

Radioaktiivisten alkuaineiden erottaminen merivedestä ja niiden kvantitatiivinen analytiikka

Emilia Väänänen
Kandidaatin tutkielma
2018
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun Yliopisto

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	NÄYTTEENOTTO	3
3	NÄYTTEENKÄSITTELY	4
3.1	Esikäsittely	5
3.2	Esikonsentroidi	6
3.2.1	Kerasaostus	6
3.2.2	Ioninvaihtokromatografia	8
3.2.3	Uuttoon perustuvat kromatografiset menetelmät	9
3.2.4	Samepisteutto	11
3.2.5	IN SITU-menetelmät	11
3.2.6	Erotusmenetelmien tehokkuus	12
4	ANALYYSIMENETELMÄT	13
4.1	Eri analyysimenetelmien esittely ja vertailua	13
4.1.1	Perinteiset radiometriset tekniikat	14
4.1.1.1	<i>α-spektrometria</i>	14
4.1.1.2	<i>Nestetuikelaskenta</i>	15
4.1.1.3	<i>Gammasppektrometria</i>	16
4.1.2	Massaspektrometriset tekniikat	17
4.1.2.1	<i>Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS)</i> ...	18
4.1.2.2	<i>Kiihdytinmassaspektrometria (AMS)</i>	19
4.1.2.3	<i>Terminen ionisaatio massaspektrometria (TIMS)</i>	21
4.1.3	Tutkimustuloksia	22
5	YHTEENVETO	23
6	VIITTEET	24

1 JOHDANTO

Radioaktiiviset alkuaineet ovat vaarallisia saasteita ympäristössä niiden radiologisen myrkyllisyytensä vuoksi. Epästabiliitit ytimet lähettävät hajotessaan radioaktiivista säteilyä, joka voi aiheuttaa muutoksia eliöissä solutasolla. Pitkien puoliintumisaikojen vuoksi radioaktiiviset alkuaineet säilyvät ympäristössä hyvinkin pitkiä aikoja. Esimerkiksi Plutoniumin ^{239}Pu ja ^{240}Pu isotooppien puoliintumisajat ovat 24 100 ja 6561 vuotta. **Puoliintumisajalla** tarkoitetaan aikaa, jolloin puolet aineesta on hajonnut muiden aineiden ytimiksi.¹

Merivesiin päätyy radioaktiivista ainesta muun muassa ydinvoimalaonnettomuuksien, ydinjätteen hävityksen sekä ydinaseiden testauksesta peräisin olevan laskeuman seurauksena. Radionuklideja päätyy merivesiin ihmisen toiminnan seurauksena, jolloin niiden lähteet voidaan jakaa kolmeen syötetyyppiin: laajaan, alueelliseen tai paikalliseen. Laajasyöte on pääosin ilmakehään ydinaseiden testauksessa päätyneiden radioaktiivisten aineiden aiheuttama laskeuma. Alueelliset syötteet ovat pistemäisiä päästölähteitä, kuten ydinvoimalaonnettomuudet. Paikallisia syötteitä ovat taas ydinjätteen hävitykseen ja sukellusveneonnettomuuksiin liittyvät päästöt. Merivesissä esiintyvät radionuklidit voivat olla myös niin kutsuttua luonnollista alkuperää, jolloin ne ovat kehittyneet maapallon synnyssä tai peräisin avaruudesta. Kunkin syötetyypin hiukkasten alkuperä voidaan tunnistaa määrittämällä radioaktiivisten aineiden isotooppi- ja alkuainesuhteet.²

Määrittämällä pitoisuuksia saadaan tietoa esimerkiksi merialueen saastumisasteesta tai meriprosessien, kuten merivirtojen toiminnasta. Pitoisuudet ovat hyvin alhaisia, mikä tekee radionuklidien määrittämisestä erityisen haasteellista. Radionuklideja on perinteisesti määritetty niiden karakteristisesti lähettämän säteilyn mukaisesti radiometrisin menetelmin. **Radiometriset menetelmät** perustuvat hajoamisen aikana vapautuvan energian mittaamiseen tietyssä aikayksikössä, jonka avulla atomin massaluku saadaan laskettua kun puoliintumisajat ovat tunnettuja. Monien aineiden ja niiden isotooppien radiologiset ominaisuudet voivat olla hyvin samankaltaisia ja siksi massaspektrometrinen menetelmien käyttö on viimeaikoina lisääntynyt määrittämisissä. Niiden merkittävänä etuna ovat alhaiset havainnointirajat sekä isotooppisuhteiden erotuskyky. **Massaspektrometriset**

menetelmät perustuvat ionien erottelemiseen niiden massa-varaussuhteiden mukaisesti. Massaspektrometriset menetelmät itsessään eivät kuitenkaan ole täysin ongelmattomia, sillä määritystekniikoissa esiintyy spektroskooppisia häiriöitä.³

Merivesi matriisina aiheuttaa määrittämiseen myös omat ongelmansa. Meriveden pH vaihtelee välillä 7,4 - 9,6. Meriveden merkittävimmät komponentit ovat Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ja CO_2 , ja toisinaan ne voivat häiritä kemiallisilta ominaisuuksiltaan samankaltaisten radioaktiivisten ionien määrittämistä. Sen vuoksi määritettävät aineet on erotettava matriisista ennen tehtävää määrittämistä. Radionuklidien erottamiseksi matriisista voidaan käyttää erilaisia menetelmiä, joita käsitellään tutkielman myöhemmissä kappaleissa.⁴

Aktinoidit ovat radioaktiivisia alkuaineita, jotka ovat erotettu jaksollisessa järjestelmässä omaksi joukokseen. Aktinoidien kationit voivat esiintyä merivesissä useilla eri hapetusasteilla. Esimerkiksi plutonium esiintyy hapetusluvulla IV-VI ja toisinaan myös luvulla III erittäin happamissa vesissä. Kaikilla näillä hapetusasteilla on oma tyypillinen kemiallinen käyttäytymisensä, mikä vaikeuttaa plutoniumin kulun ennalta arvattavuutta ympäristössä. Kaikkein yleisin muoto plutoniumista vedessä on kuitenkin PuO_2^+ . Plutonium muodostaa myös kiinteää $\text{Pu}(\text{OH})_4$ -sakkaa, karbonaatti-, nitraatti- ja sulfaattiyhdisteitä. On myös aktinoideja, jotka esiintyvät vain yhdellä hapetusasteella, kuten Am(III), Cm(III) ja Th(IV).⁵

Radioaktiivisesti hajoavien ydinten aktiivisuuden yksikkönä käytetään **becquereliä (Bq)**, joka tarkoittaa yhden ytimen hajoamista sekuntia kohti. Pitoisuuksina radioaktiivisten aineiden määrät ilmoitetaan usein yksiköissä Bq/kg tai Bq/l. Esimerkiksi plutoniumin konsentraatio merivesissä on luokkaa 10^{-5} Bq/kg. Aktinoidien lisäksi myös muita erityisesti ihmisen toiminnasta peräisin olevia radioaktiivisia isotooppeja seurataan merivesissä. Tässä tutkimuksessa keskitytään merivesissä esiintyvien radioaktiivisten alkuaineiden määrittäminen sekä vertaillaan eri erotus- ja analyysimenetelmiä.⁵

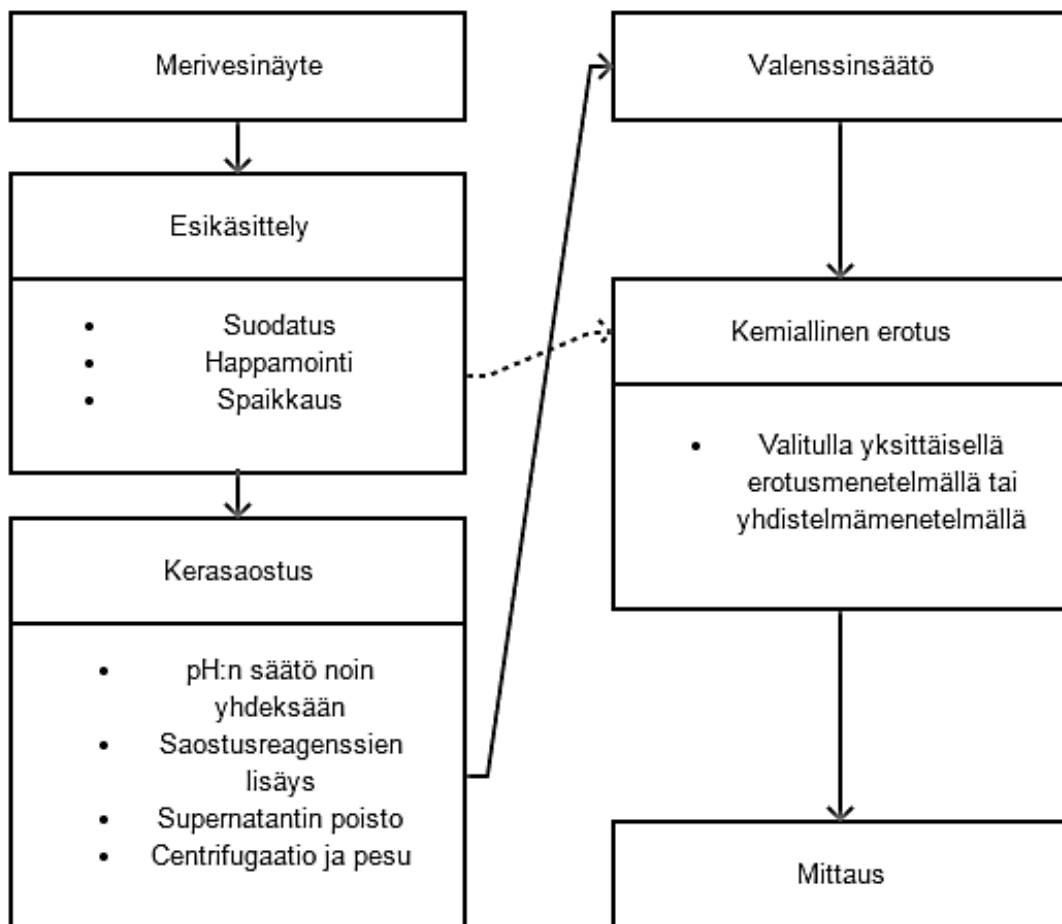
2 NÄYTTEENOTTO

Vesinäytteitä voidaan kerätä vertikaalisesti eri vesikerroksista valitulta tutkittavalta merialueelta. Yksi vakiintuneista näytteenottomenetelmistä on kerätä vesinäytteet Niskin-pulloihin, jotka upotetaan veteen molemmista päistä avoimina ja suljetaan veden alla. Pullot ovat tehty kokonaan muoviosista metallikontaminaation välttämiseksi. Kun näytevettä halutaan ottaa useita litroja tehokkaasti, kiinnitetään useita pulloja yhteen, niin kutsuttuun *rosette* yksikköön. Lisäksi näytteenottoyksikköön on tavallista kiinnittää johtavuus-, lämpötila- ja syvyysmittarit, jotta näytteitä voidaan vertailla keskenään.^{6,7}

Näytekokoo määräytyy osaltaan siitä, kuinka pieniä pitoisuuksia käytettävällä analyysimenetelmällä pystytään havaitsemaan. Esimerkiksi gammaspektrometria vaatii suuren näytemäärän käsittelemistä (20–100 l) sen korkean havainnointirajan vuoksi.⁸ Radiometrisissä menetelmissä näytekokoo on yleisesti ottaen noin 100 l ja massaspektrometrisissä menetelmissä kymmeniä litroja, vaikka massaspektrometrisissä menetelmissä itse mittaus vaatiikin vain hyvin pienen tilavuuden näytettä. Myös merialueen radioaktiivisten aineiden pitoisuus vaikuttaa tarvittavaan näytemäärään. Esimerkiksi Intian valtameren plutoniumpitoisuus on $6 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$ atomia litrassa. Tällöin kiihdytinmassaspektrometriaa käytettäessä vain 2 litran näyte riittää määrityksen tekemiseen. Sen sijaan Pohjoisella jäämerellä plutoniumpitoisuus on alhaisempi, 10^5 – 10^6 atomia litrassa, jolloin määrityksen tekemiseen tarvitaan 10 litran näyte.⁶

3 NÄYTTEENKÄSITTELY

Tutkittava aine ja käytettävät erotus- ja analyysimenetelmät määräävät tarvittavan käsittelyketjun, jonka näyte vaatii. Kun tutkittava aine erotetaan matriisistaan, erotuksessa ja eri käsittelyvaiheissa pyritään saavuttamaan mahdollisimman täydellinen saantoprosentti. Hyvän saannon saavuttamiseksi käsittelyvaiheet pyritään pitämään minimissään. Kuvassa 1. on esitetty näytteen läpikäymä käsittelyketju, josta kerrotaan tarkemmin seuraavissa väliotsikoissa.



Kuva 1. Kaaviokuva meriveden näytteenkäsittelyketjusta ennen mittausta

3.1 Esikäsittely

Näytteen esikäsittely aloitetaan **suodatuksella**, jossa merivedessä oleva hienojakoinen liukenematon orgaaninen aines, kuten merilevä, pyritään poistamaan. Suodatukseen voidaan käyttää suodatinpaperia tai membraanisuodatinta, jonka läpäisevyys on noin 0,2-0,68 μm .^{6; 9} Tämän jälkeen näytevesi siirretään puhdistetuihin polyetyleeniasioihin, ja näyte **happamoidaan** hiukkasten suuren affiniteetin vuoksi mahdollisimman pian. Näin saadaan estettyä hiukkasten sitoutuminen astian seinämiin, sekä dissosioitua näyteliuoksen yhdisteet. Happamoinnissa liuoksen pH-arvo säädetään noin kahteen lisäämällä väkevää happoliuosta, kuten HNO_3 - tai HF-liuosta. Kaikki käsittelyssä käytettävät laboratorioastiat tulisi happopuhdistaa ennen käyttöä kontaminaation välttämiseksi. Käsittelyketjun reagensseista ja välineistä aiheutuvia mahdollisia vaikutuksia tuloksiin voidaan seurata valmistamalla **sokea- eli blank-näytteitä**. Blank-näytteet eivät sisällä varsinaista näytettä mutta käyvät läpi vastaavan näytteenkäsittelyn sekä analyysin. Blank-näytteille saadut mittaustulokset vähennetään tarvittaessa näytteille saaduista tuloksista.^{8; 10}

Kaikissa käsiteltävissä menetelmissä radionuklidien konsentraation määrittämiseksi tuntemattomasta näytteestä käytetään **isotooppilaimennusmenetelmää**. Menetelmässä tuntemattomaan näytteeseen lisätään liuosta (spike solution), joka sisältää määritettävän aineen vastaavaa stabiilia tai pitkän puoliintumisajan isotooppia, ja jonka isotooppisuhde ja pitoisuus ovat tunnettuja. Kun määritetään syntyneen seoksen isotooppi koostumus ja massa tai tilavuus, sekä tiedetään lisätyn liuoksen koostumus ja massa tai tilavuus, voidaan määritettävän aineen konsentraatio näytteessä laskea.¹¹

Näytteeseen lisätään yleensä myös **merkkiainetta** (tracer), jonka avulla seurataan erotuksen saantoa. Merkkiaineen pitoisuus tai isotooppisuhde tulisi olla määritetty käytettävällä analyysimenetelmällä. Merkkiaine lisätään happamoinnin jälkeen, jotta sen hydrolysoituminen ei aiheuttaisi epätasaista jakautumista näytteessä.¹²

3.2 Esikonsentroidi

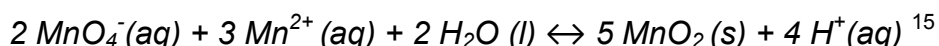
Määritettävän radioaktiivisen alkuaineen erotus merivedestä vaatii monia menetel-lyvaiheita. Määritettävät aineet on erotettava merivesimatriisista, jotta matriisiai-heet eivät häiritse tehtävää määrittystä. Koska pitoisuudet merivedessä ovat hyvin pieniä, on erotuksen tapahduttava mahdollisimman täydellisesti. Menetelmien te- hokkuutta pyritään seuraamaan lisäysmenetelmän avulla, jossa näytteeseen lisä- tään tunnettu määrä tiettyä radioaktiivista ainetta, jotta eri menetelmiä voitaisiin vertailla keskenään. Perinteisesti esikonsentroidi aloitetaan **kerasaostuksella**. Kerasaostuksen jälkeen tutkittavat aineet erotetaan vielä saostumasta. Ennen ero- tusta saostuma liuotetaan HCl- tai HNO₃-liuoksella.

Yleensä erotus perustuu **nestekromatografiaan**, jossa liuotettu näyte ajetaan paineen avulla kolonnin läpi. Erottuminen perustuu aineiden erilaiseen jakautumiseen stationäärifaasin ja liikkuvan faasin eli eluentin välillä. Löyhästi sta- tionäärifaasiin kiinnittyvät aineet liikkuvat kolonnin läpi nopeasti, kun taas tiukem- min kiinnittyvät aineet hitaasti. Siten aineet kulkeutuvat ulos kolonnista eriaikaises- ti, ja ne voidaan erottaa toisistaan erisuuruisten jakautumisvakioiden (K_D) mukai- sesti. Tyypillisin nestekromatografinen menetelmä radionuklidien erottamisessa on **ionivaihtokromatografia**. Muita mahdollisia erotukseen käytettäviä menetelmiä ovat muun muassa **neste-nesteuutto ja samepisteuutto**.^{12; 13; 14}

3.2.1 Kerasaostus

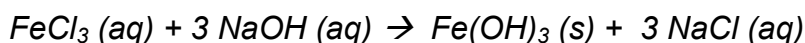
Merivesinäytteessä radioaktiivisen aineen esikonsentroidi aloitetaan yleensä ke- rasaostamalla. Kerasaostukseen yleisimmin käytetyt menetelmät ovat MnO₂- ja Fe(OH)₃-saotus. Saostus voi tapahtua myös useammassa vaiheessa, jolloin saos- tusreagensseja voidaan käyttää useita. Esimerkiksi plutoniumin kerasaostus MnO₂:n kanssa on yksi vakiintuneista menetelmistä. Tässä menetelmässä näyte- liuokseen lisätään aluksi KMnO₄-liuosta, jotta plutonium saadaan liunneeseen muotoon (Pu(VI)) ja orgaaninen aines pilkottua. Seuraavaksi näyteliuokseen lisä- tään natriumhydroksidia siten että liuoksen pH-arvo on noin yhdeksän. Viimeiseksi liuokseen lisätään mangaanikloridia, joka pelkistää permanganaatin mangaaniok-

sidiksi. Saostuma muodostuu seuraavan reaktioyhtälön mukaisesti kersaostaen plutoniumin mukanaan:



Supernatantin poiston jälkeen saostuma sentrifugoidaan ja pestään vedellä suo-
loista.

Toinen vakiintunut menetelmä kersaostuksessa on $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -saotus. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -kersaostusta voidaan käyttää lyijyn, poloniumin ja aktinoidien saostukseen, mutta muut alkuaineet, kuten radium jäävät supernatanttiin¹⁶. Kuten myös edellisessä menetelmässä, tässä menetelmässä plutoniumin kersaostamiseksi näyteliuoksen pH-arvo säädetään noin yhdeksään NH_4OH - tai NaOH -liuoksella. pH:n säätö yhdeksään vähentää sivutuotteiden, kuten $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$ syntymistä. Tämän jälkeen tutkittava-aine kersaostetaan lisäämällä Fe^{3+} -ioneja sisältävää liuosta, kuten esimerkiksi FeCl_3 -liuosta, jolloin saostuma muodostuu seuraavan yhtälön mukaisesti:



Kaiken kaikkiaan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -kersaostus vaatii vähemmän reagensseja MnO_2 -kersaostukseen verrattuna, eikä vaivalloista mangaanin poistoa häiriöiden välttämiseksi tarvitse tehdä.¹⁷

Jo kersaostusvaiheessa voidaan merkittävästi poistaa määritystä haittaavia aineita. Esimerkiksi käyttämällä aktinoidien kersaostukseen LaF_3 - tai NdF_3 -kersaostusta, voidaan selektiivisesti erottaa hapetusasteella +III ja +IV oleva plutonium määritystä häiritsevistä aineista, kuten uraania sisältävästä matriisista.¹⁷

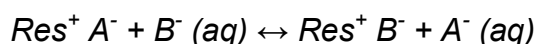
Qiao ym. huomasivat tutkimuksessaan kiinteän KCl :n tai NaCl :n lisäyksen nopeuttavan saostumista toisessa kersaostuksessa. Saostusaika lyheni reilusta kolmesta tunnista yhteen tuntiin kun suolaa lisättiin voimakkaan sekoittamisen yhteydessä pelkän seisottamisen sijasta. Syyksi he arvelivat kasvaneen ionien välisen vuorovaikutuksen ja kineettisen energian kasvun, jonka vuoksi saostuma-alkiot ja molekyylien törmäystodennäköisyys lisääntyivät.¹⁸

Alkuaineet voivat esiintyä luonnossa useilla eri hapetusasteilla, ja siksi kersaostuksen jälkeen, ennen kromatografista erotusta, täytyy varmistaa **valenssinsäädöllä**, ettei hapetusaste vaihtele tutkittavan aineen eri isotooppien tai lisätyn merkkiaineen välillä. Käytettävä erotusmenetelmä määrää halutun hapetusasteen. Esimerkiksi plutoniumin erotukseen merivedestä yleisesti käytetty TEVA-

hartsit on selektiivinen vain hapetusasteelle +IV. Sen vuoksi plutoniumin hapetusaste säädetään näytteessä samaksi lisäämällä ensin sopivaa hapetusreagenssia, kuten NaNO_2 :a ja sen jälkeen pelkistintä, kuten $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ¹⁹. Näin menetellessä myös myöhempää määrittystä mahdollisesti häiritsevä aine voidaan erottaa näytteessä tässä vaiheessa sen ollessa eri hapetusasteella. Toisaalta mikäli näytteestä määritetään useampia alkuaineita, vaatii reagenssien valinta erityistä huolellisuutta.^{1; 20}

3.2.2 Ioninvaihtokromatografia

Ioninvaihtokromatografia on nestekromatografian alalaji, jossa ioninvaihtajina käytetään synteettisiä hartseja. Hartsien verkkomaisessa rakenteessa on happo- tai emäsryhmiä. Koska aktinoidit muodostavat herkästi anionisia komplekseja anioninvaihtokromatografiaa käytetään kationinvaihtoa yleisemmin. Anioninvaihtohartsien funktionaalisina ryhminä käytetään usein erilaisia emäksinä toimivia amiiniryhmiä. Vahvan kvarternäärisen amiiniryhmä sisältämät hartsit ovat usein käytännöllisempiä kuin heikon emäksen sisältämät hartsit. Esimerkkinä yleisesti käytetystä kvarternäärisen amiinin sisältämästä anioninvaihtohartsista on Dowex 1. Hartsiin sitoutuneiden anionien A^- korvautuminen liuoksessa olevilla vastaavan sähkövarauksen anioneilla ($B^- (aq)$) tapahtuu seuraavan yhtälön mukaisesti:^{21; 22}



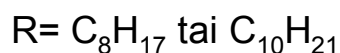
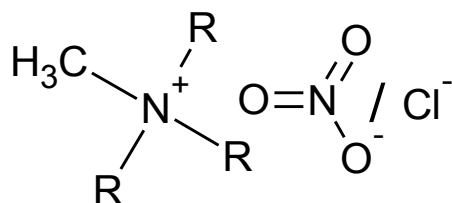
Matriisiaineet eivät kiinnity selektiivisiin ioninvaihtohartsit yhtä herkästi kuin tavanomaisiin ioninvaihtohartseihin. Hartsien selektiivisyys perustuu erityisesti korkealla hapetusasteella olevien aktinoidien kykyyn muodostaa anionisia komplekseja. Esimerkiksi plutoniumin erottaminen yleisesti käytetyllä AG 1X8-hartsilla perustuu anionisen nitraattikompleksin ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_6^{2-}$) selektiiviseen sitoutumiseen vahvasti emäksiseen hartsiin happamassa HNO_3 -liuoksessa. Tätä varten alun perin kloridimuotoinen hartsi muutetaan ensin nitraattimuotoon. Useimmat matriisiaineet eivät kykene muodostamaan anionisia komplekseja näissä oloissa, joten ne kulkevat kolonnin läpi. Ioninvaihtohartsit ovat paljon käytettyjä erotuksissa myös kohtuullisten hankintakulujen vuoksi.^{1; 12; 17}

3.2.3 Uttoon perustuvat kromatografiset menetelmät

Neste-nesteuuttoon perustuvien kromatografisten menetelmien käyttäminen on hyvin yleinen tapa erottaa aktinoideja merivesinäytteistä. Niiden etuja ovat lyhyt näytteenkäsittely aika, korkea erotustehokkuus ja vähäinen happojätteen tuotto. Ekstraktiokromatografian huomattavia heikkouksia sen sijaan ovat korkea hartsien hankinta hinta, sekä näytteen vaativa esikäsittely ennen erotusta matriisiaineiden poistamiseksi.¹⁷

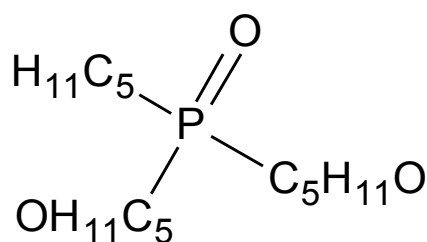
Yleisesti käytettyjä erotushartseja ovat Eichrom Technologies'n valmistamat TEVA ja UTEVA. TEVA-hartsin aktiivisena komponenttina toimii alifaattinen kvarternäärinen amiini, joka reagoi tetravalenttisten aktinoidien kanssa. Hartsin koostuu siis nestemäisestä anioninvaihtajasta, joka on kiinnitetty inerttiin polymeriseen substraattiin. UTEVA-hartsissa inertti tukirakenne on päällystetty dipentyyli-pentyyli-fosfaatilla. Dipentyyli-pentyyli-fosfaatti muodostaa happamissa oloissa nitraattikomplekseja aktinoidien kanssa.^{23; 24} Hartsien aktiiviset komponentit on esitetty kuvassa 2.

TEVA



Trialkyylimetyyliammonium-nitraatti/kloridi

UTEVA



Dipentyyli-pentyyli-fosfaatti

Kuva 2. TEVA ja UTEVA hartsien aktiiviset komponentit²⁵

Koska molemmat hartsit ovat hyvin selektiivisiä, yksittäin ne eivät kykene kaikkien radioaktiivisten aineiden erottamiseen näytteestä. Mikäli näytteestä halutaan määrittää useita radionuklideja yhtäaikaaisesti, voidaan eri erotuskolonneja yhdistellä. Qiao ym. kehittivät tutkimuksessaan yhtäaikaisen erotusmenetelmän teknetiumille,

uraanille, plutoniumille ja neptuniumille. Menetelmässään he erottivat keraosaamalla ensin neptuniumin, plutoniumin ja uraanin näytematriisista, jättäen teknetiumin supernatanttiin. Teknetium erotettiin supernatantista ensin keraosaamalla ja sitten ajamalla liuotettu saostuma TEVA-hartisin läpi. Yhdessä keraostetut aineet (U,Np,Pu) liuotettiin ja keraostettiin uudelleen Fe(III):lla, jolloin neptunium ja plutonium saostuivat, kun taas uraani jäi supernatanttiin. Uraani erotettiin matriisistaan uudella saostuksella ja UTEVA-hartsilla. Neptunium ja plutonium sen sijaan erotettiin AGMP-1M-ioninvaihtohartsilla. Qiao ym. käyttivät siis monta saostusta vaativaa yhdistelmätekniikkaa usean aineen yhtäaikaiseen määrittämiseen.¹⁸

Lopéz-Lora ym. huomasivat uraanin saannon riippuvan Fe(III):n konsentraatiosta näytteessä ja näytteen määrästä ensimmäisessä esikonsentroidinnissa, joka osoittautui näytteenkäsittelyn kriittisimmäksi vaiheeksi. Uraanin saanto laski näyttekoon kasvaessa. Laimentamalla merivesinäytteitä MilliQ-vedellä ja muuntamalla näytteiden NaCl pitoisuuksia todettiin, ettei saannon lasku liittynyt näytteen suolapitoisuuteen. Saannon huomattiin kasvavan Fe(III) konsentraation kasvaessa, jolloin uraanin saanto voitiin optimoida lisäämällä Fe(III):n määrää saostuksessa. Ylimäärän kuitenkin huomattiin haittaavan erotukseen käytettyjen TEVA- ja UTEVA-hartsien toimintaa, joten Lopéz-Lora ym. saivat ideaaliksi Fe(III):n pitoisuudeksi 80 mg/l (10 L merivesinäytteessä). Kyseisellä menetelmällä tässä pitoisuudessa saannoksi uraanille on odotettavissa 60 % ja plutoniumille 80 %.⁶

3.2.4 Samepisteuutto

Samepisteuutto (Cloud Point Extraction) perustuu metalli-ionien erottumiseen surfaktantin, eli pinta-aktiivisen aineen dispergoituneeseen misellifaasiin. Sitä seuraa lämpötilan muutokseen perustuva faasiin erottuminen. Lämpötilaa, jossa surfaktanttiliuos erottuu kahteen eri faasiin, kutsutaan cloud point-lämpötilaksi. Vesifaasissa pinta-aktiivisia aineita on alle kriittisen misellikonsentraation, kun taas surfaktanttirikkaassa faasissa misellit dispergoituvat. Radioaktiivisten aineiden, esimerkiksi teknetiumin ja uraanin sekä plutoniumin²⁶, ionit saadaan siirrettyä näyttematriisista dispergoituneeseen faasiin dispergoimalla valittu orgaaninen uuttoaaine (extractant) vesifaasiin surfaktanttien avulla. Tämä lisää metallin ja ligandin välisiä vuorovaikutuksia, jolloin ulkoista työtä erottamiseksi ei tarvita. Samepisteuutto tehdään suoraan suodatetusta merivesinäytteestä pH säädön jälkeen.⁹

Ioninvaihto ja erotuskromatografiaan nähden samepisteuutto on ympäristöystävällinen vaihtoehto, sillä hartseja ei voida uudelleen käyttää loputtomasti. Surfaktanttien käyttö orgaanisten liuottimien sijasta vähentää syntyvän kontaminoituneen ja myrkyllisen jätteen määrää merkittävästi. Ioninvaihto- ja erotushartsien uudelleen käyttöaste on myös erittäin rajallinen. Perinteisten hartsien heikkouksia ovat myös niiden heikko retentiokapasiteetti sekä kontaminaation mahdollisuus.⁹

3.2.5 IN SITU-menetelmät

IN SITU-menetelmillä radionuklidit voidaan erottaa suoraan merivedestä näytteenotto paikalla. Bokor ym. kehittivät automatisoidun näytteenottoyksikön cesiumin erottamiseksi suurista määristä merivettä. Syynä yksikön kehittämiseksi oli tarve helposti liikuteltavalle ja käytettävälle menetelmälle, jolla voidaan käsitellä suuria määriä merivettä eri puolilla Australiaa. Määritettävän aineen suora erotus merivedestä ja yksikön helppokäyttöisyys säästävät aikaa, kun yksikköä voidaan käyttää lyhyellä perehdytyksellä merellä liikennöivän aluksen kannella.

Bokor ym. suunnittelivat yksikön siten, että yksikköön liitetty pumppu pump-paa merivettä tarkasti kuusilitraa minuutissa. Erotusyksikkö koostui kahdesta suo-

dattimesta ja kahdesta $K_2CuFe(CN)_6$ -ioninvaihtopatruunasta. Suodatinten tarkoituksena oli ensin puhdistaa näyteliuos suspensoituneesta materiaalista ja ioninvaihtopatruunoiden erottaa cesium näyteliuoksesta. Valmistetulla erotusyksiköllä 1000 litraa merivettä käsiteltiin kolmessa tunnissa. Näytteen käsittelyn jälkeen yksikkö lähetettiin laboratorioon, jossa cesiumin määrä määritettiin suoraan patruunoista gammaspektrometrillä. Menetelmällä saavutettu saantoprosentti tuhannen litran näytteelle oli noin 63–94 % ja sadan litran näytteelle noin 95 %.²⁷

3.2.6 Erotusmenetelmien tehokkuus

Erotettaessa määritettävä radioaktiivinen aine merivesimatriisista käytettävän erotusmenetelmän tehokkuutta voidaan seurata lisäämällä näytteeseen tunnettu määrä jotakin radioaktiivista ainetta ennen erotusta. Laskemalla esikonsentroinnin jälkeinen saantoprosentti lisätylle aineelle voidaan arvioida menetelmän toimivuutta sekä tulosten paikkansapitävyyttä. Erotusprosessin tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi keraaostuksen toimivuus, valenssinsäädön onnistuminen ja käytettävän erotusmenetelmän soveltuvuus määritettävälle aineelle.

Taulukkoon 1. on kerätty muutamissa tutkimuksissa saatuja saantoprosentteja eri erotusmenetelmillä. Esimerkkeiksi on valittu samalle alkuaineelle saatuja saantoprosentteja, jotta tuloksista saadaan käsitys menetelmien käyttökelpoisuuksista. Taulukosta nähdään sekä ioninvaihtokromatografisten menetelmien, että uuttoon pohjautuvien TEVA-menetelmien tuottavan tyydyttäviä saantoprosentteja. Menetelmät yhdistämällä saantoprosentti paranee. Samepisteuutto on toiminnut erittäin hyvin näytteille, joiden tilavuus on pieni. Erotuksissa saannoksi on saatu lähes sata prosenttia. Tulevaisuuden menetelmäkehityksessä voitaisiin selvittää olisiko menetelmä skaalattavissa suurempiin näytekokoihin, jotka tarjoaisivat vesistöistä paremmin edustavan näytteen kun radionuklidien jakautuminen merivesissä on jokseenkin vaihteluille altista. Sahan ym. tulokset osoittavat että menetelmä toimii hyvin myös korkean suolapitoisuuden näytematriiseissa⁹.

Taulukko 1. Yhteenveto eri erotusmenetelmien saantoprosenteista

Erotusmenetelmä	Hartsu/uuhtoaine	Erotettava aine	Näyteko	Saanto %	Viite
Ioninvaihtokromatografia	Dowex 1X8	Pu	20 - 60 l	58 - 82	²⁸
	kahdesti AG 1X4	Pu	200 l	92 ± 4,5	²⁹
Uutto	TEVA	Pu	1 - 10 l	70 - 88	⁶
	TEVA	Pu	10 l	74 - 77	³⁰
Yhdistelmä	TEVA+AG1-X8	Pu		87 ± 8	¹
Samepisteuutto	H ₂ DEH[MDP]- ligandi	Pu	50 ml	95 ± 9	²⁶
	TOPO+TODGA*	Th	40 ml	99,5±0,5	⁹
		U	40 ml	98 ± 0,5	⁹

*Trioktyylifosfiinioksidi (TOPO) ja N,N,N',N'-tetraoktyylidiglykoliaamidi (TODGA)

4 ANALYYSIMENETELMÄT

4.1 Eri analyysimenetelmien esittely ja vertailua

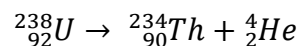
Radioaktiivisen alkuaineen määrittäminen perustuu joko aineen lähettämän säteilyn tai massa-varassuhteen mittaamiseen. Perinteisiä radioaktiivisuuteen perustuvia mittausten menetelmiä ovat **α-spektrometria**, **γ-spektrometria** sekä **nestetuikelaskenta** (engl. liquid scintillation counting (LSC)). Massaspektrometria perustuu ionien erottamiseen niiden massa-varaus suhteen mukaan. Tässä kappaleessa käsitellään analysoinnin kannalta toimivimpia menetelmiä.

4.1.1 Perinteiset radiometriset tekniikat

Epästabiilit radionuklidit hajoavat spontaanisti. Hajoamista kutsutaan radioaktiiviseksi hajoamiseksi, mikä ilmenee sähkömagneettisen säteilyn emittoitumisena. Hajoamisen seurauksena voi syntyä alfa- tai beetapartikkeleita, gamma- tai röntgenfotoneita, jotka voidaan havaita ja laskea. Radionuklidin pysyvyyttä voidaan kuvata puoliintumisajalla.

4.1.1.1 α -spektrometria

α -spektrometriaa on perinteisesti käytetty yhtenä yleisimmistä analyysimenetelmistä radionuklidien määrittämisessä. Raskaat radionuklidit (massaluvultaan yli 150) voivat hajotessaan emittoida **alfapartikkelin**, joka vastaa heliumatomia¹³:



Vapautuvan α -partikkelin energia on tapahtuneelle hajoamiselle tyypillinen ja hajoamistuotteet voidaan yhdistää lähtöaineeseen, joka voidaan tunnistaa. Syntyvät partikkelit voidaan havaita usealla eri detektorityypillä, esimerkiksi ionisaatiokammioilla, verrannollisuusilmaisimilla, muovi- ja nestetuikedetektoreilla sekä puolijohdedetektoreilla. Puolijohdedetektoreita käytetään erityisesti ympäristöstä saataville näytteille, kun kaivataan tarkkaa spektraalista dataa. Hyvän laskutehokkuuden ja energiaresoluution vuoksi sekä pintaeste- että ioni-istutetut pii-puolijohdedetektorit ovat laajalti käytettyjä detektorityyppejä. Näissä tyypeissä havainnointitehokkuuteen vaikuttavat säteilylähteen koko sekä etäisyys detektorilta. Alfahiukkasen varaus (2+) ja suhteellisen hidas nopeus aiheuttaa merkittävää hukkaa jopa hyvin ohuissa absorboijissa, siksi myös näyte on valmistettava mahdollisimman ohueksi. Mitä pidempi etäisyys näytteen ja detektorin välillä on, sitä parempi resoluutio saavutetaan. Tämä johtuu pienemmästä avaruuskulmasta ja siten lyhyemmästä läpikulumatkasta lähteen läpi detektorille.³

Koska joillakin isotoopeilla α -partikkelien energiaero on hyvin pieni, syntyviä piikkejä on vaikeaa tai mahdotonta erottaa. Esimerkiksi ovat ²³⁹Pu (5,1566 MeV) ja ²⁴⁰Pu (5,1682 MeV)⁶. Siten isotooppisuhteiden määrittäminen menetelmällä on ongelmallista. Sama pätee myös eri alkuaineiden isotoopeille, esimerkiksi ²⁴¹Am:n (5,49 MeV) ja ²³⁸Pu:n (5,50 MeV) piikit asetuvat hyvin lähelle toisiaan.

Siksi on erityisen tärkeää että määritettävä aine erotetaan matriisista ja häiritsevisistä aineista.

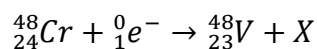
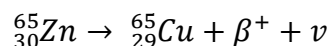
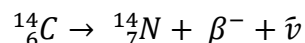
Merivesinäytteiden radionuklidikonsentraatio on hyvin alhainen, joten menetelmässä vaaditaan pitkä laskenta-aika ja suuri näyteko, jopa 200 L¹⁷. Tekniikka on aikaa vievä ja mittaus voi kestää 1-10 päivää alle 10 mBq:n radionuklidiaktiivisuuden näytteissä. Pitkällä mittausajalla saavutetaan mahdollisimman pieni mittausepävarmuus. Pitkä analyysi-aika onkin α -spektrometriaan perustuvien menetelmien suurimpia heikkouksia ja sen vuoksi menetelmää ei voida käyttää sellaisissa (häätä)tapauksissa, joissa tietoa pitoisuuksista tarvitaan lyhyessä ajassa. Menetelmän etuna on sen edullisuus.³

Song L. ym. kehittivät nopean tavan määrittää ²²⁴Ra- ja ²²⁶Ra-nuklideita merivesinäytteistä α -spektrometrialla. He käyttivät yhden litran näytteitä ja 48 tunnin laskenta-aikaa. Menetelmällä määritetyt alhaisimmat aktiivisuuskonsentraatiot olivat 0,5 mBq/l (²²⁶Ra) ja 0,4 mBq/l (²²⁴Ra). Kokonaisuudessaan määrittäminen vei aikaa 2-3 työpäivää.⁸

4.1.1.2 Nestetuikelaskenta

Nestetuikelaskentaa käytetään beeta-hajoavien radionuklidien määrittämiseen.

Beetahajoamista on kolmea tyyppiä:



Ensimmäisessä tyypissä hajoava ydin vapauttaa **elektronin** (β^-) ja **antineutriinon** ($\bar{\nu}$), toisessa tyypissä hajoamisessa vapautuu **positroni** (β^+) ja **neutriino** (ν), sekä kolmannessa tyypissä ydin kaappaa **neutronin** (e^-) ja vapauttaa **röntgensäteilyä** (X). Beetahajoavia radionuklideita mitataan kaasuionisaatiotektoreilla tai nestetuikeilmaisimilla. Nestetuikeilmaisimilla voidaan mitata sekä korkea- että matala-energisiiä beetahajoavia nuklideita, kun taas kaasuionisaatiotektoreita käyttäen voidaan mitata vain korkeaenergisiiä partikkeleita. Tämä johtuu siitä, että kaasuionisaatiotektori absorboi matalan energian partikkeleita. Koska saman lähteen beetapartikkelit jakaantuvat suurelle energiavälille, beetaspektrometria soveltuu

huonosti yksittäisten säteilylähteiden tunnistamiseen. Sen vuoksi halutut laskettavat ytimet täytyy erottaa näytematriisin muista mahdollisista beetahajoavista aineista näytematriisissa. Myös isotooppien erottaminen toisistaan on vaikeaa. Huonon energiaresoluution vuoksi nestetuikelaskenta ei pysty kilpailemaan alfaspektrometrian kanssa.^{3; 13}

Nestetuikelaskentaan perustuvien menetelmien etuina ovat helppo sisäinen ja ulkoinen standardointi, suhteellisen vähäinen näytteenkäsittelyn tarve, sekä mahdollisuus mitata matalaenergiisiä beetalähteitä menetelmässä tapahtuvan vähäisen itseabsorption vuoksi. Menetelmän havainnointiraja on alfaspektrometri-
aan nähden korkea, 10–30 mBq.³

Tayeb M. ym. kehittivät nestetuikelaskentaan perustuvan menetelmän, jossa strontiumin määrä määritettiin merivesinäytteistä. Menetelmän toimivuuden tarkasteluun he käyttivät alhaisen taustan nestetuikeilmaisinta, jolla he mittasivat 0,1 l näytteitä 15 minuutin ajan. Matalimmaksi havainnoitavaksi pitoisuudeksi he saivat ⁹⁰Sr:lle 1,7–3,5 Bq/l ja ⁸⁹Sr:lle 0,5–2,4 Bq/l. Näytteenkäsittelyaika kyseisellä menetelmällä, jossa strontiumisotoopit erotettiin merivesimatriisista keraaostamalla ja syntyneestä saostumasta kromatografisesti, oli kymmenelle näytteelle noin neljä tuntia. Kokonaisuudessaan menetelmä oli siis hyvin nopea.³¹

4.1.1.3 Gammaspektrometria

Alfa- ja beetahajoavat radionuklidit hajoavat edelleen kunnes saavuttavat stabiili tilan. Hajotessaan ytimet vapauttavat **gammasäteilyä** niille tyypillisellä energialla, jotka ovat havaittavissa ja erotettavissa gammaspektrometrillä. Näytettä ei yleensä tarvitse esikäsittää ennen gammalaskentaa gammasäteilyn hyvän läpäisykyvyn vuoksi. Tästä johtuen menetelmä on nopea ja näytteen kontaminaatoriski on pieni. Esimerkiksi Pike S. ym. kehittivät menetelmän cesiumin erottamiseen merivedestä Japanin Fukushima Dai-Ichin ydinvoimalaonnettomuuden jälkeen. Menetelmässä cesium erotettiin merivedestä orgaanisen polymeerin avulla, ja ¹³⁴Cs- ja ¹³⁷Cs-pitoisuus voitiin määrittää suoraan polymeerihartsista gammaspektrometrillä ilman erillistä näytteenkäsittelyä. Siten menetelmä oli pienitöinen sekä analyysiaika lyhyt.^{3; 32}

Gammaspektrometrin laskentatehokkuus on kuitenkin alhainen (alle 10 %) ja taustan aiheuttama häiriö suuri. Laskentatehokkuus riippuu gammasäteilyn energiasta, näytteen ja detektorin välimatkasta, sekä Ge- tai Si-kiteiden koosta puolijohdedetektorissa. Taustan aiheuttama häiriön määrä riippuu näytteen kokonaisradioaktiivisuudesta. Detektoreina gammaspektrometrissä voidaan käyttää (NaI-) tuikeilmäistä, kaasutäytteistä ilmaisinta tai puolijohdeilmäistä. Gammaspektrometrian detektoreina käytetyt puolijohdeilmäisimet ovat kehittyneet paljon ja suuren tilavuuden germaniumkiteet ovat lisänneet mittaustehokkuutta merkittävästi (100–150 %). Huonon laskentatehokkuuden vuoksi menetelmä vaatii suuren näytekoon, 20–100 litraa⁸. Havainnointiraja on alfaspektrometriaan nähden korkea, yli 50 mBq. Havainnointiraja riippuu laskenta ajasta, näytteen koosta, detektorin tehokkuudesta ja näytteessä olevista muista radionuklideista. Esimerkiksi tuhannen litran näytteelle 24 tunnin laskenta-ajalla havainnointiraja ¹³⁷Cs:lle on 0,2 mBq/l korkean resoluution gammaspektrometrillä²⁷.

Menetelmänä gammaspektrometria on halpa laitteiston edullisen hankintahinnan vuoksi. Siksi laboratorioita voidaan tarvittaessa saada pienillä investoinneilla mukaan merien radionuklidipitoisuuksien mittauksiin mahdollisten ydinonnettomuuksien sattuessa.³²

4.1.2 Massaspektrometriset tekniikat

Atomimassaspektrometrisillä menetelmillä voidaan määrittää melkein kaikki jaksollisen järjestelmän alkuaineet. Massaspektrometrillä alkuaineet erotetaan toisistaan massa-varaussuhteen perusteella. Viime vuosina massaspektrometriset menetelmät ovat muodostuneet tärkeimmiksi radionuklidien määritystekniikoiksi. Menetelmät vaativat huomattavasti edellä mainittuja tekniikoita pienemmän näytetilavuuden, eikä määrittäminen ole yhtä paljon aikaa vievä. Menetelmien havainnointirajat ovat hyvin alhaisia, mittauksesta saadut spektrit ovat helposti tulkittavia ja myös isotooppisuhteita pystytään määrittämään. Massaspektrometrisissä menetelmissä toistuvat yleisesti samat vaiheet. Näyte atomisoidaan, ionisoidaan, ionit erotetaan massa-varaussuhteen mukaisesti ja lasketaan. Tyypillisiä massa-analysaattoreita ovat kvadrupoli-, lentoaika- ja kaksoisfokusoivat massaspektrometrit. Nestemäisille näytteille käytettyjä atomimassaspektrometrisiä tekniikoita ovat **induktiivisesti**

kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS), kiihdytinmassaspektrometria (AMS) ja terminen ionisaatio massaspektrometria (TIMS).^{3; 13}

Massaspektrometrisillättekniikoilla pystytään määrittämään hyvin alhaisia radionuklidipitoisuuksia. Tulosten oikeellisuuden varmistamiseksi näytteenkäsittely, standardien valmistus ja itse analyysit suoritetaan yleisesti puhdistiloissa. Esimerkiksi Valessiva ym. suorittivat kaiken näytteenkäsittelyn puhdistiloissa kaapeissa, joissa oli laminaarinen ilmanvirtaus (Class 100).¹

4.1.2.1 Induktiivisesti kytketty plasma-massaspektrometria (ICP-MS)

Induktiivisesti kytkettyplasmamassaspektrometria on yksi käytetyimmistä massaspektrometrisista tekniikoista radionuklidien määrittämisessä. ICP-MS-tekniikkaan perustuvat menetelmät ovat hyvin selektiivisiä ja saavutettavat havainnointirajat ovat alhaisia. ICP-MS-tekniikassa näyteliuos sumutetaan sumuttimella sumutuskammioon, josta se kulkeutuu argonplasmaan. Plasmassa näyte ionisoituu yli 90 prosenttisesti noin 6000–8000 K:n lämpötilassa. Positiiviset alkuaineionit johdetaan normaali-ilmanpaineesta tyhjiössä olevaan massaspektrometriosaan, jossa ne erotetaan toisistaan massa suodattimilla ja mitataan detektorilla.¹³

ICP-MS-menetelmän herkkyys vaihtelee riippuen käytetystä laitteistosta ja matriisista aiheutuvista häiriöistä. Kaksoisfokusoivat sektorikenttä-ICP-MS-laitteet ovat kvadrupolilaitteita herkempiä alhaisen resoluution mittauksissa. Myös tarkkuus isotooppien määrittämisessä on parempi. Kaksoisfokusoivissa analysaattoreissa on yhdistetty elektrostaattinen ja magneettisektorianalysaattori.³

ICP-MS tekniikassa esiintyy sekä spektroskooppisia että ei-spektroskooppisia häiriöitä. Spektroskooppisia häiriöitä aiheuttavat **isobaariset häiriöt**, sekä **molekyyli-ionihäiriöt ja kahdesti varautuneiden ionien aiheuttamat häiriöt**, jotka esiintyvät tutkittavan aineen kanssa samalla massalla. Suurimpia ongelmia määrittämisessä aiheuttavat isobaariset ionit. Radionuklideilla on useita isotooppeja, jotka esiintyvät samalla massalla muiden aineiden kanssa. Esimerkiksi ^{129}Xe häiritsee ^{129}I -määrittystä sekä ^{238}U ^{238}Pu -määrittystä aiheuttamalla päällekkäisyyttä spektrissä. Myös molekyyli-ionit voivat aiheuttaa vakavia spektraalisia häiriöitä. Molekyyli-ioneja syntyy kun partikkelit reagoivat keskenään plasmasta, ilmasta ja näytematriisista peräisin olevien aineiden kanssa. Esimerkiksi $^{238}\text{U}^1\text{H}$

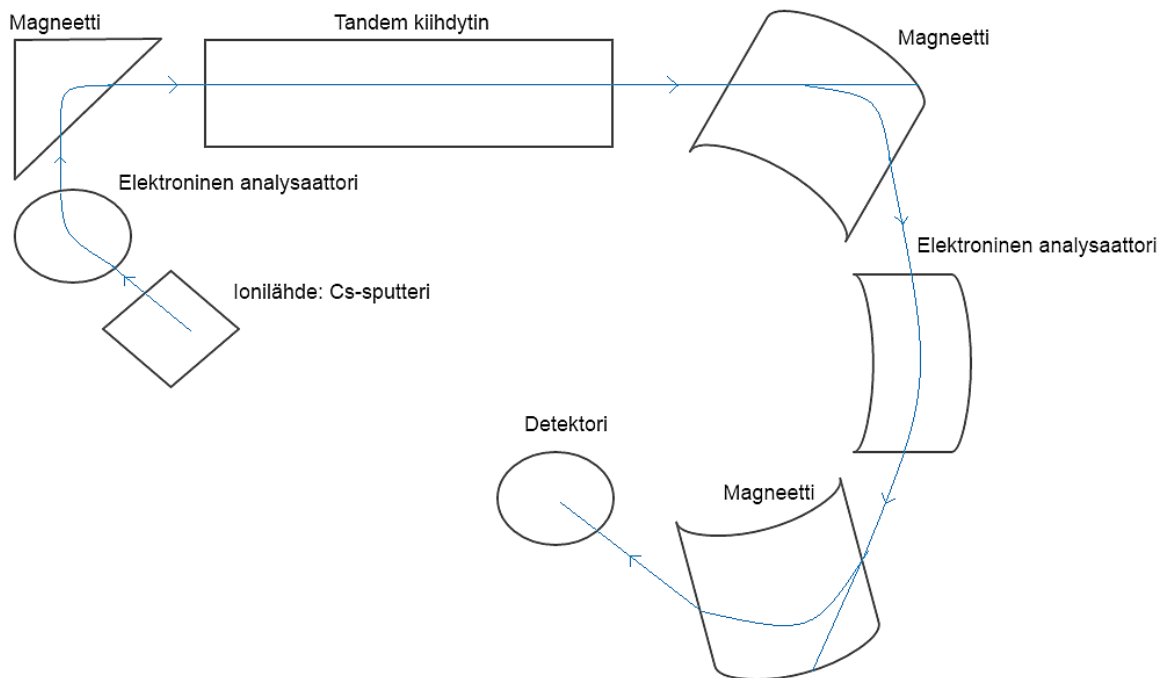
aiheuttaa spektraalisen häiriön ^{239}Pu :n määrittämisessä, kuten myös ^{204}Pb ^{35}Cl . Matriisista aiheutuvia häiriöitä esiintyy erityisesti merivesinäytteissä, joissa suolapitoisuus on suuri. Myös orgaanisen aineksen pitoisuus voi olla korkea. Erilaisista häiriöistä johtuen ICP-MS tekniikkaa käytettäessä näytteen esikäsittely on erityisen tärkeää. Määritettävä aine täytyy erottaa näytematriisistaan ja määrittästä häiritsevät aineet on poistettava ennen mittausta. Esimerkiksi määrittäessä ^{239}Pu -pitoisuutta on ^{238}U erotettava ja kloridi- ja oksidiperäisten molekyyli-ionien aiheuttamat häiriöt on poistettava näytteestä. Jotkin näistä ongelmista voidaan ratkaista käyttämällä kaksoisfokusoivaa sektorikenttä-massa-analysointia (ICP-SFMS). ICP-SFMS tekniikassa ilmenee isobaarisia häiriöitä mutta jotkin molekyyli-ionit voidaan erottaa tutkittavasta alkuaineesta.^{3; 12}

4.1.2.2 Kiihdytinmassaspektrometria (AMS)

Esimerkiksi ^{236}U uraanin määrittästä ICP-MS tekniikalla häiritsevät ^{235}U ja ^{238}U samankaltaisen liikeratansa vuoksi. Myös molekyyli-ionien muodostuminen häiritsevää määrittästä merkittävästi, esimerkiksi $^{235}\text{U}^1\text{H}$ häiritsee ^{236}U :n määrittästä. Kiihdytinmassaspektrometriassa kyseistä ongelmaa ei ole, sillä molekyylit poistetaan **strippausprosessissa**, joka tapahtuu kiihdyttimen päässä. Siten menetelmässä esiintyy huomattavasti vähemmän häiriöitä kuin ICP-MS-menetelmässä. Kiihdytinmassaspektrometriaa käytetään erityisesti radioaktiivisille alkuaineille, joilla on pitkät puoliintumisaikat, kuten ^3H :llä, ^{10}Be :llä, ^{14}C :llä, ^{26}Al :lla, ^{32}Si :lla, ^{36}Cl :lla, ^{41}Ca :lla, ^{53}Mn :lla, ^{59}Ni :llä, ^{129}I :lla, ^{182}Hf :lla, ^{210}Pb :llä sekä aktinoideilla.^{3; 6; 33}

Kiihdytinmassaspektrometri koostuu viidestä osasta. Kuvassa 3. on esitetty kaaviokuva perinteisestä AMS-laitteistosta. Ensimmäinen osa on negatiivisten ionien lähde, joka tuottaa näyteaineesta anioneita Cs^+ -**sputteroinnilla**. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -kerasaostuksen jälkeen kiinteäksi kuivattu ja hehkutettu näyte kiinnitetään katodille ja sputterointiprosessissa sen pintaa pommitetaan Cs^+ -ioneilla. Osittain vielä tuntemattomassa ilmiössä osa Cs^+ -ioneista jää näyteaineen pinnalle Cs -atomeina ja laskee pinnan vaatimaa elektronien irrotustyötä. Elektronit tunneloituvat edestakaisin näyteaineen ja syntyneen kerroksen välillä, saaden lopulta aikaan näyteaineen ionisoitumisen. Jo tässä vaiheessa voidaan päästä eroon määrittästä häiritsevistä aineista, sillä kaikki aineet eivät kykene muodostamaan anioneita.

Seuraavaksi anionit kulkevat massa-analysaattorin lävitse, joka valitsee näyteaineesta mitattavat ionit. Sen jälkeen anionit syötetään joko peräjälkeen tai yhtäaikaaisesti tandem-kiihdytimeen, jossa on voimakas sähkökenttä, jossa molekyyli-ionien strippaus tapahtuu. Strippausprosessissa anionit törmäävät joko ohueen hiilikalvoon tai matalasti paineistettuun argon- tai heliumkaasuun. Syntynyt tandem-jännite stabiloidaan Faradayn kupeissa, jotka sijoitetaan usein kiihdyttimen perään. Positiivisiksi ioneiksi prosessissa konvertoituneet ionit kulkevat seuraavaksi magneettiseen ja sähköstaattiseen analysaattoriin, jotka edelleen erottavat häiritseviä aineita tutkituista aineista. Lopulta ionisaatiodektektori laskee ja identifioi ionit. ^{6: 33}



Kuva 3. Kaaviokuva AMS-laitteistosta ^{10: 33}

AMS-menetelmissä käytettäviä detektoreja ovat muun muassa puolijohdedetektorit, jotka mittaavat hiukkasen energiamäärää, ionisaatiokammiot, jotka mittaavat sekä ionien kokonaisenergiaa että energiahäviötä niiden osuessa detektorille, lentoaika-analysaattorit, joita käytetään erityisesti painaville ioneille, kaasutäytteiset magneetti- ja röntgen detektorit. Näillä detektorityypeillä päästään merkittävän alhaisiin isotooppisuhteisiin, jopa alle 10^{-10} . Sen vuoksi AMS on jopa ainoa menetelmä, jolla monia radioaktiivisia aineita voidaan alhaisten pitoisuuksien vuoksi edes havaita.

Menetelmän huonona puolena on, että laitteistoja on maailmanlaajuisesti vain noin 100 kappaletta. Tämä johtuu laitteistojen korkeista hankintakustannuksista. Laitteiston muuntaminen analysoitavaa ainetta varten on hyvin aikaa vievää kun sputterointiolosuhteita, beam line-asetuksia ja detektorikonfiguraatiota joudutaan muuttamaan. Lisäksi laitteiston käyttö vaatii korkeaa asiantuntijuutta.³

4.1.2.3 Terminen ionisaatio massaspektrometria (TIMS)

Terminen ionisaatio massaspektrometria on ICP-MS-tekniikkaa tarkempi määrittämenetelmä. Pieni tilavuus näytettä, vain 1 µl, asetetaan puhdistetulle filamentille ja haihdutetaan kiinteäksi. Filamenttina käytetään yleensä erittäin puhdasta reniumia, tantaalia, volframia tai platinaa. Materiaalilta vaaditaan korkea sulamispiste ja korkea työfunktio eli kyky vastustaa elektronin irtoamista. Filamentti lämmitetään korkeaan lämpötilaan, jolloin näyte ionisoituu spontaanisti. Syntyneet ionit kiihdytetään yhdensuuntaisesti ja ohjataan massa-analysaattoriin. Koska syntyvät ionit ovat matalaenergisiä, ainoa soveltuva analysaattorityyppi on magneettinen analysaattori. Erimassaiset ja varauksiset ionit kulkevat analysaattorin läpi eri liikeradoilla. Ionit, jotka koostuvat määritettävän aineen eri isotoopeista kulkevat ulosmenoraon läpi. Ne kerätään ja detektoidaan Faradayn kuppi systeemeillä.¹¹

Kiinteän näytteen käyttö vähentää uraanihydridien syntyä, jotka haittaavat esimerkiksi plutoniumin määrittystä ICP-MS menetelmässä. Muita menetelmän etuja on, että termisessä ionisaatiossa ei ole radioaktiivisten kaasujen muodostumisriskiä ja etteivät edelliset näytteet aiheuta muisti-ilmiöitä. Määritettävän aineen täytyy kuitenkin olla kemiallisesti hyvin puhdasta etteivät epäpuhtaudet tukahduta määritettävän aineen signaalia. Siksi määritettävä aine on erotettava huolellisesti näytematriisista ja näytteenkäsittely voi olla muihin massaspektrometriinmenetelmiin verrattuna työläämpää. Esimerkiksi näytteen ionisaation parantamiseksi Paul ym. erottivat plutoniumin matriisista kahteen kertaan.^{11; 34}

4.1.3 Tutkimustuloksia

Taulukossa 2. on esitetty plutoniumin havainnointirajoja eri analyysimenetelmillä luonnonnäytteissä. Tuloksista nähdään että α -spektrometrialla ja nestetuikelaskennalla ^{239}Pu ja ^{240}Pu -isotooppeja ei olla pystytty erottamaan lähes saman suuristen alfaenergioiden vuoksi. α -spektrometrialla on saavutettu alhainen toteamisraja (0,01-0,1 mBq) päivien tai viikkojen laskenta-ajalla. Nestetuikelaskennalla yhtä alhaisiin pitoisuuksiin ei olla päästy. MS-menetelmien määritysajat ovat huomattavasti alhaisempia. AMS- ja TIMS-menetelmien toteamisrajat ovat hyvin alhaisia, mutta menetelmien näytteenkäsittely on haastavaa ja käyttökustannukset ovat suuria, eivätkä menetelmät siksi ole vielä laajalti käytettyjä.

Taulukko 2. Plutoniumin määrittämisen toteamisrajat eri analyysimenetelmillä ¹²

Plutoniumin isotooppi	Analyysimenetelmä	Havainnointiraja [mBq]	Mittausaika
^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$	α -spektrometria	0,01-0,1	Päiviä-viikkoja
^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$	LSC	5-50	Tunteja
^{239}Pu , ^{240}Pu	ICP-MS	0,01-0,1	Tunteja/minutteja
^{239}Pu , ^{240}Pu	AMS	10^{-4} - 10^{-3}	Tunteja/minutteja
^{239}Pu , ^{240}Pu	TIMS	10^{-4} - 10^{-3}	Tunteja/minutteja

AMS-tekniikalla voidaan määrittää plutoniumille parhaimmillaan alle 10^5 atomia litrassa konsentraatiota kymmenen litran merivesinäytteistä, kun käytetään sopivanlaisia näytteenkäsittely menetelmää. Tässä tapauksessa plutonium esikonsentroidiin $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -kerasaostuksella, jonka jälkeen se erotettiin TEVA-hartsilla. Samalla menetelmällä $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ suhteeksi määritettiin $9 \cdot 10^{-11}$ neljän litran merivesinäytteestä.⁶

5 YHTEENVETO

α -spektrometria on ollut yksi vallitsevia radiometrisia tapoja määrittää radioaktiivisten alkuaineiden pitoisuuksia merivesistä. Menetelmä on kuitenkin muiden radiometristen menetelmien tavoin aikaa vievä määritysmenetelmä pitkien laskenta-aikojen vuoksi. Menetelmällä ei myöskään voida määrittää kaikkia isotooppisuhteita samansuuruisten alfaenergioiden vuoksi. Menetelmä vaatii myös suuren näytteen. Massaspektrometriset menetelmät tarjoavat tehokkaan ja herkän tavan määrittää radioaktiivisia aineita. Merivesi aiheuttaa kuitenkin matriisihäiriötä määrittäykseen, minkä vuoksi vaaditaan huolellista näytteen esikäsittelyä. ICP-MS on määrittäyt tekniikoista kaikkein helpoiten saavutettava laitteistojen yleisyyden johdosta. Menetelmissä esiintyy kuitenkin isobaarisia molekyyli-ioneita, joita AMS menetelmässä ei esiinny. AMS menetelmällä voidaan määrittää myös erittäin alhaisia pitoisuuksia. Menetelmä on merivesinäytteille vielä kehitysasteella, ja sillä voisi olla hyvät tulevaisuuden näkymät. Radiometristen menetelmien etuja ovat laitteistojen halvat hinnat sekä helppo käytettävyys. Menetelmillä on vielä jalansijaa esimerkiksi suurten ydinonnettomuuksien sattuessa, kun halutaan nopeaa summittaista tietoa onnettomuuksien laajuudesta.

Näytteenkäsittelyssä tämänhetkisesti parhaita esikonsentroitimenetelmiä ovat kersaostus yhdistettynä ioninvaihtokromatografiaan, sekä uuttoon pohjautuviin hartseihin. Samepisteuutolla saavutetut hyvät saantoprosentit osoittavat menetelmän olevan potentiaalinen tulevaisuuden menetelmä. Samepisteuutto on verraten vaivaton menetelmä, sekä ympäristöystävällistä kun myrkyllisen jätteen syntyminen on vähäistä. Tulevissa tutkimuksissa voitaisiin tutkia samepisteuuton reagenssien uudelleen käyttöä sekä menetelmän skaalaamista suuremmille tilavuuksille.

6 VIITTEET

1. Vassileva, E.; Han, E.; Levy, I. Determination of low-level plutonium in seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry: method validation. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 7898-7910.
2. Guegueniat, P.; Germain, P.; Métivier, H.; Institut de protection et, de s; Britain, G. *Radionuclides in the Oceans : Inputs and Inventories*; EDP Sciences: Les Ulis France], 1996; .
3. Hou, X.; Roos, P. Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *608*, 105-139.
4. Marion, G. M.; Millero, F. J.; Camões, M. F.; Spitzer, P.; Feistel, R.; Chen, C. -. A. PH of seawater. *Mar. Chem.* **2011**, *126*, 89-96.
5. Choppin, G. R. Actinide speciation in aquatic systems. *Mar. Chem.* **2006**, *99*, 83-92.
6. López-Lora, M.; Chamizo, E.; Villa-Alfageme, M.; Hurtado-Bermúdez, S.; Casacuberta, N.; García-León, M. Isolation of ²³⁶U and ^{239,240}Pu from seawater samples and its determination by Accelerator Mass Spectrometry. *Talanta* **2018**, *178*, 202-210.
7. Zhang, R.; Zhang, J.; Ren, J.; Li, J.; Li, F.; Wang, Z.; Zhu, X. X-Vane: A sampling assembly combining a Niskin-X bottle and titanium frame vane for trace metal analysis of sea water. *Mar. Chem.* **2015**, *177*, 653-661.
8. Song, L.; Yang, Y.; Luo, M.; Ma, Y.; Dai, X. Rapid determination of radium-²²⁴/²²⁶ in seawater sample by alpha spectrometry. *J. Environ. Radioact.* **2017**, *171*, 169-175.
9. Saha, A.; Deb, S. B.; Sarkar, A.; Saxena, M. K.; Tomar, B. S. Simultaneous preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples using cloud point extraction. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 20109-20119.
10. Chamizo, E.; Enamorado, S. M.; García-León, M.; Suter, M.; Wacker, L. Plutonium measurements on the 1 MV AMS system at the Centro Nacional de Aceleradores (CNA). *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B* **2008**, *266*, 4948-4954.
11. Aggarwal, S. K. Thermal ionisation mass spectrometry (TIMS) in nuclear science and technology -a review. *Anal. Methods* **2016**, 942.

12. Qiao, J.; Hou, X.; Mirzaei, M.; Roos, P. Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *652*, 66-84.
13. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principles of instrumental analysis*; Thomson Brooks/Cole: Belmont, CA, 2007; , pp 1039 sivua.
14. Romaric, M.; Ivacic, A. G.; Grahek, Z. Determination of uranium and thorium in complex samples using chromatographic separation, ICP-MS and spectrophotometric detection. *Talanta* **2009**, *80*, 352-362.
15. Al-Ghamdi, H.; Al-Muqrin, A.; El-Sharkawy, A. Assessment of natural radioactivity and ¹³⁷Cs in some coastal areas of the Saudi Arabian gulf. *Mar. Pollut. Bull.* **2016**, *104*, 29-33.
16. Villa-Alfageme, M.; Mas, J. L.; Hurtado-Bermudez, S.; Masquero, P. Rapid determination of ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in water and application to marine samples. *Talanta* **2016**, *160*, 28-35.
17. Cao, L.; Bu, W.; Zheng, J.; Pan, S.; Wang, Z.; Uchida, S. Plutonium determination in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry: A review. *Talanta* **2016**, *151*, 30-41.
18. Qiao, J.; Shi, K.; Hou, X.; Nielsen, S.; Roos, P. Rapid multisample analysis for simultaneous determination of anthropogenic radionuclides in marine environment. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 3935-3942.
19. Muramatsu, Y.; Uchida, S.; Tagami, K.; Yoshida, S.; Fujikawa, T. Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using ion-exchange and extraction chromatography. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1999**, 859-865.
20. Hain, K.; Faestermann, T.; Famulok, N.; Fimiani, L.; Gomez-Guzman, J. M.; Korschinek, G.; Kortmann, F.; Lierse V. Gostomski, C.; Ludwig, P.; Shinonaga, T. Analytical method for the determination of Np and Pu in sea water by AMS with respect to the Fukushima accident. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B* **2015**, *361*, 505-509.
21. Saarinen, H.; Lajunen, L. H. J. *Analyttisen kemian perusteet*; Oulun Yliopistopaino: Oulu, 2004; , pp 118-121.
22. Kolacinska, K.; Samczynski, Z.; Dudek, J. B.; Trojanowicz, M. A comparison study on the use of Dowex 1 and TEVA-resin in determination of ⁹⁹Tc in environmental and nuclear coolant samples in a SIA system with ICP-MS detection. *Talanta* **2018**, 527-536.
23. Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Maxwell III, S. L.; Nelson, M. R. Separation and preconcentration of actinides by extraction chromatography using a supported liquid anion exchanger: application to the charac-

- terization of high-level nuclear waste solutions. *Anal. Chim. Acta* **1995**, *310*, 63-78.
24. Marinov, G.; Marinova, A.; Milanova, M.; Happel, S.; Lepedev, N. A.; Drokhlyansky, A.; Mirzayer, N.; Karaivanov, D. V.; Filosof, D. V. Sorption of Rare-Earth Elements and Ac on UTEVA Resin in different acid solutions. *Solvent extraction and ionexchange* **2017**, 280-291.
 25. Eichrom Technologies, L. Product description TEVA Resin/UTEVA Resin. <https://www.eichrom.com/eichrom/products/teva-resin/> (accessed 19.02., 2019).
 26. Labrecque, C.; Whitty-Loveill, L.; Larivière, D. Cloud point extraction of plutonium in environmental matrixes coupled to ICPMS and a spectrometry in highly acidic conditions. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 10549-10555.
 27. Bokor, I.; Sdraulig, S.; Jenkinson, P.; Madamperuma, J.; Martin, P. Development and validation of an automated unit for the extraction of radiocaesium from seawater. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *151*, 530-536.
 28. Bu, Z.; Zheng, J.; Guo, Q.; Aono, T.; Tagami, K.; Uchida, S.; Yamada, M. Ultra-trace plutonium determination in small volume seawater by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry with application to Fukushima seawater samples. *Journal of Chromatography A* **2014**, 171-178.
 29. Chen, Q.; Daahlgard, H.; Nielsen, S. P.; Aarkrog, A. 242-Pu as tracer for simultaneous determination of 237-Np and 239,240-Pu in environmental samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2002**, *3*, 451-458.
 30. Qiao, J.; Hou, X.; Steier, P.; Golser, R. Sequential injection method for rapid and simultaneous determination of 236-U, 237-Np and Pu isotopes in seawater. *Analytical Chemistry* **2013**, *22*, 11026-11033.
 31. Tayeb, M.; Dai, X.; Sdraulig, S. Rapid and simultaneous determination of Strontium-89 and Strontium-90 in seawater. *J. Environ. Radioact.* **2016**, *153*, 214-221.
 32. Pike, S. M.; Buessler, K. O.; Breier, C. F.; Dulaiova, H.; Stastna, K.; Sebesta, F. Extraction of cesium in seawater off Japan using AMP-PAN resin and quantification via gamma spectroscopy and inductively coupled mass spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2013**, *296*, 369-374.
 33. Litherland, A. E.; Zhao, X. -.; Kieser, W. E. Mass spectrometry with accelerators. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, *30*, 1037-1072.
 34. Paul, M.; Bridgestock, L.; Rehkemper, M.; van DeFliertdt, T.; Weiss, D. High-precision measurements of seawater Pb isotope compositions by double spike thermal ionization mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2015**, *863*, 59-69.