

RADIOANALYTICKÉ METODY

IV. Aktivační analýza

1. část

J. John

(s využitím podkladů doc. RNDr. Adolfa Zemana, CSc.)

http://www.jaderna-chemie.cz/data/documents/vyuka/john/RAM_IV_AA_1.pdf

Elektronická verze připravena s podporou



Třídění

Indikátorové metody

1. Indikátorová analýza
 - 1a. Analýza přirozeně rad. látek
2. Izotopová zředovací analýza
3. Radioreagenční metody
 - 3a. Radiometrické titrace

Interakční metody

Aktivační

4. **Aktivační analýza**

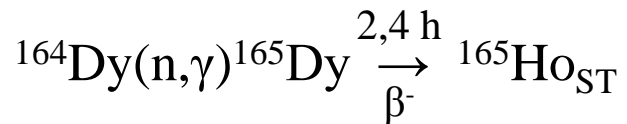
Neaktivační

5. Metody založené na absorpci a rozptylu jad. záření
6. Emisní metody

Aktivační analýza

Obsah prvku se zjišťuje měřením aktivity produktu aktivace nebo měřením fluence vylétajících částic.

HEVESY, LEVI 1936



$$\Theta = 28,18 \% \quad \sigma_{\text{ACT}} = 2100 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

300 mCi Rn-Be (11 GBq)

0,1 % Dy v Y

9,2 h ^{152}Eu ($\sigma_{\text{ACT}} = 1400 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$) v Gd

Aktivační analýza (2)

Princip:

Při aktivaci jednoho nuklidu je časový přírůstek počtu radioaktivních atomů a výsledná aktivita:

$$\frac{dN^*}{dt} = \varphi\sigma N - \lambda N^*$$

$$N^* = \frac{\varphi\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{OZAŘ}})$$

POČET ROZPADŮ
ZA ČAS $t_{mě}$

$$n = \frac{\varphi\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{OZAŘ}}) (1 - e^{-\lambda t_{mě}})$$

PRO $t \ll T$

$$n = \frac{\varphi\sigma N}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_{OZAŘ}}) \lambda t_{mě}$$

$$\frac{n}{t_{mě}} = \varphi\sigma N (1 - e^{-\lambda t_{OZAŘ}}) = A$$

$$A = \varphi\sigma N \Theta (1 - e^{-\lambda t_{OZAŘ}}) e^{-\lambda t_{VYMÍRÁNÍ}}$$

Aktivační analýza (3)

Vzorec $A = \varphi\sigma N\Theta(1 - e^{-\lambda t_{\text{OZAŘ}}})e^{-\lambda t_{\text{VYMÍRÁNÍ}}}$ platí pokud:

- a) fluence aktivujících částic je během ozařování konstantní,
- b) počet vzniklých radioaktivních atomů N^* je zanedbatelný, vzhledem k pův. množství terčových atomů N , které se tak prakticky nemění,
- c) vzniklý radioizotop nepodléhá další aktivaci,
- d) při průchodu aktivujících částic vzorkem nedochází ke snížení fluence.

Aktivační analýza (4)

Absolutní vs. relativní AA

$$A = \frac{\varphi \sigma m N_A \Theta}{M_r} (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}$$

$$m = \frac{M_r A}{\varphi \sigma \Theta N_A (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}}$$

$$t_1 = t_{\text{OZAŘ}} \quad \text{ABSOL. M.}$$

$$t_2 = t_{\text{CHLAZ}}$$

$$\frac{m_{\text{VZ}}}{m_{\text{STD}}} = \frac{A_{\text{VZ}}}{A_{\text{STD}}} \quad \text{RELAT. M.}$$

Aktivační analýza (5)

Multielementní analýza: 1 monitor (třeba předem znát poměry změřené za stejných podmínek (ozařování i měření))

STD – standard

M – MONITOR

x – stanovovaný prvek

I – 1. ozařování

II – jiné ozařování

$$\frac{A_I^{MON}}{A_I^{STD}} = \frac{A_{II}^{MON}}{A_{II}^{STD}}$$

$$A_{II}^{STD} = \frac{A_{II}^{MON}}{A_I^{MON}} A_I^{STD}$$

$$\frac{m_x}{m_{STD}} = \frac{A_x}{A_{II}^{STD}} \quad m_x = \frac{A_x}{A_{II}^{STD}} m_{STD}$$

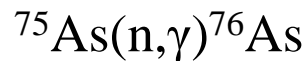
$$m_x = \frac{A_x}{A_{II}^{MON}} \frac{A_I^{MON}}{A_I^{STD}} m_{STD}$$

Aktivační analýza (6)

Citlivost: Jedna z největších předností AA – nízké meze stanovitelnosti.

Příklad:

Stanovení arsenu tepelnými neutrony z reaktoru



$$\Theta = 1 \quad T = 1,15 \text{ d}$$

$$\sigma_{\text{ACT}} = 4,2 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$\Phi = 10^{17} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$A = 10 \text{ Bq}; \quad t_1 \gg T; \quad t_2 = 0$$

$$m = \frac{A_{\text{SAT}}}{\varphi \sigma N_A} M_r = \frac{10}{10^{17} \cdot 4,2 \cdot 10^{-28} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} 74,91 = \underline{\underline{3 \cdot 10^{-11} \text{ g As}}}$$

Aktivační analýza (7)

Vyhořívání terče

Počet terčových jader se snižuje v důsledku přeměny v radioaktivní

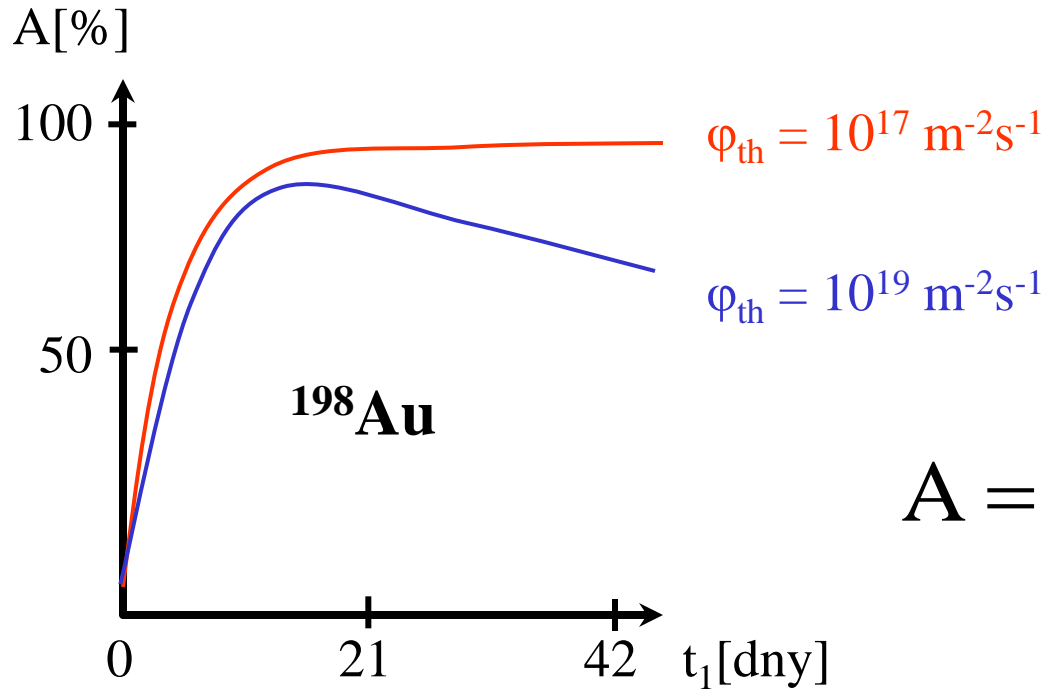
$$N_t = N_0 e^{-\phi\sigma t}$$

Příklad: $^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au} \xrightarrow{2,7\text{d}}$ $\sigma_{\text{ACT}} = 96 \cdot 10^{-28} \text{m}^2$

$\phi_{\text{cn}} [\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}]$	t [dny]	N_t/N_0	VYHOŘENÍ [%]
10^{19}	2,7	0,97785	2,2
10^{19}	27,0	0,79936	20,0
10^{17}	2,7	0,9978	0,022
10^{17}	27,0	0,99776	0,22

Aktivační analýza (8)

Vyhořívání terče – 2



$$A = A_{\text{SAT}} (1 - e^{-\lambda t_1})$$

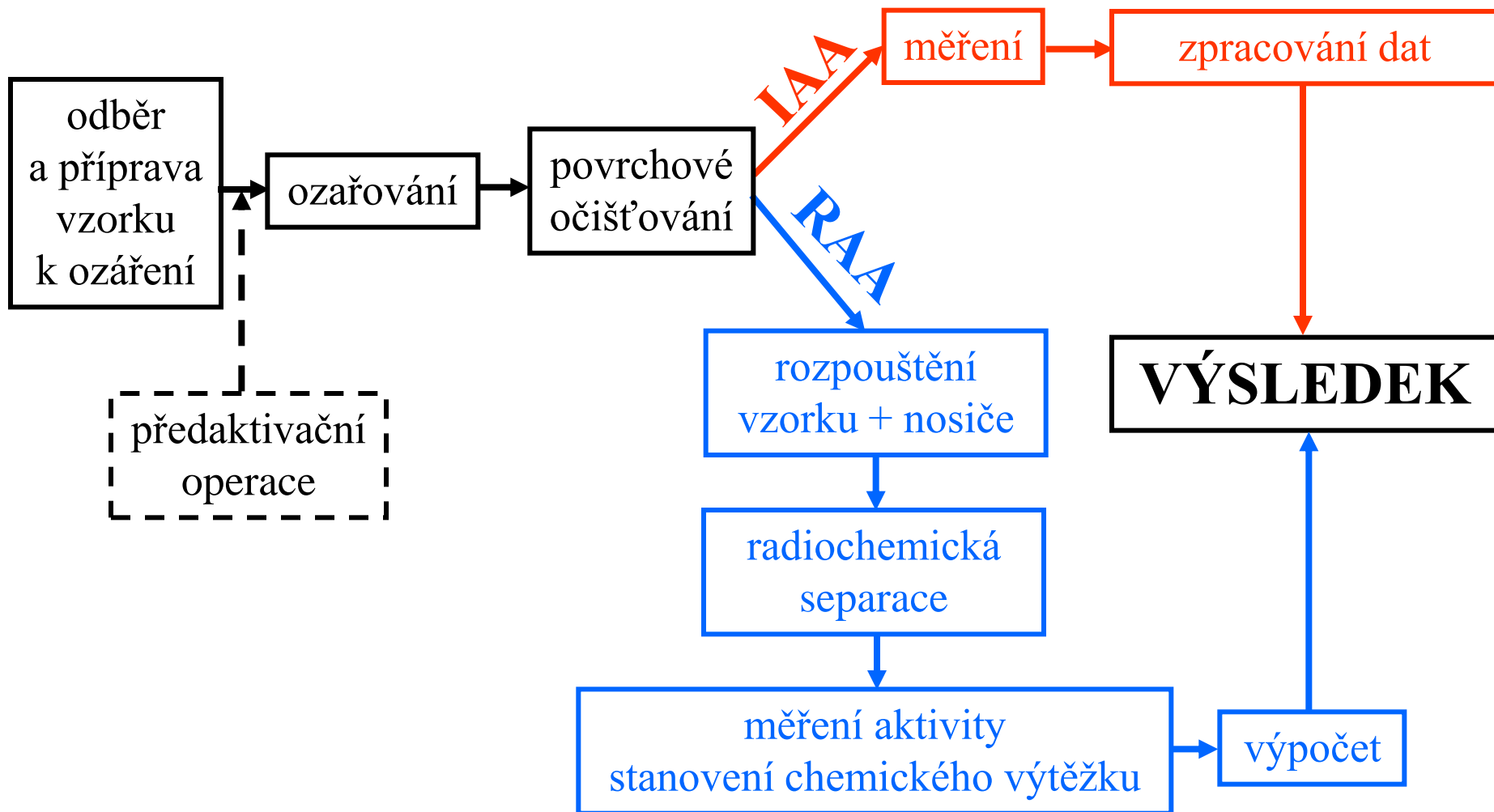
^{76}As ; $\Phi = 10^{17}$; $\sigma = 4,2 \cdot 10^{-28}$
 m^2

$$N_t/N_0 = 0,99996 \rightarrow 4 \cdot 10^{-3} \%$$

$t_1 = 280 \text{ h}$

Aktivační analýza (9)

Obecné schéma AA



Aktivační analýza (10)

Metody aktivace

Energie aktivujících částic a fotonů v AA nepřesahuje 30 MeV, tj. jedná se o oblast nízkých a středních energií.

Používá se aktivace:

- Neutrony – **NAA**
 - Tepelnými
 - Resonančními
 - Rychlými
- Fotony – **Fotoaktivační analýza**
- Nabitými částicemi – **CPAA**
 - Protony
 - Deuterony
 - Tritony
 - ^3He
 - Alfa

Neutronová aktivační analýza

Charakter reakcí probíhajících s neutrony závisí na jejich energii.

Rozdělení n podle energie:

s velmi vysokou E	> 50 MeV
s vysokou E	10 – 50 MeV
rychlé	0,5 – 10 MeV
středních E	0,001 – 0,5 MeV
resonanční	0,5 eV – 1 keV
epitermální	0,1 – 1 eV
tepelné	0,002 – 0,5 eV
chladné	< 0,002 eV

pomalé

Jiné dělení:

termální	< 0,2 eV
epitermální	~ 0,2 eV – 0,1 MeV
epikadmiové	~ 0,6 eV
kadmiové	~ 0,4 eV
resonanční	1 – 300 eV
rychlé	> 0,5 MeV , (> 0,1 MeV)
střední	500 eV – 500 keV
ultrarychlé	> 20 MeV

Neutronová aktivační analýza (2)

Podle módu rozpadu slož. jádra reakce:

$$1) \quad (n,\gamma) : \quad 0,1 - 10^4 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$2) \quad (n,p), (n,\alpha) : \quad 14 \text{ MeV} \quad 0,01 - 0,1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$3) \quad (n,2n) : \quad 14 \text{ MeV} \quad 0,01 - 1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$\begin{array}{l} Z \rightarrow \\ \sigma \rightarrow \end{array} \quad E_p = 6 - 12 \text{ MeV}$$

$$4) \quad (n,f)$$

Neutronová aktivační analýza (3)

Reakce – 2

$$5) \quad (n, n') \quad 0,6 - 3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$Z \rightarrow \quad E_p > 0,6 - 1 \text{ MeV}$$

$$\sigma \rightarrow$$

$$^{103}\text{Rh}(n, n')^{103\text{m}}\text{Rh} \quad (57 \text{ min}) \quad \sim 1 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$^{111}\text{Cd}(n, n')^{111\text{m}}\text{Cd} \quad (49 \text{ min}) \quad 0,14 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$^{77}\text{Sc}(n, n')^{77\text{m}}\text{Sc} \quad (17,5 \text{ s}) \quad 0,6 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$$^{109}\text{Ag}(n, n')^{109\text{m}}\text{Ag} \quad (39,2 \text{ s}) \quad 88 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

Neutronová aktivační analýza (4)

Zdroje neutronů:

- Jaderný reaktor
 - kontinuální režim
 - pulzní režim
- Neutronový zdroj
- Neutronový generátor
- Rozmnožitel neutronů

Charakteristiky zdrojů neutronů

- Velikost bodového zdroje – fluenční příkon Φ [n.s⁻¹].
- Hustota neutronů v prostoru – n [n.cm⁻³].

$$n = \frac{\Phi}{4\pi \cdot x^2 \cdot v_0}$$

kde v_0 je rychlost primárních n a x je vzdálenost

- Hustota toku neutronů (flenční příkon) – ϕ [n.cm⁻².s⁻¹].

$$\phi = n \cdot v$$

kde v je střední rychlost neutronů.

Neutronová aktivační analýza (5)

Zdroje neutronů – 2: Moderování neutronů (bodový zdroj)

VÝPOČET TLOUŠŤKY MODERÁTORU

$$n = \frac{\Phi}{4\pi x^2 v}$$

Φ – tok [n/s]

n – neutronová hustota [n/cm³]

x – vzdálenost od zdroje

v – počáteční rychlost n

$$\varphi = nv = \frac{\Phi}{4\pi x^2} e^{-\frac{x}{\lambda}}$$

φ – hustota toku [cm⁻²s⁻¹]
(fluence)

λ – střední volná dráha n v moderátoru

Σ - makroskopický účinný průřez

n_j - jaderná hustota [n/cm³]

$$\lambda = \frac{1}{\Sigma} \quad ; \quad \Sigma = n_j \sigma$$

$$\varphi = \frac{\Phi}{4\pi x^2} e^{-\Sigma x}$$

Neutronová aktivační analýza (6)

Zdroje neutronů – 3: Moderování neutronů (bodový zdroj) – 2

Příklad:

$$\begin{aligned} \text{MODERÁTOR H}_2\text{O:} \quad \sigma_{\text{H}} &= 2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \\ \sigma_{\text{O}} &= 2 \cdot 10^{-24} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

$$\Sigma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23}}{18} \cdot 6 \cdot 10^{-24} = \underline{\underline{0,2 \text{ cm}^{-1}}}$$

Např. pro $\Phi = 10^6 \text{ neutronů} \cdot \text{s}^{-1}$
a $x = 17 \text{ cm}$

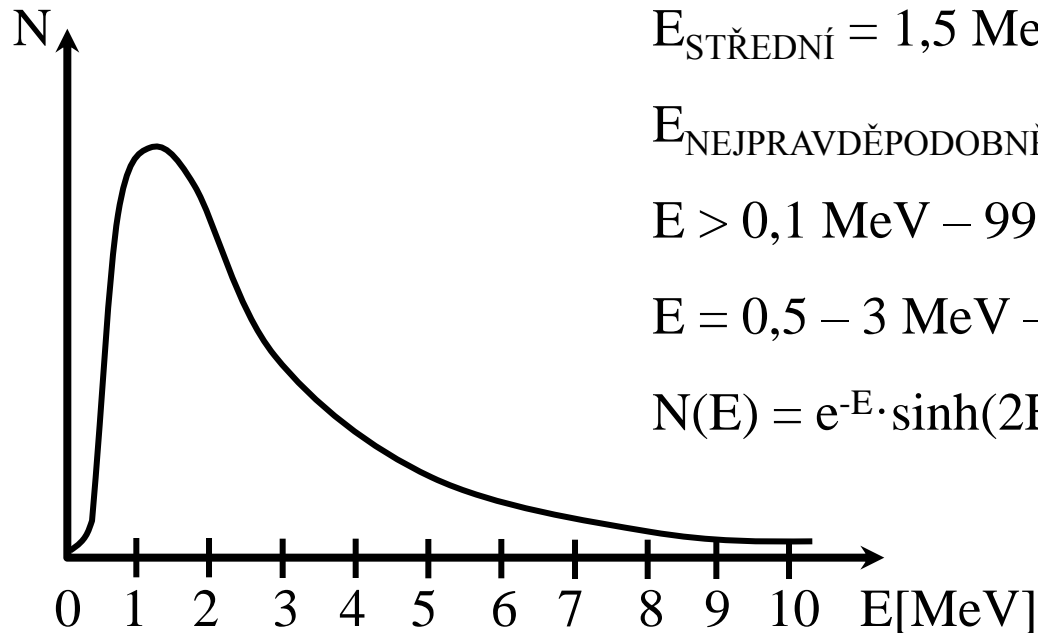
klesne φ na hodnotu:

$$\varphi = \frac{10^6}{4\pi(17)^2} e^{0,2 \cdot 17} \cong \underline{\underline{10 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}}}$$

Neutronová aktivační analýza (7)

Zdroje neutronů – 4: Jaderný reaktor

SPEKTRUM ŠTĚPNÝCH NEUTRONŮ



$$E_{\text{STŘEDNÍ}} = 1,5 \text{ MeV}$$

$$E_{\text{NEJPRAVDĚPODOBNĚJŠÍ}} \sim 1 \text{ MeV}$$

$$E > 0,1 \text{ MeV} - 99 \%$$

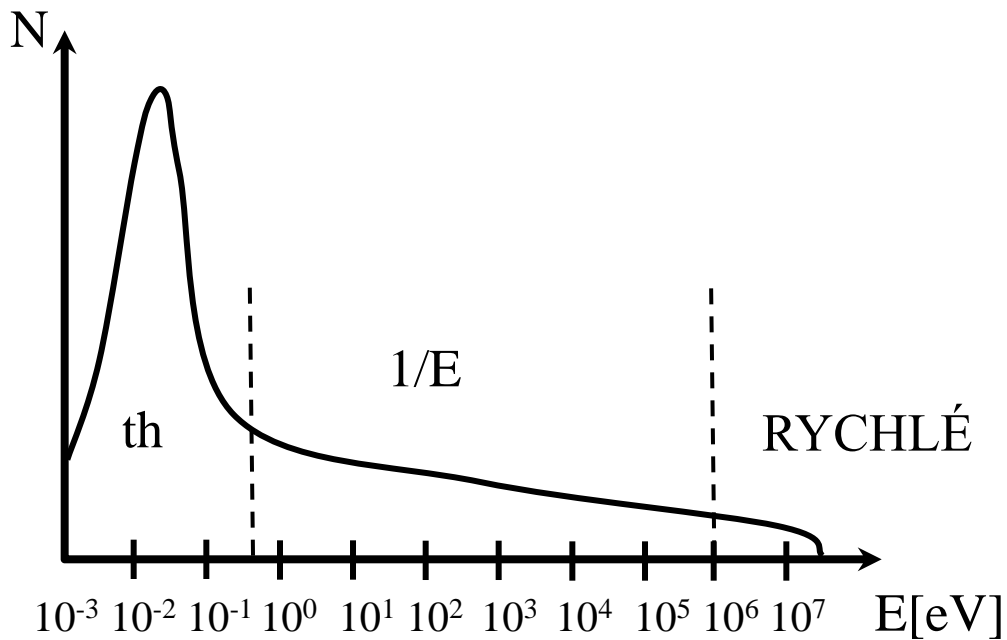
$$E = 0,5 - 3 \text{ MeV} - 66 \%$$

$$N(E) = e^{-E} \cdot \sinh(2E)^{1/2}$$

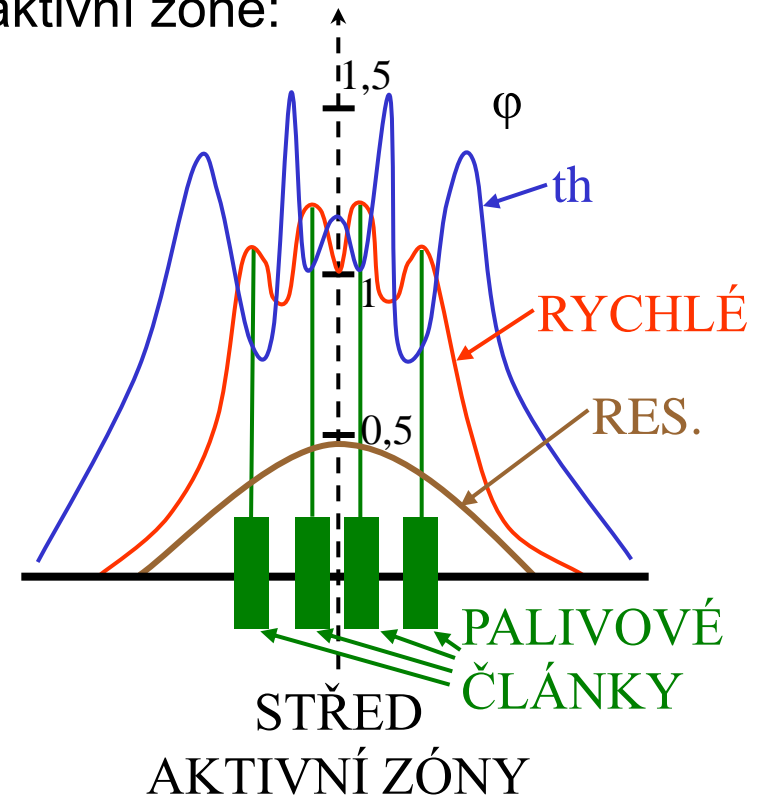
Neutronová aktivační analýza (8)

Zdroje neutronů – 5: Jaderný reaktor – 2

Spektrum zmoderovaných štěpných neutronů:



Rozložení neutronů v aktivní zóně:



Neutronová aktivační analýza (9)

Zdroje neutronů – 6: Radionuklidové zdroje neutronů

Tři typy: (α ,n) – (γ ,n) – „Jednokomponentní“ (S.F.)

RI	Terč	REAKCE	POLOČAS	TOK n na 37 GBq	STŘEDNÍ E_n [MeV]
^{226}Ra	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	1622 r	$1,5 \cdot 10^7$	3,6
^{222}Rn	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	3,82 d	$1,5 \cdot 10^7$	3,6
^{210}Pb	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	22 r	$2,6 \cdot 10^6$	4,3
^{210}Po	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	138,4 d	$2,6 \cdot 10^6$	4,3
^{239}Pu	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	24360 r	$1,4 \cdot 10^6$	4,5
^{241}Am	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	458 r	$2,1 \cdot 10^6$	4
^{227}Ac	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	22 r	$1,5 \cdot 10^7$	4
^{228}Th	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	1,913 r	$2 \cdot 10^7$	4
^{242}Cm	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	2,65 r	$4 \cdot 10^6$	4
^{244}Cm	Be	$^9\text{Be}(\alpha,n)^{12}\text{C}$	18,1 r	$2,4 \cdot 10^6$	4
^{226}Ra	B	$^{11}\text{B}(\alpha,n)^{14}\text{N}$	1622 r	$5 \cdot 10^6$	

Neutronová aktivační analýza (10)

Zdroje neutronů – 7: Radionuklidové zdroje neutronů – 2

Srovnání terčových nuklidů

TERČÍK	neutronů/ $10^6\alpha$	E_n [MeV]
Be	77	4,5
B	22	2,5
F	12	0,9
Li	2,7	1,0

Neutronová aktivační analýza (11)

Zdroje neutronů – 8: Radionuklidové zdroje neutronů – 3

Výtěžky neutronů pro Ra-Be zdroj.

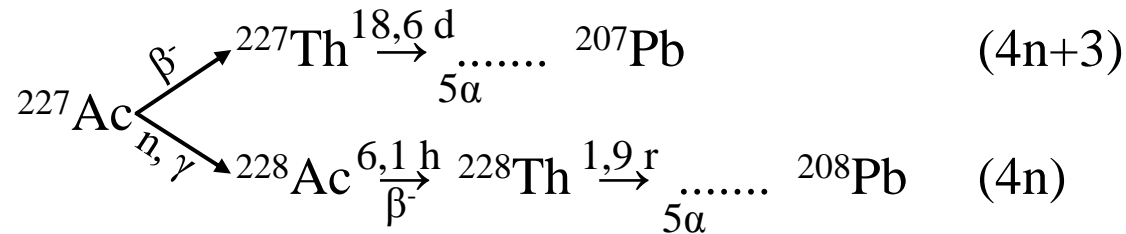
	E_α [MeV]	neutronů [%]
Ra	4,8	5,2
Rn	5,5	11,1
RaA (^{218}Po)	6,0	18,1
RaC' (^{214}Po)	7,68	56,5
RaF (^{210}Po)	5,3	9,1

$$\phi_n = 1,7 \cdot 10^7 \frac{m_{\text{Be}}}{m_{\text{Be}} + m_{\text{RaBr}_2}} \quad \text{n} \cdot \text{s}^{-1} \text{ na 1 g Ra}$$

Neutronová aktivační analýza (12)

Zdroje neutronů – 9: Radionuklidové zdroje neutronů – 4

Zesílení Ra-Be zdroje ozářením neutrony:

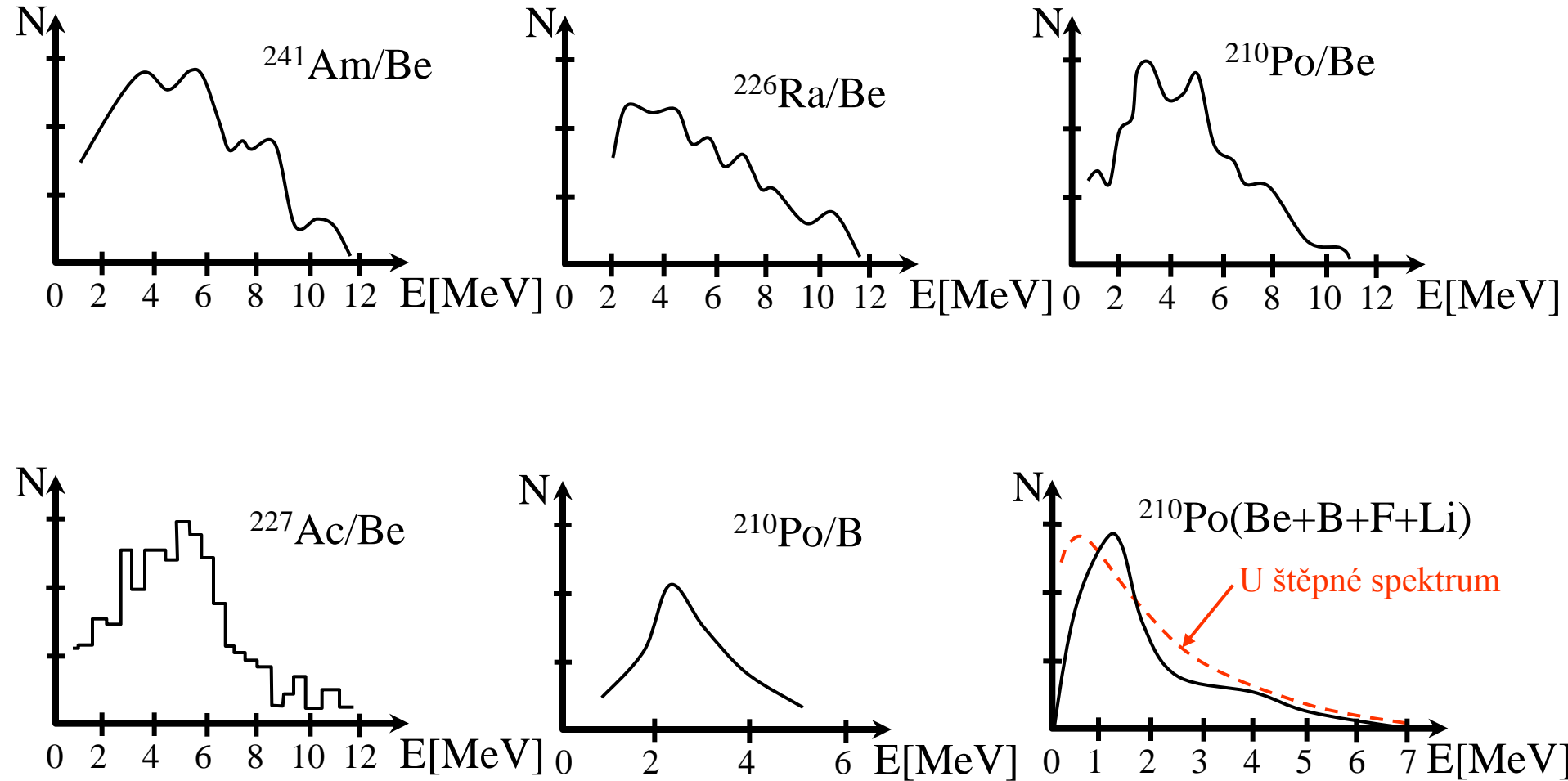


Ozáření 1-2 měsíce v reaktoru $2-6 \times 10^{14}$ n/cm.s zvýší neutronový tok o více než o dva řády. Výsledný zdroj má poločas Th-228 (1,9 r).

Podobně Am-Be – vzniká ^{242}Cm ($T_{1/2} = 162,5 \text{ d}$)

Neutronová aktivační analýza (13)

Zdroje neutronů – 10: Radionuklidové zdroje neutronů – 5



Neutronová aktivační analýza (14)

Zdroje neutronů – 11: Radionuklidové zdroje neutronů – 6: (γ, n), **S.F.**

RI	Terč	REAKCE	POLOČAS	TOK n na 37 GBq	STŘEDNÍ E_n [MeV]
^{226}Ra	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	1622 r	$2 \cdot 10^5$	0,2
^{124}Sb	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	60 d	$3,2 \cdot 10^6$	0,024
^{140}La	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	40 h	$6 \cdot 10^4$	0,62
^{24}Na	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	14,8 h	$1,4 \cdot 10^5$	0,83
^{88}Y	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	105 d	$1,7 \cdot 10^6$	0,158
^{72}Ga	Be	$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	14 h	$5,9 \cdot 10^4$	0,78
^{24}Na	D_2O	$\text{D}(\gamma, n)\text{H}$	14,8 h	$1,5 \cdot 10^7$	0,22
^{72}Ga	D_2O	$\text{D}(\gamma, n)\text{H}$	14 r	$6,9 \cdot 10^4$	0,13
^{252}Cf	–	SF (3,2 %)	2,6 r	$4,4 \cdot 10^9$	2,3
^{240}Pu	–	SF ($5,6 \cdot 10^{-6}$ %)	6600 r	$4,7 \cdot 10^3$	2,3

^{252}Cf , 1 mg: $2,3 \cdot 10^9 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$
 - tepelných: $9,7 \cdot 10^6 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$
 - rezonančních: $9,4 \cdot 10^4 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$
 - rychlých: $1 \cdot 10^8 \text{ n} \cdot \text{s}^{-1}$

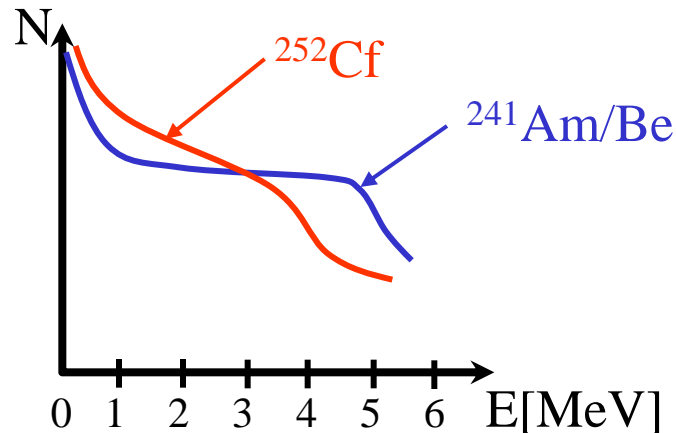
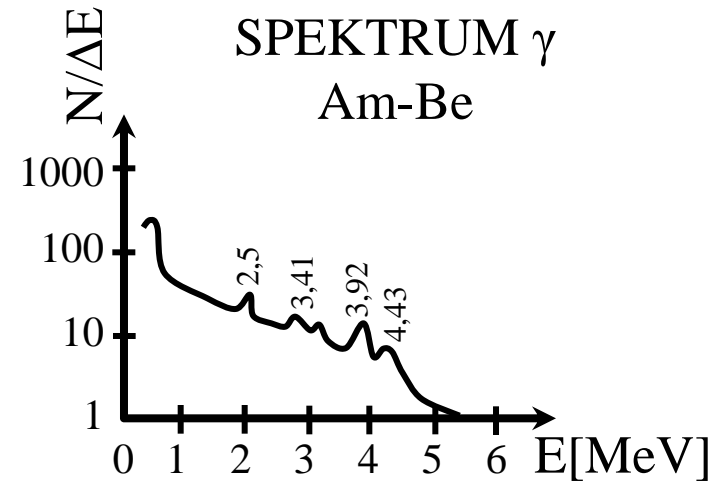
Neutronová aktivační analýza (15)

Zdroje neutronů – 12: Radionuklidové zdroje neutronů – 7

Záření γ – vlastní radionuklidy; deexcitace ^{12}C z $^9\text{Be}(\alpha, n)^{12}\text{C}$;
nepružný rozptyl n na H

$^{241}\text{Am-Be}$ $E_\alpha = 5,46 \text{ MeV}; 5,49 \text{ MeV}$
 $E_\gamma = 0,060 \text{ MeV} (86\%)$

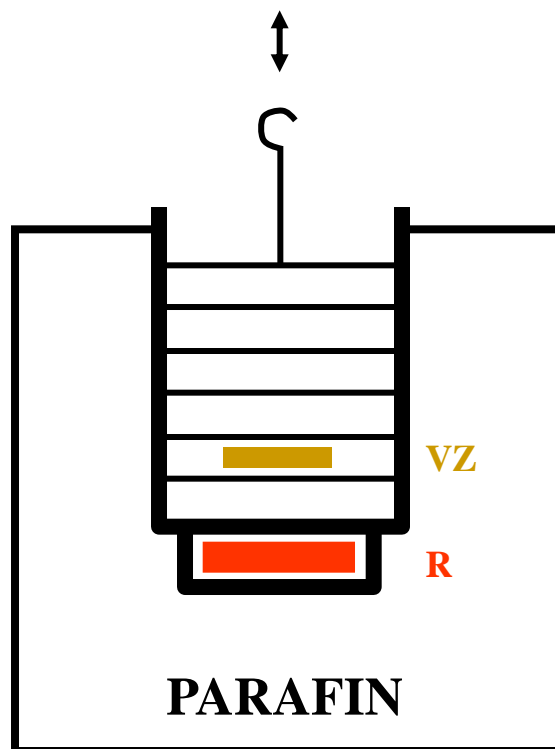
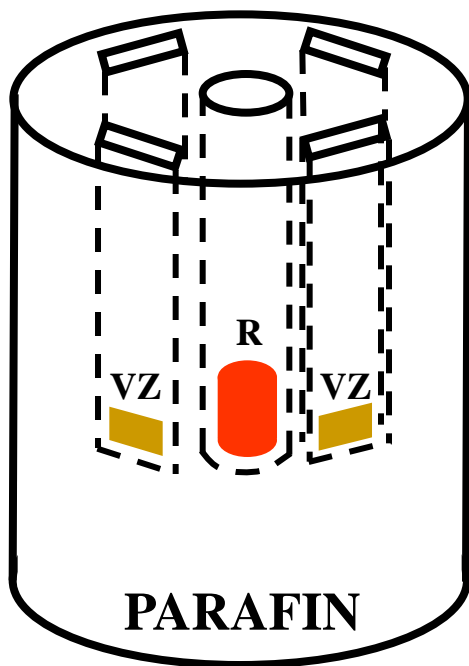
$^{12}\text{C}^*$ $E_\gamma = 3,41 \text{ MeV}; 3,92 \text{ MeV}; 4,43 \text{ MeV}$
 \downarrow
 ^{12}C H+n : $E_\gamma = 2,5 \text{ MeV}$



Neutronová aktivační analýza (16)

Zdroje neutronů – 13: Radionuklidové zdroje neutronů – 8

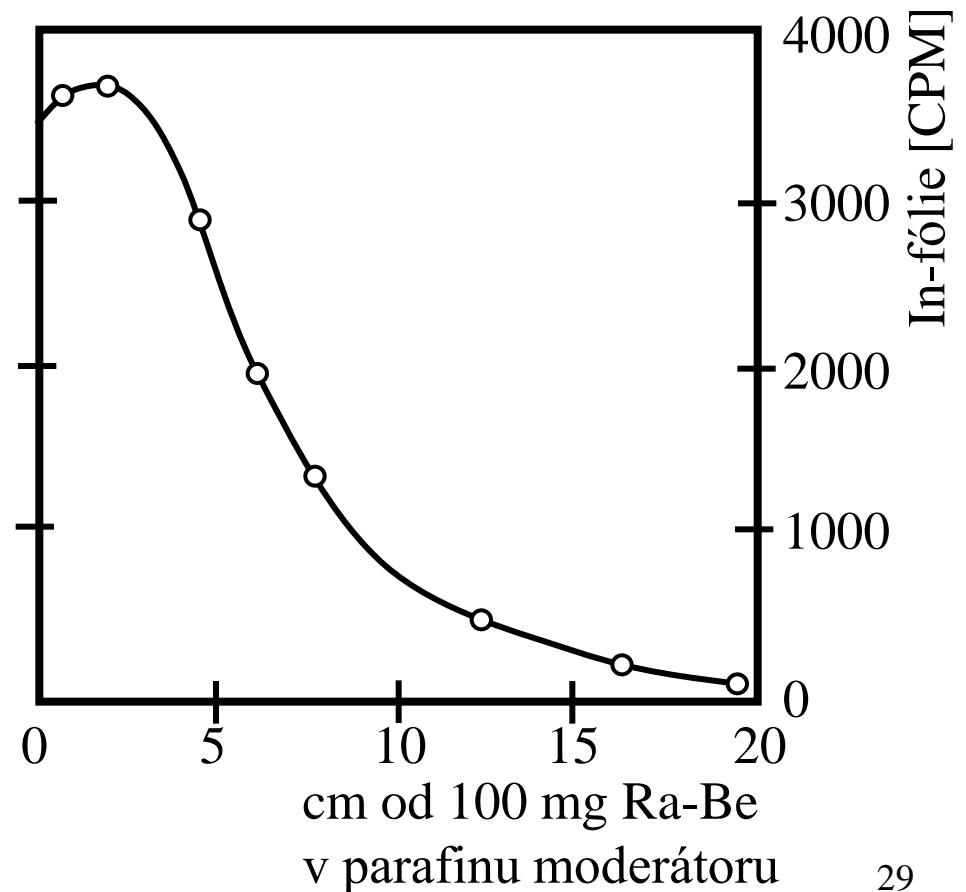
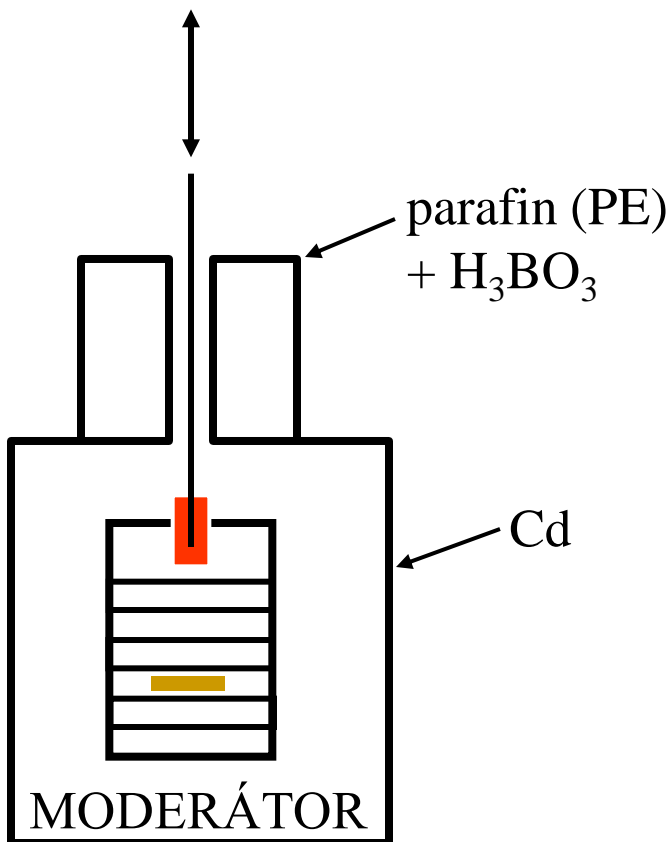
Způsoby použití



Neutronová aktivační analýza (17)

Zdroje neutronů – 14: Radionuklidové zdroje neutronů – 9

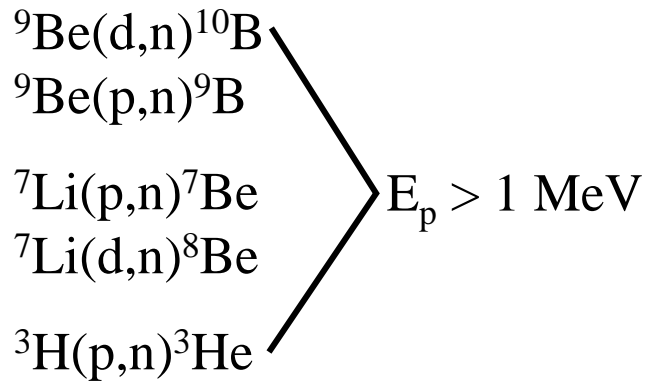
Způsoby použití – 2



Neutronová aktivační analýza (18)

Zdroje neutronů – 15: Neutronové generátory

Další zdroje neutronů: 1) reakce s urychlenými nabitými částicemi



Neutronová aktivační analýza (19)

Zdroje neutronů – 16: Neutronové generátory – 2

Další zdroje neutronů: 2) reakce (γ, n)

$^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$	$E_p = 9 \text{ MeV}$
$^{235}\text{U}(\gamma, f) \swarrow \searrow$	$E_p = 9 \text{ MeV}$
$^9\text{Be}(\gamma, n)^8\text{Be}$	$E_p = 1,7 \text{ MeV}$
$\text{D}(\gamma, n)\text{H}$	$E_p = 2,2 \text{ MeV}$

Neutronová aktivační analýza (20)

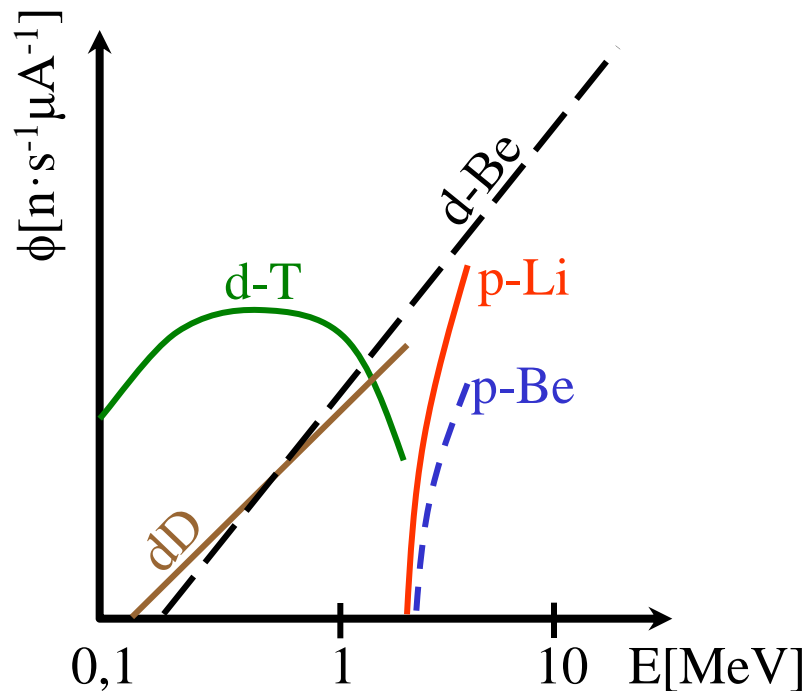
Zdroje neutronů – 17: Neutronové generátory – 3

Reakce - DD ($Q = 3,28$, $E_n = 2,2$ MeV)

- DT ($Q = 17,6$ MeV, $E_n = 14$ MeV)

- dostatečný σ již při energiích deuteronů 100-200 keV

Závislost σ na E_d různá.

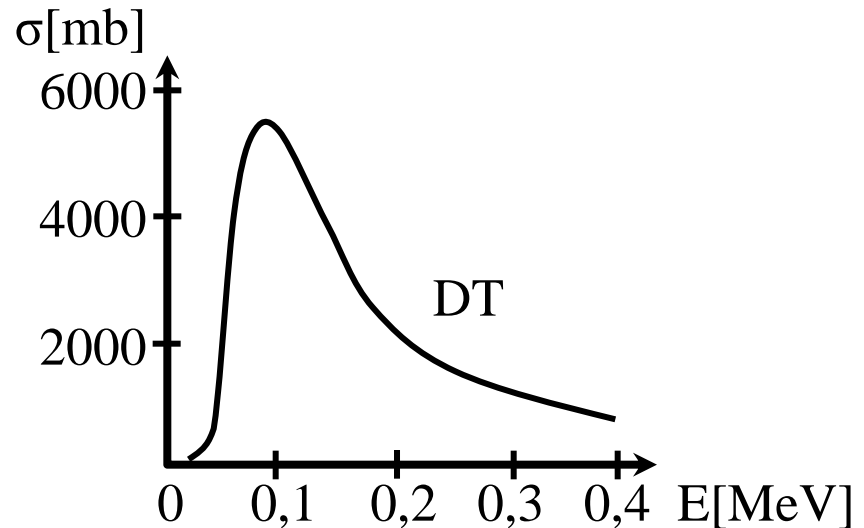
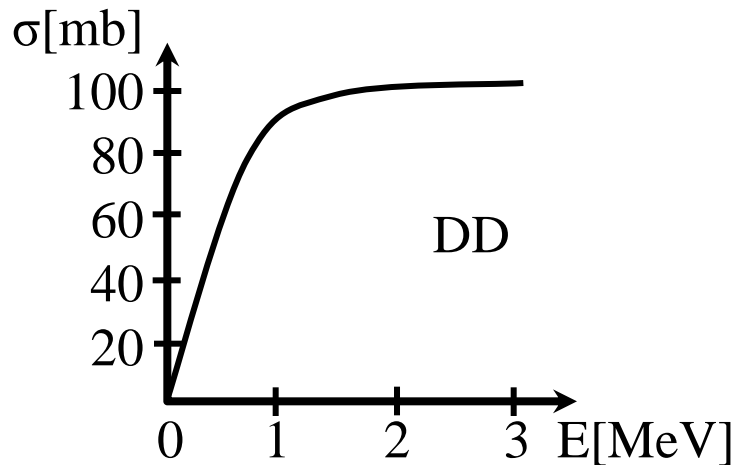


Neutronová aktivační analýza (21)

Zdroje neutronů – 18: Neutronové generátory – 4

DT: větší σ ($\sigma = 5$ b v píku při 109 keV, tj. o 2 řády více než u DD); prakticky isotropní a monoenergetický zdroj - 14,64 MeV (0°) až 13,9 MeV (180°) při 100 keV.

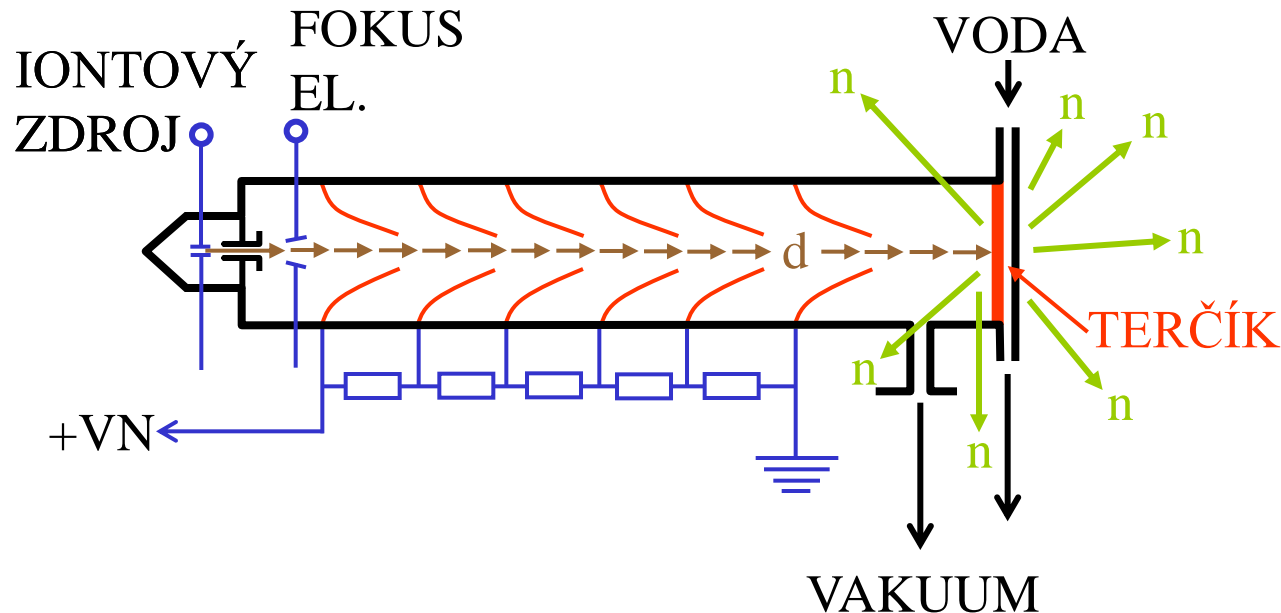
DD: E_n silně závisí na úhlu výletu – získávání monoenergetických n v rozmezí 2 - 13 MeV.



Neutronová aktivační analýza (22)

Zdroje neutronů – 19: Neutronové generátory – 5

Otevřený systém:



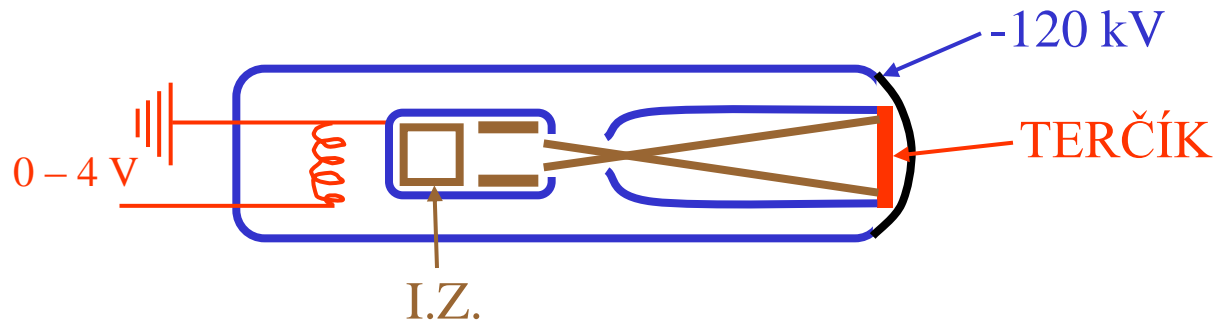
Terčák – Cu nebo Ag disk s napařeným Ti (Zr), ${}^3\text{H}$ ve formě hydridů.
Poločas terčáku.

Typický tok – 10^{10} n.s^{-1} ($I = n \cdot 10^2 \mu\text{A}$, $A_{\text{H-3}} = 500\text{-}1000 \text{ GBq}$)

Neutronová aktivační analýza (23)

Zdroje neutronů – 20: Neutronové generátory – 6

Uzavřený systém:



Replenisher: směs D a T

Terčák jako u otevřených. Životnost cca 1000 hodin.

Srovnávání generátorů: **Texaská konvence**

Ozařování standardního Cu terče – $^{63}\text{Cu}(n,2n)^{62}\text{Cu}(\beta^+, 8,9 \text{ min})$

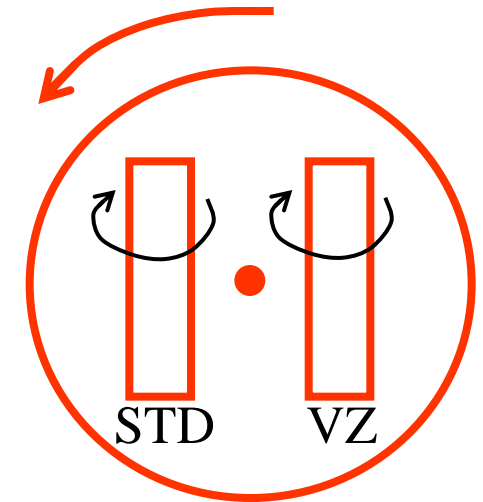
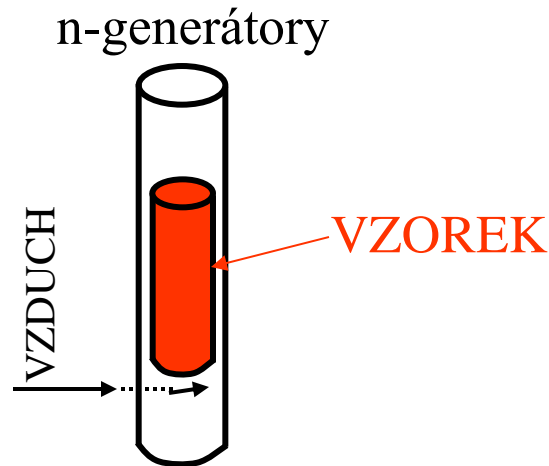
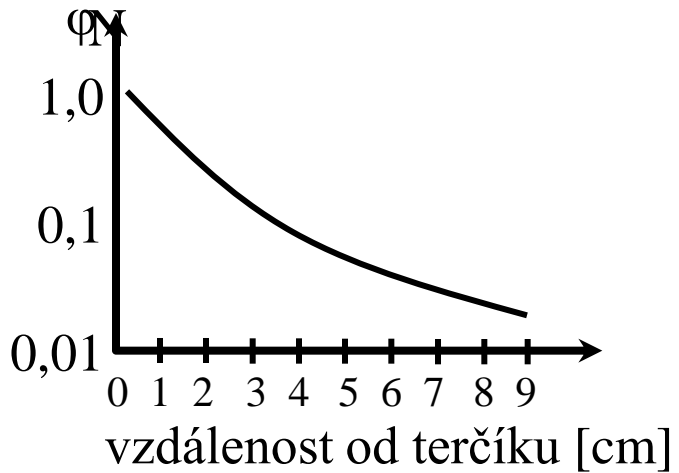
– měření anihilačního záření standardním způsobem

⇒ tok v $\text{min}^{-1} / 1\text{g Cu}$ ke konci ozařování

Neutronová aktivační analýza (24)

Zdroje neutronů – 21: Neutronové generátory – 7

Použití k aktivaci – nehomogenity a gradient toku



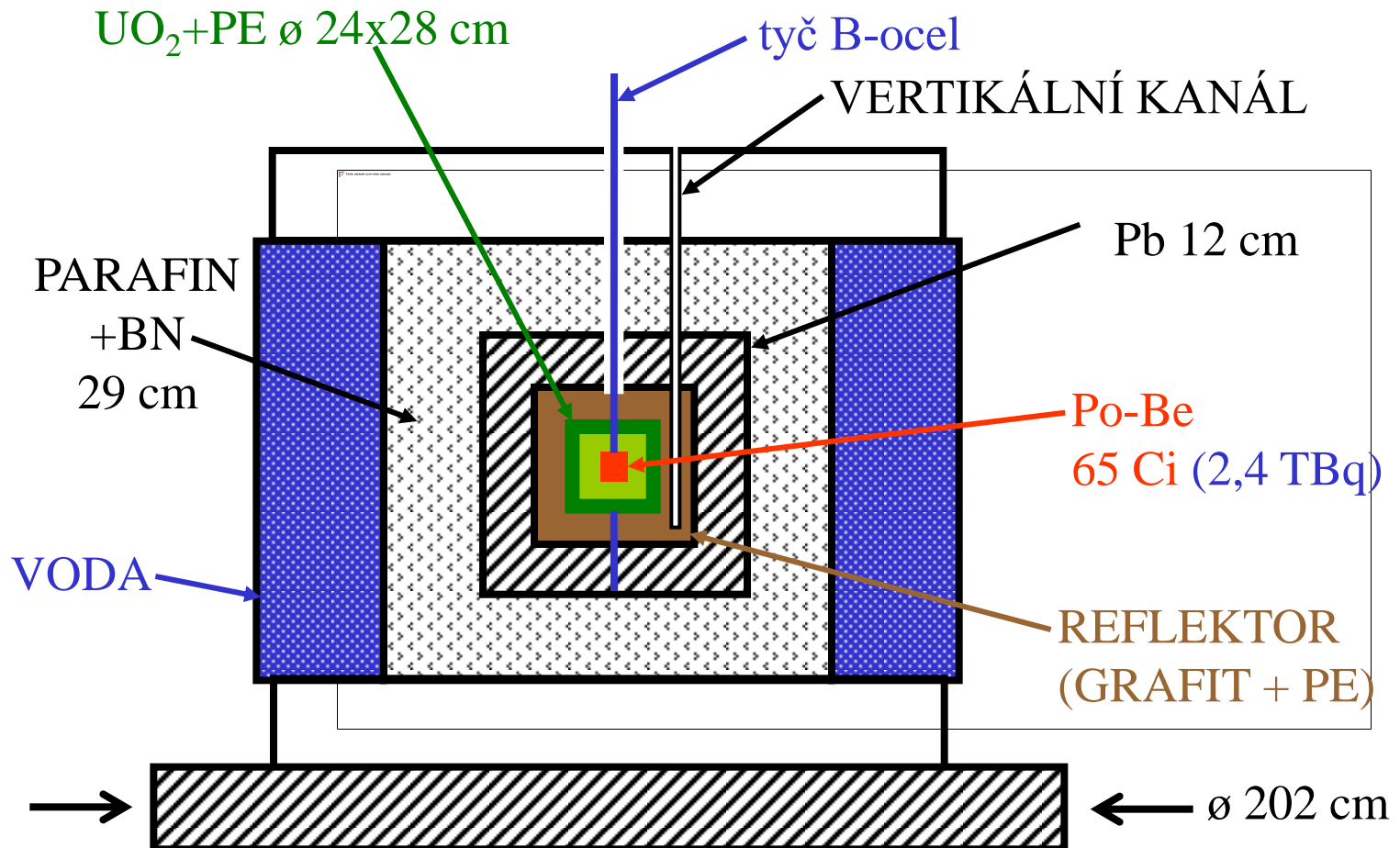
DUÁLNÍ BIAXIÁLNÍ
ROTOR

Neutronová aktivační analýza (25)

Zdroje neutronů – 22: Rozmnožitel neutronů ($k < 1$)

Násobící soustava SO-1 ($W = 0,5 W$, $\phi_t = 2,5 \cdot 10^7$, $\bar{\phi} = 7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

AKTIVNÁ ZÓNA

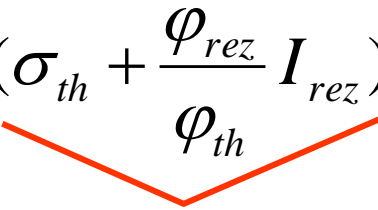


Neutronová aktivační analýza (26)

NAA pomocí tepelných neutronů

Nejčastější a nejcitlivější způsob – využití radiačního záchytu – (n,γ) .
Ve spektru vždy i rezonanční a rychlé neutrony:

$$A = (\varphi_{th} \sigma_{th} + \varphi_{rez} I_{rez}) \frac{m}{M} N_A \Theta (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2} =$$
$$= \varphi_{th} \left(\sigma_{th} + \frac{\varphi_{rez} I_{rez}}{\varphi_{th}} \right) \frac{m}{M} N_A \Theta (1 - e^{-\lambda t_1}) e^{-\lambda t_2}$$


 σ_{eff}

NAA využívající (n,γ) :

- Nevhodná pro: H, He, Be, Li, F, C, N, Ne, O, B....
- Málo citlivá pro: S, Zr, Pb....

Neutronová aktivační analýza (27)

NAA pomocí tepelných neutronů – 2: Teoretické meze stanovitelnosti

[g]		
$3 \cdot 10^{-12}$	Eu, Dy	$\phi = 5 \cdot 10^{16} \text{ n}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
$1 \cdot 10^{-11}$	In	$A_{min} = 40 \text{ Bq}$
$4 \cdot 10^{-11}$	Lu, Ho, Ir	t_1 – do saturace
$6 \cdot 10^{-11}$	Mn, Sm	(u dlouhodobých 1 měsíc)
$2 \cdot 10^{-10}$	Sc, As, Pr, Tm, Yb	
$3 \cdot 10^{-10}$	Ba, I, La, Tb, W, Au	
$5 \cdot 10^{-10}$	Sb, Pd	
$7 \cdot 10^{-10}$	Na, Cu, Ga, Ta, Re	
$1 \cdot 10^{-9}$	V, Y, Gd, U	
$3 \cdot 10^{-9}$	P, Co, Rh, Er, Hf, Cl, Rb, Cs, Os	
$5 \cdot 10^{-9}$	Se, Cd, Ba, Pt, Th	
$8 \cdot 10^{-9}$	Zn, K	
$1 \cdot 10^{-8}$	Al, Mo, Ru, Ag, Te, Ce, Nd, Hg	
$3 \cdot 10^{-8}$	Cr, Sn, Ge	
$7 \cdot 10^{-8}$	Sr, Tl, Zr ^{*)}	
$2 \cdot 10^{-7}$	Si, Fe, F, Mg, Ni	
$5 \cdot 10^{-7}$	S ^{*)} , Ca, Bi	
$1 \cdot 10^{-6}$	Ti, Nb	

^{*)} ZUJCH s. 181

Neutronová aktivační analýza (28)

NAA pomocí tepelných neutronů – 3: **Pulzní NAA**

Reaktor v pulzním režimu – o několik řádů vyšší fluence neutronů.
Výhodné pro aktivaci krátkodobých radionuklidů.

Příklad:

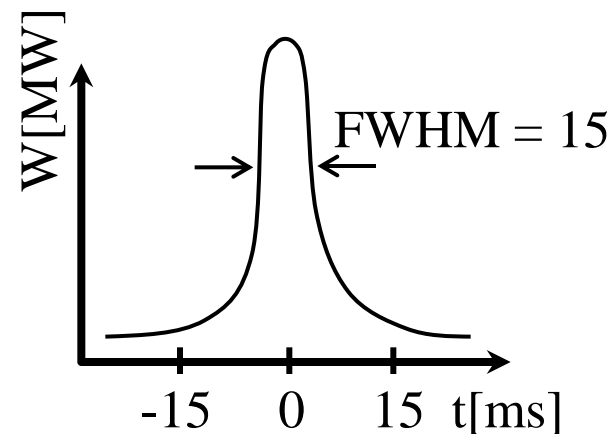
$$W = 250 \text{ kW} \quad \varphi = 8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$W = 900 \text{ MW} \quad \varphi = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$A^{\text{PULZNÍ}} = \mathbf{N\sigma} \varphi \lambda t \quad 1 - e^{-\lambda t} \approx \lambda t$$

$$\varphi t = 1,064 \cdot \varphi_{\text{max}} \cdot \text{FWHM}$$

$$\varphi t = 1,064 \cdot 2,8 \cdot 10^{16} \cdot 0,015 \approx 4,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$$



Neutronová aktivační analýza (29)

NAA pomocí tepelných neutronů – 4: Pulzní NAA – 2

$$A_{konst}^{\infty} = N \cdot \sigma \cdot \varphi_{konst}$$

$$\frac{A_{puls}}{A_{konst}} = \frac{(\varphi \cdot t)_{puls} \cdot \lambda}{\varphi_{konst}}$$

$$\frac{A_{puls}}{A_{konst}} = \frac{4,5 \cdot 10^{14}}{8 \cdot 10^{12}} \cdot \frac{0,693}{T} = \frac{40}{T}$$

PRVEK	REAKCE	PRODUKT	T[s]	$\frac{A_{PULS}}{A_{KONST}} \sim \frac{73}{T}$	MEZ STANOVENÍ [μg]
O	(n,p)	¹⁶ N	7,3	10	48
F	(n,γ)	²⁰ F	11	5,2	0,12
Na	(n,p)	²³ Ne	38	2,2	7
Na	(n,α)	²⁰ F	11	1,63	9
Mg	(n,p)	²⁵ Na	60	2,7	210
Sc	(n,γ)	^{46m} Sc	20	3,6	0,00035
W	(n,γ ^V n ^V 2n)	^{183m} W	5,3	7,5	0,086
Au	(n,n')	^{197m} Au	7,2	9,2	0,089
Pt	(n,γ)	^{199m} Pt	14	5,1	2,2

Neutronová aktivační analýza (30)

NAA pomocí tepelných neutronů – 5: Binukleární reakce s n_{th}

REAKCE	Θ [%]	$\sigma[\cdot 10^{-28} \text{ m}^2]$	REAKČNÍ ENERGIE [MeV]	$T_{1/2}$	E_{β} [MeV]
${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$	$1,38 \cdot 10^{-4}$	5400	0,764	12,3 r	0,018
${}^{10}\text{B}(n,p){}^{10}\text{Be}$	18,8	0,2	0,227	$2,7 \cdot 10^6$ r	0,560
${}^{14}\text{N}(n,p){}^{14}\text{C}$	99,64	1,75	0,627	5570 r	0,155
${}^{33}\text{S}(n,p){}^{33}\text{P}$	0,75	0,015	0,534	25 d	0,246
${}^{35}\text{Cl}(n,p){}^{35}\text{S}$	75,4	0,19	0,615	86,7 d	0,169
${}^{40}\text{K}(n,p){}^{40}\text{Ar}$	0,01	3,8	2,23	STAB.	–

Neutronová aktivační analýza (31)

NAA pomocí tepelných neutronů – 6: Binukleární reakce s n_{th} – 2

REAKCE	Θ [%]	$\sigma[\cdot 10^{-28} \text{ m}^2]$	REAKČNÍ ENERGIE [MeV]	$T_{1/2}$	E_{β} [MeV]
${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$	7,53	950	4,79	12,3 r	0,018
${}^{10}\text{B}(n,\alpha){}^7\text{Li}$	18,2	3840	2,79	STAB.	–
${}^{17}\text{O}(n,\alpha){}^{14}\text{C}$	0,04	0,4	1,82	5570 r	0,155
${}^{21}\text{Ne}(n,\alpha){}^{18}\text{O}$	0,26	100	0,70	STAB.	–
${}^{35}\text{Cl}(n,\alpha){}^{32}\text{P}$	75,4	$5 \cdot 10^{-5}$	0,94	14,3 d	1,71
${}^{54}\text{Fe}(n,\alpha){}^{51}\text{Cr}$	5,84	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,82	27,8 d	–
${}^{66}\text{Zn}(n,\alpha){}^{63}\text{Ni}$	27,89	$2 \cdot 10^{-5}$	2,28	125 r	0,067

Neutronová aktivační analýza (32)

NAA pomocí rezonančních neutronů

Při aktivaci rezonančními neutrony se aktivita sníží

- pro prvky bez resonancí cca 30x
- pro prvky s vysokým res. integrálem cca 2x a méněkrát

⇒ pro prvky s vysokým I_r zvýšení selektivity stanovení.

Zdroje s volitelnou energií neutronů neexistují ⇒ obvykle reaktor + filtr

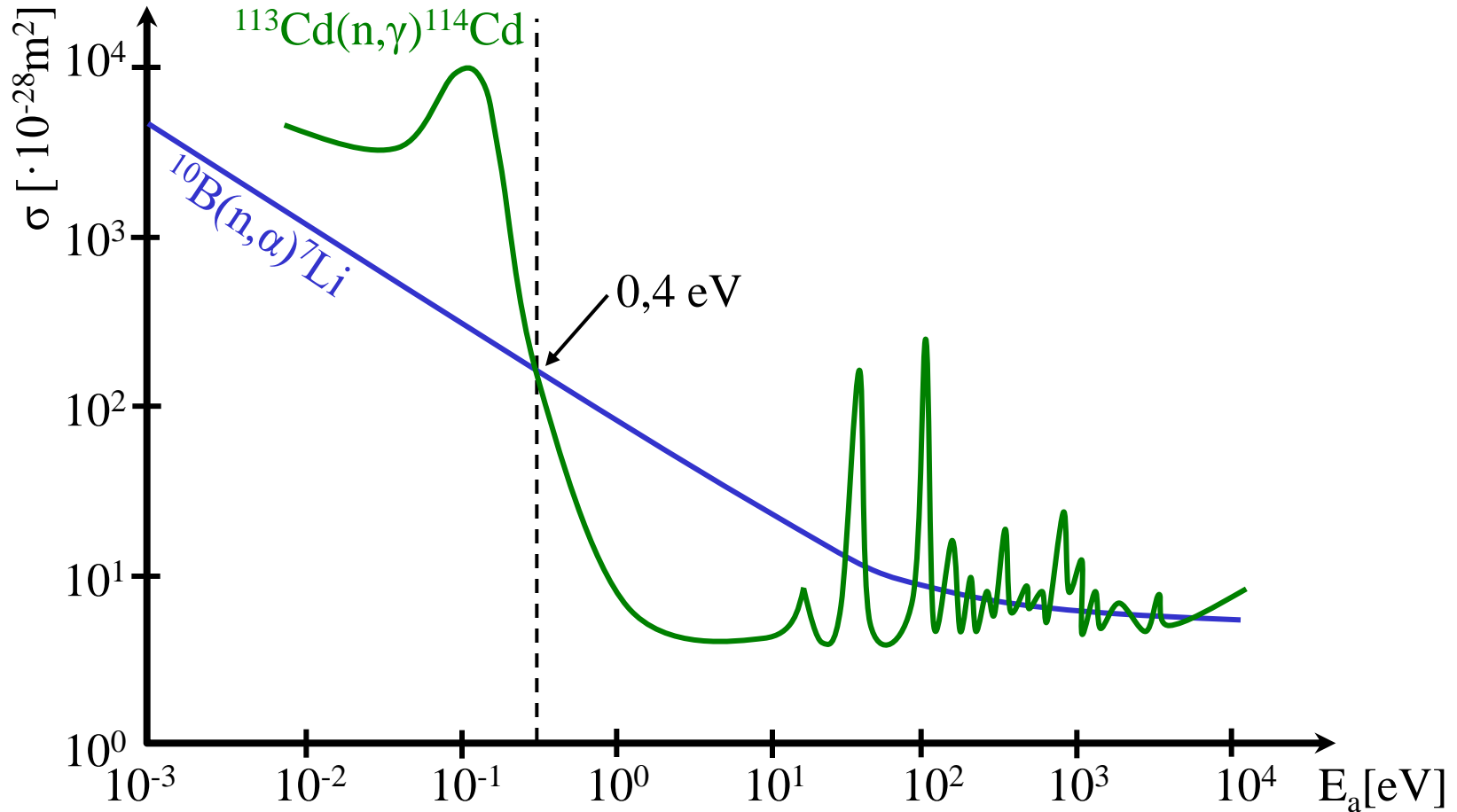
- Cd – filtr: $^{113}\text{Cd}(n,\gamma)^{114}\text{Cd}_{\text{stab}}$; $\Theta = 12,26 \%$, $\sigma_t = 20.000 \text{ b}$
- Bor – $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$; $\Theta = 18,2 \%$, $\sigma_t = 3.840 \text{ b}$ (bez resonancí „1/v“)

Kadmiový poměr – R_{Cd}

$$R_{\text{Cd}} = \frac{A_{\text{tep}} + A_{\text{res}}}{A_{\text{res}}} \quad A_{\text{res}} = \frac{A_{\text{tep}} + A_{\text{res}}}{R_{\text{Cd}}}$$

Neutronová aktivační analýza (33)

NAA pomocí rezonančních neutronů – 2: Excitační funkce ^{113}Cd a ^{10}B



Neutronová aktivační analýza (34)

NAA pomocí rezonančních neutronů – 3: $R_{Cd} \times \phi_t / \phi_{res}$

$$R_{Cd} = \frac{A_t + A_r}{A_r} = \frac{\varphi_t \sigma_t + \varphi_r \sigma_r}{\varphi_r \sigma_r}$$

$$I_r = \int_{0,4eV}^{\infty} \frac{\sigma(E)dE}{E}$$

$$R_{Cd} = \frac{\varphi_t \sigma_t}{\varphi_r I_r} + 1$$

$$\frac{\varphi_t}{\varphi_r} = \frac{I_r}{\sigma_t} (R_{Cd} - 1)$$

$$\left[\begin{array}{l} I_r = I_{1/v} + I' \\ I_{1/v} \approx 0,46 \sigma_t \\ \text{PRO DETEKTORY } 1/v \end{array} \right]$$

$$^{23}\text{Na} \quad \sigma_t = 0,525 \text{ b} \\ I_r = 0,24 \text{ b}$$

Neutronová aktivační analýza (35)

NAA pomocí rezonančních neutronů – 4: $R_{Cd} = 1/v$ det. x det. s velkým I_r

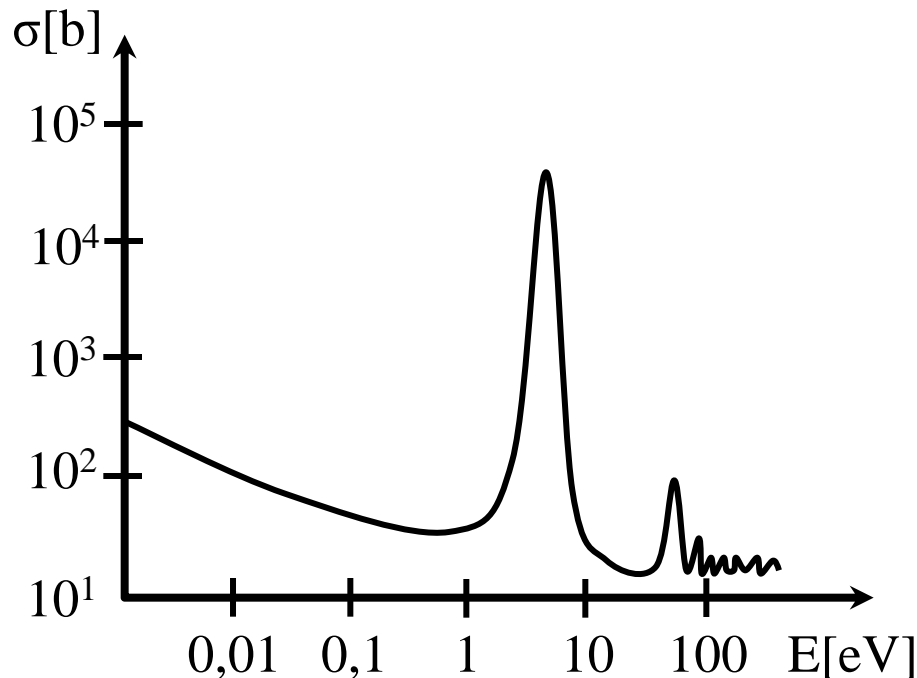
V AKTIVNÍ ZÓNĚ pro $1/v$ detektory

$$R_{Cd} \approx 33$$

$$\frac{\varphi_t}{\varphi_r} \cong \frac{1}{2} (33 - 1) = 16$$

$^{197}\text{Au}(n,\gamma)^{198}\text{Au}$ $\sigma_t = 98 \text{ b}$, $I_r = 1558 \text{ b}$

$$R_{Cd} = \frac{\varphi_t \cdot \sigma_t}{\varphi_r \cdot I_r} + 1 = 16 \cdot \frac{98}{1558} + 1 \cong 2$$



$$(R'_{Cd} - 1) \frac{I_r'}{\sigma_t'} = (R''_{Cd} - 1) \frac{I_r''}{\sigma_t''}$$

$$(R''_{Cd} - 1) = \frac{\sigma_t''}{\sigma_t'} \frac{I_r'}{I_r''} (R'_{Cd} - 1)$$

$$R''_{Cd} = \frac{\sigma_t''}{\sigma_t'} \frac{I_r'}{I_r''} (R'_{Cd} - 1) + 1$$

Neutronová aktivační analýza (36)

NAA pomocí rezonančních neutronů – 5:

Příklad: Stanovení Mo v oceli

	σ_t	I_r
$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	0,14 b	6,4 b
$^{58}\text{Fe}(n,\gamma)^{59}\text{Fe}$	1,2 b	0,66 b

pouze n_t :
$$\frac{A_{Mo}}{A_{Fe}} = \frac{0,14}{1,2} = 0,117$$

pouze n_{rez} :
$$\frac{A_{Mo}}{A_{Fe}} = \frac{6,4}{0,66} = 9,70$$

ZISK:
$$\frac{9,70}{0,117} = 83$$

Neutronová aktivační analýza (37)

NAA pomocí rychlých neutronů

Jaderný reaktor – kromě n_{th} a n_{res} i rychlé neutrony.
Vyvolávají binukleární prahové reakce, které mohou způsobovat interference.

Stanovení podílu n_r – prahové detektory:

REAKCE	T	$E_{PRÁH.}$ [MeV]	$\bar{\sigma}$ [fm ²]
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	15 d	0,96	6,5
$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	9,5 min.	1,9	0,34
$^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$	15 h	3,27	0,06

Neutronová aktivační analýza (38)

NAA pomocí rychlých neutronů – 2: Určení ϕ / ϕ_{th}

$\phi_{th} - {}^{31}\text{P}(n,\gamma){}^{32}\text{P}$, $\phi_r - {}^{32}\text{S}(n,p){}^{32}\text{P}$

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

${}^{31}\text{P}(n,\gamma){}^{32}\text{P}$; $\sigma_P = 19 \text{ fm}^2$; A_P

${}^{32}\text{S}(n,p){}^{32}\text{P}$; $\sigma_S = 6,5 \text{ fm}^2$; A_S

$$\phi = \frac{A}{\sigma N}$$

$$\frac{\phi}{\phi_t} = \frac{\sigma_P N_P A_S}{\sigma_S N_S A_P} = \frac{19 N_P A_S^{32P}}{6,5 N_S A_P^{32P}}$$

Neutronová aktivační analýza (39)

NAA pomocí rychlých neutronů – 3: **Reaktorová NAA**

Aktivace n_r výhodnější pro lehké prvky (nejdou pomocí n_{th}).

Někdy možnost eliminace interferencí.

Příklady:

$${}^{19}\text{F}(n,\gamma){}^{20}\text{F} \xrightarrow[12\text{ s}]{\beta^-} \quad \sigma = 9 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2 \text{ (9 mb)}$$

$${}^{19}\text{F}(n,2n){}^{18}\text{F} \xrightarrow[112\text{ m}]{\beta^+} \quad \sigma = 6,1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2 \text{ (61 mb)}$$

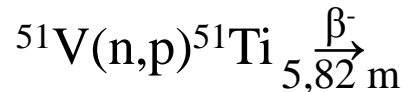
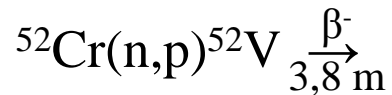
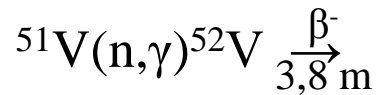
$${}^{34}\text{S}(n,\gamma){}^{35}\text{S} \xrightarrow[167\text{ keV}]{87,9\text{ s} \beta^-} \quad \Theta = 4,2 \%; \quad \sigma = 0,27 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$$

$${}^{32}\text{S}(n,p){}^{32}\text{P} \xrightarrow[14,7\text{ d}]{\beta^-} \quad \Theta = 95 \%; \quad \sigma = 0,065 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$$

Neutronová aktivační analýza (40)

NAA pomocí rychlých neutronů – 4: Reaktorová NAA – 2

Příklad eliminace interferencí:



Použití:

Citlivost

- lepší než pro (n_{th},γ) pro C, Si, P, Fe, Y, Pb
- stejná jako pro (n_{th},γ) pro F, Mg, Al, S, K, Ti, Cr, Co, Ni, Zn, Ge, Se, Br, Nb a W

Filtrace reaktorových n pomocí Cd nebo B.

Neutronová aktivační analýza (41)

NAA pomocí rychlých neutronů – 5: NAA pomocí n-generátorů

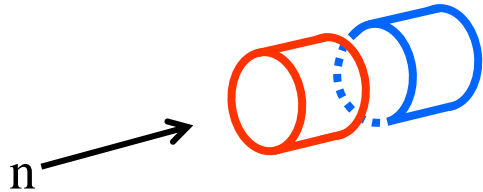
$E_n \sim 14 \text{ MeV}$, m_{ND} pro $\phi = 10^8 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

PRVEK	REAKCE	T	σ_{ACT} [10^{-31} m^2]	Praktická mez stanovitelnosti [μg]
N	$^{14}\text{N}(n,2n)^{13}\text{N}$	10 m	6	200
O	$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	7,3 s	40	100
F	$^{19}\text{F}(n,p)^{19}\text{O}$	29,1 s	20	50
	$^{19}\text{F}(n,2n)^{18}\text{F}$	110 m	40	40
Si	$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al}$	2,3 m	250	50
Al	$^{27}\text{Al}(n,p)^{27}\text{Mg}$	10 m	60	100
Mn	$^{55}\text{Mn}(n,\alpha)^{52}\text{V}$	3,7 m	30	300

Neutronová aktivační analýza (42)

NAA pomocí rychlých neutronů – 6: NAA pomocí n-generátorů – 2

Příklad: Stanovení kyslíku



ST. KYSLÍKU 1 – 10 ppm

$E_{\text{PRÁH.}} = 9,63 \text{ MeV}$

Při 12 MeV: $\sigma_{12} = \frac{1}{2}\sigma_{14}$

$^{16}\text{O}(n,p)^{16}\text{N}$	$\sigma = 42 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$ $T = 7,2 \text{ s}$	$E_{\gamma} = 6,1 \text{ MeV (69\%)}$ $E_{\gamma} = 7,1 \text{ MeV (5\%)}$
$^{19}\text{F}(n,\alpha)^{16}\text{N}$	$\sigma_{14} = 50 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$	$T = 7,2 \text{ s}$
$^{19}\text{F}(n,p)^{19}\text{O}$	$\sigma_{14} = 14 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$	$T = 0,48 \text{ s}$
$^{19}\text{F}(n,2n)^{18}\text{F}$	$\sigma_{14} = 60,6 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$	$T = 112 \text{ m } (\beta^+)$

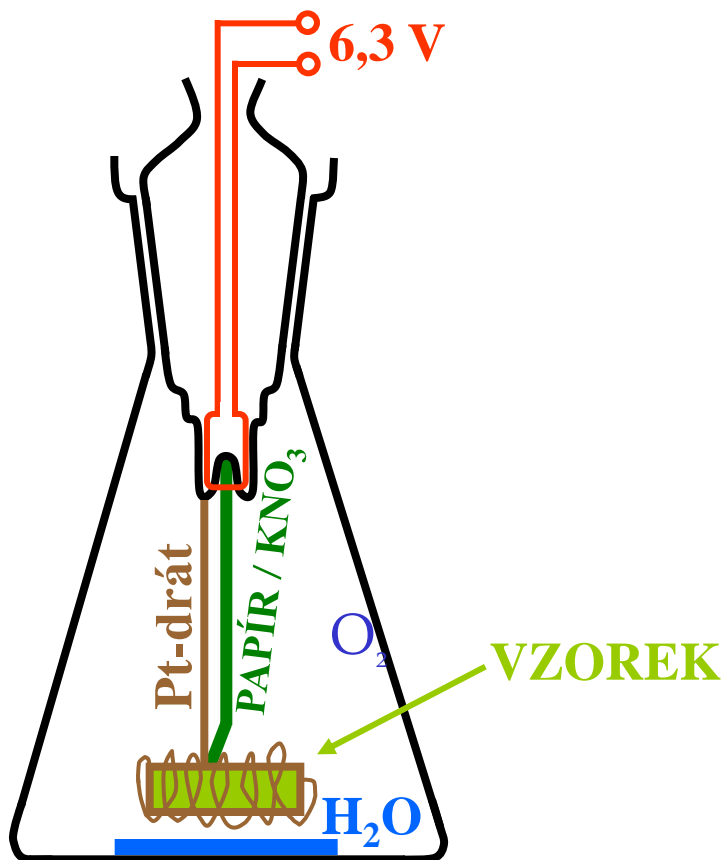
Neutronová aktivační analýza (51)

Radiochemická NAA

Chemické zpracování před ozářením.

Zejména biologické materiály – spálení, analýza popela (pozor na těkavé prvky!).

Př.: Schönningerova metoda



50 – 100 mg materiálu na lodičce z filtračního papíru napuštěného KNO₃

Náplň – O₂

Na dně zředěná HCl

Zapálení nažhavenou Pt-spirálou

Pozor na záchyt Ag, Au, Pb na vlákně!

Neutronová aktivační analýza (52)

Radiochemická NAA – 2

Chemické zpracování po ozáření.

1) Přidávání nosičů:

- před rozpouštěním
- formy, které se nesrážejí
- pokud možno provést redox cyklus
- pozor na přítomnost komplexotvorných činidel
- pozor na radiokoloidy
- pozor na izotopovou výměnu (např. $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ v HCl $T_{1/2} = 2$ min, ale v $\text{HClO}_4 = T_{1/2} = 14$ hod; $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ velmi rychlá, ale $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ $T_{1/2} > 80$ dní).

2) Rozpouštění:

- směsi s HCl (+ H_2SO_4 , nebo + HClO_4) – často významné ztráty, proto HCl co nejméně, raději HNO_3 , HClO_4 nebo jejich směsi
- HNO_3 + HClO_4 – žádné ztráty pro Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mo, Se, Ag, Sr, Zn, malé pro Hg
- dobré HNO_3 + HClO_4 + H_2SO_4 – ne při hodně Ca, Pb
- H_2SO_4 – ztrácí se P, HClO_4 – ztrácejí se některé těkavé oxidy₆₄
- tavení pevných látek – nejlepší $\text{NaOH} + \text{KNO}_3$ 25 : 1.

Neutronová aktivační analýza (53)

Radiochemická NAA – 3

3) Odstraňování matrice:

a) Stanovení nečistot v materiálech matrice – příklady:

- Se – destilace SeBr_4
- Ti – z 1M HF + 9M HCl se většina nečistot zachytí na anexu (Dowex 1-X8), projde jen Cr, Na a Ag. Převedení do 1M HF, zachytí se Ti – Cr, Na a Ag v eluátu.
- Sb, As, Ge, Se, Sn – destilace XCl_n , případně XBr_n
- Cr – destilace nebo extrakce CrO_2Cl_2
- Ga, Fe – extrakce XCl_3 do Et_2O
- grafit – převod na CO_2
- Hg – destilace s vodní parou
- Os, Ru – destilace OsO_4 (z $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$), RuO_4 (z $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaBrO}_3$)
- Si – převod na SiF_4
-

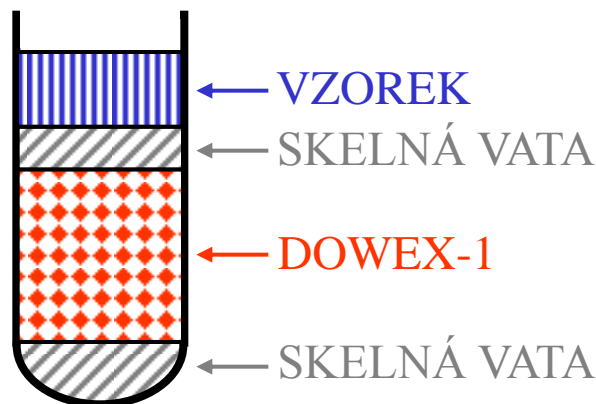
Neutronová aktivační analýza (54)

Radiochemická NAA – 4

3) Odstraňování matrice – 2:

b) Biologické vzorky. Problém – odstranění Na:

- srážení NaCl směsí n-butanol + HCl (výtěžky!)
- srážení Na⁺ 5-benzamino-antrachinon-2-sulfonovou kys. (spolusráží se Zr, Cr, Al, Y, Ln)
- srážení stanovovaných prvků jako sirníky a oxináty (v roztoku alk. kovy, kovy alk. zemin, B, C, N, O)
- zachycení stanovovaných prvků na anexech – např. Se z 6M HCl



- zachycení Na⁺ na kyselině polyantimoničné (hydratovaný kys. antimoničný – HAP) – až 30 mg Na / 1 g HAP, kolony i staticky, z 12M HCl navíc jen Ta, z 6M HCl částečně Cs, Sr, Ba, Ra, Pa.

Neutronová aktivační analýza (55)

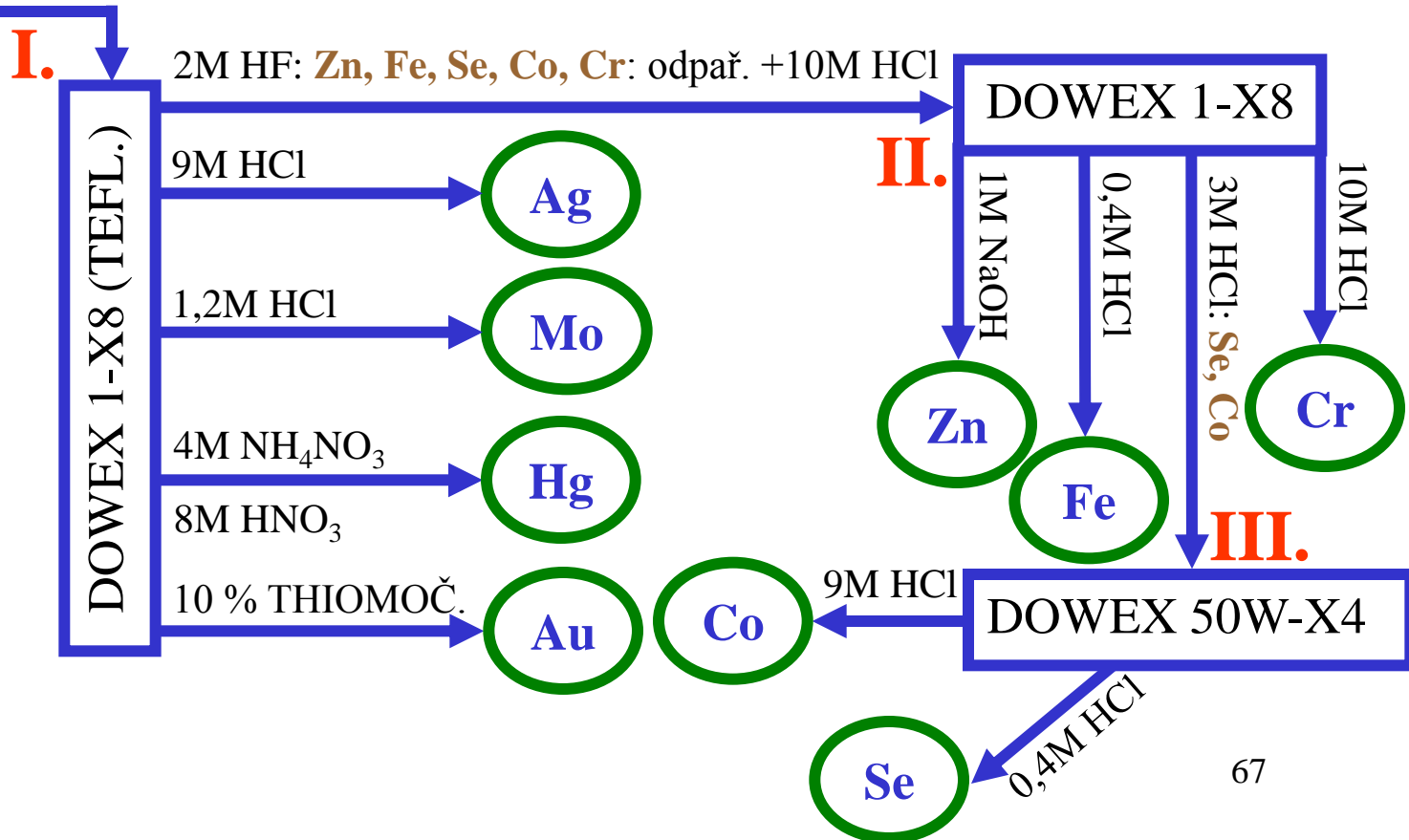
Radiochemická NAA – 5

4) Separace

Obvykle pouze tzv. **Grupová separace** – skupinky 3 – 5ti prvků, jejichž spektra gama neinterferují. Extrakce, ionexy, srážení...

Příklad: Analýza rostlinného popela po Schönningerově mineralizaci

1. VZ + HNO₃, odpařit
2. + 8M HCl + H₂O₂, odpařit
3. + HF (40%), var, 10x zředit H₂O



Neutronová aktivační analýza (56)

Radiochemická NAA – 6

5) Stanovení výtěžků (= stanovení přidaných nosičů)

a) Radiometrické

Přidáme jiný izotop téhož prvku (nevzniká při ozařování, dlouhý poločas), měříme před a po separaci.

Př.: Stanovení V pomocí ^{52}V ($T_{1/2} = 3,75$ min) – nosič V označíme ^{49}V ($T_{1/2} = 16$ dní).

b) Reaktivací

Znovu ozáříme rozseparované prvky – stanovíme nosič.

2. ozařování – čisté prvky (pokud možno vyčkáme rozpadu radioizotopů) \Rightarrow žádné chemické operace, jen měření.

Př.: Stanovení Mn pomocí ^{56}Mn ($T_{1/2} = 2,5$ hod):

Ozáříme vzorek a standard, ke vzorku + nosič Mn, separace jako MnO_2 , měření vzorku i standardu. Separovaný MnO_2 po vymření ^{56}Mn znovu ozáříme – stanovení množství nosiče po separaci. Poměr = výtěžek.

Neutronová aktivační analýza (57)

Radiochemická NAA – 7

5) Stanovení výtěžků – 2

c) Substechiometrie – výtěžek není třeba stanovovat.

Zpracováváme stejně vzorek i standard, do obou stejné množství nosiče ($m' = m_s'$), SUB separace \Rightarrow v separovaném vzorku i standardu stejné množství nosiče ($m'' = m_s''$)

$$A = A_{mer} \frac{m'}{m''} \quad \frac{m_x}{m_s} = \frac{A_x}{A_s} = \frac{A_{x,mer} \cdot \frac{m'}{m''}}{A_{s,mer} \cdot \frac{m'_s}{m''_s}} \stackrel{SUB}{=} \frac{A_{x,mer}}{A_{s,mer}}$$
$$m_x = m_s \frac{A_{x,mer}}{A_{s,mer}}$$

Vyšší konc. prvku než při IZA \Rightarrow vyšší konc. činidla \Rightarrow nižší pH \Rightarrow jdou i prvky, které v IZA nejdou.

$pH \geq 1/N \log K - \log 0,001 c_{HA}$ (c_{HA} zde obvykle $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$)

Výhodné pro stanovení 1 – 2 prvků ve vzorku.

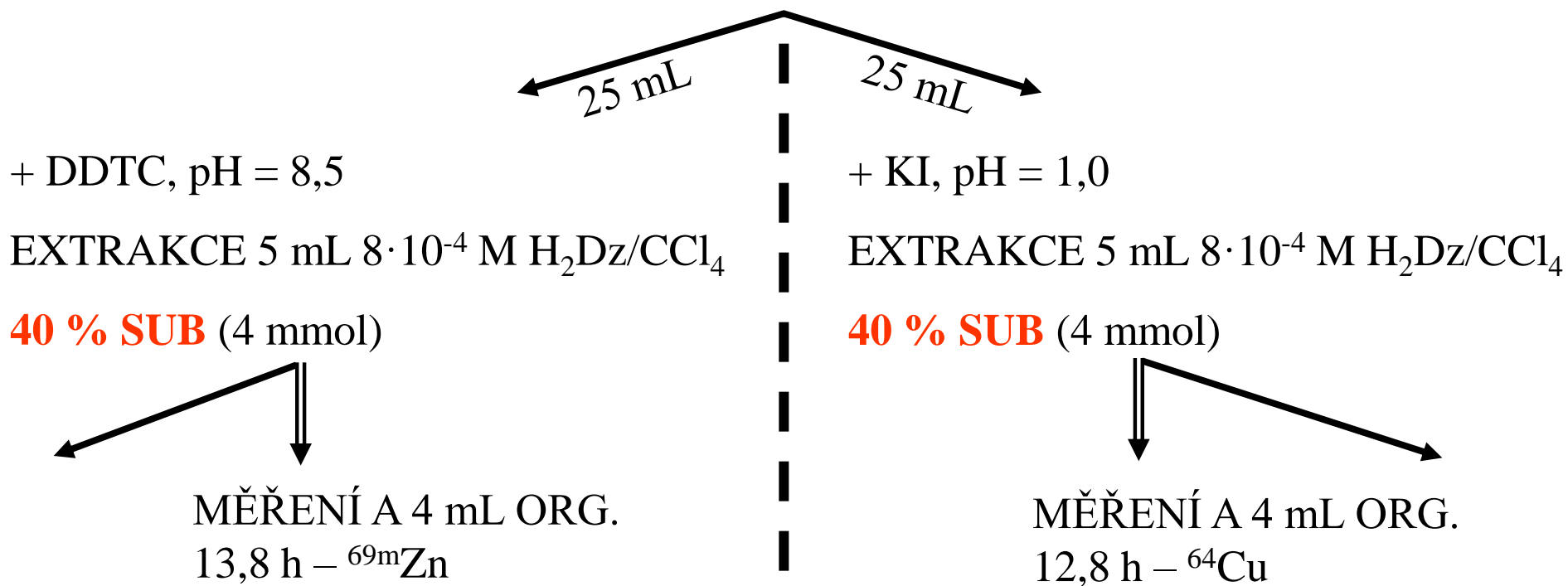
Neutronová aktivační analýza (58)

Radiochemická NAA – 8

5) Stanovení výtěžků – 3

c) Substechiometrie – 2

Příklad: Stanovení Zn a Cu v GeO_2 . Ozáříme, přidáme po 10 mmol ZnSO_4 a CuSO_4 , rozpustíme v NaOH , neutralizujeme H_2SO_4 (celkový $V = 50$ ml). Totéž se standardy.



Neutronová aktivační analýza (59)

Radiochemická NAA – 9

5) Stanovení výtěžků – 4

c) Substechiometrie – 3

Většinou složitější.

Příklad: Stanovení As v křemíku.

Ozáříme, přidáme As^{III} + Sb^{III} , rozpustíme v HNO_3 + HF (převod As^{III} na As^{V}), odpaření, převedení do 3M HCl.

- 1) Extrakce DEADTC (dithiokarbamid diethylamonia) do CCl_4 – org. = odpad, aq – As + Sb
- 2) + KI + kys. askorbová \Rightarrow As (Sb) \rightarrow (III), zředění na 1M HCl. Extrakce kupferonem do CHCl_3 , org. = odpad (Sb), aq – As.
- 3) Úprava na 2,5M HCl. Substechiometrická extrakce ZnDTC (diethyldithiokarbamid zinečnatý) do CHCl_3 .