony vzniká i krátkodobý radioizotop  $^{182}\text{Re}$  ( $T_{1/2} = 2,67 \text{ d}$ ) reakcí  $^{182}\text{W}(\text{n},\text{p})^{182}\text{Re}$ , který emituje záření  $\gamma$  v širokém rozsahu energií. Proto je třeba wolfram ozářit zhruba dva měsíce před provedením analýz, aby  $^{182}\text{Re}$  dostatečně vymřel a nekomplikoval spektra při měření analytických radioizotopů  $^{186}\text{Re}$  a  $^{188}\text{Re}$ .

### Porovnání postupů RNAA-1 a RNAA-2

K dosažení dostatečně nízkých mezí detekce Re je nutné docílit vysokých dekontaminačních faktorů rušivých radionuklidů, které v tomto případě zahrnují nejen  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  $^{82}\text{Br}$  a  $^{32}\text{P}$ , jak je běžné při RNAA biologických materiálů, ale také  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  a  $^{198}\text{Au}$ , které se separují

spolu s Re v obou postupech RNAA. Jejich aktivity by zvyšovaly pozadí při měření analytických radioizotopů Re. Proto bylo nutné odstranit Mo a Au extrakcí Zn(DDC)<sub>2</sub> v postupu RNAA-1 a separovat Na, Mo a Au na první koloně se směsným kompozitním materiálem v postupu RNAA-2. V tomto postupu bylo docíleno dalšího zlepšení dekontaminačního faktoru pro Au maskováním thiomocovinou. Částečného snížení extrakce dceřinného <sup>99m</sup>Tc (které se neextrahuje Zn(DDC)<sub>2</sub>) bylo docíleno přidávkem NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>·HCl k redukci sedmimocného Tc do nižšího valenčního stavu. Podstatné eliminace <sup>82</sup>Br bylo dosaženo opakovaným přidáním KBr+KBrO<sub>3</sub> v odpařovacích a promývacích krocích. Ani jeden z postupů však nevedl k úplnému odstranění radionuklidů <sup>99</sup>Mo-<sup>99m</sup>Tc, <sup>82</sup>Br a <sup>198</sup>Au, avšak jejich zbývající aktivity nebránily stanovení Re v sub-ng·g<sup>-1</sup> koncentracích. Postup RNAA-1 vedl k poněkud vyšším dekontaminačním faktorům pro uvedené radionuklidy než postup RNAA-2. Výtěžky separace Re byly v obou postupech v rozmezí 70 % - 80 %. Ke ztrátám Re docházelo pravděpodobně v odpařovacích krocích. Oba dva postupy se ukázaly použitelné pro stanovení ultrastopových koncentrací Re. Postup RNAA-1 vede k získání vyseparovaných frakcí s vyšší radiochemickou čistotou (a tím dosažení nižší meze detekce Re), postup RNAA-2 má výhodu v jednoduchosti provedení a nižší radiační zátěži pro pracovníky.

Stanovení Re v biologických a environmentálních referenčních materiálech

Výsledky stanovení Re v biologických a environmentálních RM jsou uvedeny v tab. 3.

**Tab. 3. Obsahy Re v biologických a environmentálních referenčních materiálech**

Referenční materiál	Obsah Re, ng·g <sup>-1</sup> v sušině (způsob analýzy) <sup>a</sup>
NIST SRM-1515 Apple Leaves	0.13 (a), 0.15 (a), 0.15 (b), 0.15 (b), 0.15 (c)
BCR CRM 670 Aquatic Plant	0.14 (b), 0.15 (b)
BCR CRM 100 Beech Leaves	2.35 (b), 2.35 (b)
BCR CRM 723 Road Dust	9.9 (b), 10.7 (c)

a: (a) RNAA-1 se stanovením výtěžku reaktivací

(b) RNAA-1 se stanovením výtěžku radiostopovačem <sup>188</sup>Re

(c) RNAA-2 se stanovením výtěžku radiostopovačem <sup>188</sup>Re

Typické relativní kombinované nejistoty (k=1) činí 4 %.

V NIST SRM-1515 Apple Leaves byly nalezeny konzistentní obsahy Re oběma postupy RNAA s různými způsoby stanovení výtěžku. Podobné hodnoty byly zjištěny i v BCR CRM 670 Aquatic Plant. Tato vodní rostlina *Lemna minor* má zvýšené koncentrace prvků vzácných zemin, ale nezdá se být obohacena Re. Nejvyšší koncentrace Re v rostlinných materiálech byla stanovena v BCR CRM 100 Beech Leaves. Tento RM byl připraven hlavně pro kontrolu správnosti výsledků stanovení majoritních a minoritních prvků N, P, S a Cl mletím a homogenizací v mlýnu z oxidu zirkoničitého, takže nelze vyloučit kontaminaci Re při jeho přípravě. Byl potvrzen zvýšený obsah Re v BCR CRM 723 Road Dust nalezený jinými autory. Avšak naše hodnota je o cca 30 % vyšší než hodnota 6,65 ± 0,09 ng·g<sup>-1</sup> stanovená metodou ICP-MS. To naznačuje, že tlakový rozklad ve směsi konc. HCl + HNO<sub>3</sub> (bez HF) nevedl k úplnému rozkladu vzorku nebo že došlo ke ztrátám Re při odpařování vzniklého roztoku v postupu ICP-MS.<sup>7</sup>

#### **Akumulace Re a Tc v mořských řasách**

Rhenium bylo stanoveno v mořských řasách, z nichž většina byla použita pro stanovení <sup>99</sup>Tc v mezinárodním porovnávacím experimentu. Výsledky uvedené v tab. 4 potvrzují Yangem

zjištěnou<sup>3</sup> vysokou akumulaci Re v hnědých řasách, zatímco v zelených řasách (*Enteromorpha sp.*) se Re nekonzcentruje.

**Tab. 4. Obsahy Re a Tc v mořských řasách**

Druh řasy	Lokalita, rok	Obsah Re <sup>a</sup> , ng·g <sup>-1</sup>	Obsah <sup>99</sup> Tc <sup>b</sup> , Bq·kg <sup>-1</sup>
<i>Fucus vesiculosus</i> A	Grónsko, 1997	91.25, 89.84	5.86
<i>Fucus vesiculosus</i> B	Dánsko, 1997	42.64, 45.94, 45.94	58.27
<i>Fucus vesiculosus</i> C	Island, 1997	87.35, 84.41	3,910
<i>Fucus vesiculosus</i> D	VB (Irské moře), 1994	23.22, 22.56	17,910
<i>Fucus vesiculosus</i> E	VB (Irské moře), 1995	33.11, 31.54	133,100
<i>Fucus serratus</i>	Francie (Goury), 1998	46.06, 46.14, 48.54	ND <sup>d</sup>
<i>Fucus virsoides</i>	Slovinsko, 2004	50.49, 49.27	ND <sup>d</sup>
<i>Enteromorpha sp.</i>	Slovinsko, 2004	0.51, 0.35	ND <sup>d</sup>
Kombu ( <i>Laminaria sp.</i> ) <sup>c</sup>	Japonsko, není znám	9.75, 8.74	ND <sup>d</sup>

<sup>a</sup> – všechny výsledky byly získány postupem RNAA-1 se stopovačem <sup>188</sup>Re, kromě třetí hodnoty pro *Fucus vesiculosus* B a *Fucus serratus*, které byly zjištěny postupem RNAA-2

<sup>b</sup> – konsenzuální hodnota<sup>4</sup>

<sup>c</sup> – Japonská komerčně dostupná jedlá řasa

<sup>d</sup> – nestanoveno

Typické relativní kombinování nejistoty (k=1) stanovení Re činí 4 %.

Naše výsledky jsou téměř o jeden řád vyšší než Yangovy hodnoty v hnědých řasách z kalifornského pobřeží.<sup>3</sup> Jeho výsledky jsou zřejmě podhodnoceny, protože při stanovení metodou AAS použil radiostopovač <sup>188</sup>Re pro stanovení výtěžku až po spalování vzorku na vzduchu (teplota neuvedena), při němž mohlo dojít k značným ztrátám Re. Údaje v tab. 4 rovněž naznačují, že může docházet ke konkurenci mezi Re a Tc při akumulaci v hnědých řasách, protože zpravidla čím vyšší je koncentrace Tc, tím nižší je koncentrace Re. Nejvyšší hodnoty Tc ve *F. vesiculosus* D a E jsou důsledkem vypouštění kapalných odpadů ze závodu na přepracování jaderného paliva v Sellafield (Velká Británie). Poněkud nižší obsah Re byl také zjištěn ve vzorku *F. serratus* odebraného v blízkosti závodu na přepracování jaderného paliva v La Hague. Tento vzorek byl připraven pro mezinárodní porovnávací experiment pro stanovení <sup>129</sup>I, jiného štěpného produktu vypouštěného ze závodů na přepracování jaderného paliva, který se rovněž akumuluje v hnědých mořských řasách. Můžeme tedy spolehlivě předpokládat, že i tento vzorek má zvýšený obsah <sup>99</sup>Tc. Interakce Re a Tc však není na základě provedených analýz jednoznačná, zřejmě proto, že hnědé mořské řasy mají schopnost akumulovat více prvků, např. jód.

### Závěry

Byly vypracovány dva nové postupy RNAA pro stanovení Re v biologických a environmentálních vzorcích v koncentracích pod ng·g<sup>-1</sup>. Stanovení výtěžku separace zaručilo vysokou správnost výsledků. Zjištěné koncentrace Re v několika typech botanických RM byly většinou na úrovni desetin ng·g<sup>-1</sup>. Byla potvrzena dříve nalezená akumulace Re v hnědých mořských řasách, nově byla zjištěna pravděpodobná konkurence Re a Tc při akumulaci v těchto organismech. Další potvrzení a vysvětlení mechanismu akumulace a retence obou prvků (a případně dalších) si však vyžádá další studium na molekulární, buněčné nebo orgánové úrovni. Dalšího zlepšení meze detekce postupů RNAA, až o jeden řád, tedy až na úroveň několika pg·g<sup>-1</sup>, je plánováno docílit použitím radiostopovačů <sup>183,184,184m</sup>Re ke stanovení výtěžku.

## Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena grantem č. 202/0891 GA ČR a projektem MŠMT č. 2672244501.

## Literatura

1. Faure G. Principles of Isotope Geology, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 2<sup>nd</sup> Ed., 1986, s. 264-274.
2. Řanda Z., Benada J., Kuncíř J., Vobecký M., Radiochem. Radioanal. Letters 3 (1970) 227.
3. Yang J.S., Hydrobiologia 211 (1991) 165.
4. McCartney M., Olive V., Scott E.M., J. Radioanal. Nucl. Chem., 242 (1999) 413.
5. Desmet G., Mytteneare C., (Eds.), Technetium in the Environment, Elsevier, London, 1986.
6. Environmental Protection Agency, London, Radioactivity in Food and the Environment, Annual Reports RIFE 1-9, 1995-2003.
7. Fritsche J., Meisel T., Sci. Total Environ., 325 (2004) 145.
8. Uchida S., Tagami K., Saito M., J. Radioanal. Nucl. Chem., 255 (2003) 329.
9. Šebesta F., Český patent A.O. 273369, 1992.

## Determination of rhenium in biological and environmental materials using radiochemical neutron activation analysis

Kučera Jan<sup>1,2,3</sup>, Byrne Anthony R.<sup>4</sup>, Mizera Jiří<sup>1</sup>, Lučaníková Mária<sup>5</sup>, Řanda Zdeněk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nuclear Physics Institute ASCR, Řež near Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Research Centre Řež, Ltd., Řež near Prague, Czech Republic

<sup>3</sup>Czech Technical University in Prague, Centre for Radiochemistry and Radiation Chemistry, Prague, Czech Republic

<sup>4</sup>Jožef Stefan Institute, Department of Environmental Sciences, Ljubljana, Slovenia

<sup>5</sup>Czech Technical University in Prague, Faculty of Nuclear Science and Physical Engineering, Prague, Czech Republic

Radiochemical neutron activation procedures using liquid-liquid extraction with tetraphenylarsonium chloride in chloroform from 1 M HCl and solid extraction with ALIQUAT 336 incorporated in a polyacrylonitrile binding matrix from 0.1 M HCl were developed for accurate determination of rhenium in biological and environmental samples at the sub-ng·g<sup>-1</sup> level. Concentrations of Re in the range of 0.1 to 2.4 ng·g<sup>-1</sup> were determined in several botanical reference materials (RM), while in a RM of road dust a value of ~ 10 ng·g<sup>-1</sup> was found. Significantly elevated values of Re, up to 90 ng·g<sup>-1</sup> were found in seaweed (brown algae). Results for Re in the brown algae *Fucus vesiculosus* in which elevated <sup>99</sup>Tc values had previously been determined suggested possible competition between Re and Tc in the accumulation process.

## Aplikace rentgenfluorescenční analýzy pro studium památek

Průša Petr

Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha

Rentgenfluorescenční analýza (dále jen RFA) je poměrně značně rozšířenou a relativně jednoduchou radioanalytickou metodou založenou na buzení charakteristického rentgenového záření ve zkoumaném vzorku a následném měření spektra tohoto záření<sup>1,2,3,4</sup>. Toho využívají i metody jako elektronová mikrosonda či PIXE (Particle induced x-ray emission). Jediný rozdíl je v tom, že budícími částicemi v RFA jsou fotony. Ty pocházejí obvykle buď z rentgenky nebo radionuklidového zdroje.

Metoda je pro řadu výhodných vlastností uplatnitelná v celé řadě různých oborů lidské činnosti, mimo jiné právě i při studiu různých historických objektů. Tyto objekty mohou mít