

Radioanalytické metody

I. Indikátorová analýza

J. John

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

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

Elektronická verze připravena s podporou



Literatura

- J. Tölgyessy, M. Kyrš: Radioanalytical Chemistry I, II, J. Willey, N.Y. / Veda Bratislava, 1989
- J. Tölgyessy, Š. Varga: Nukleárna analytická chémia, Alfa Bratislava, 1976
- J. Tölgyessy, Š. Varga: Nuclear Analytical Chemistry 1 - 5, SAV Veda Bratislava, 1971-1976
- J. Zýka a kol.: Analytická příručka, 3. vyd., díl 2, kap. 30, SNTL Praha 1980
- V. Majer: ZUJCH, SNTL Praha, 1985

Historický úvod, význam

Vznik:

Manchester (Rutherfordova laboratoř)

G. Hevesy – oddělit RaD od Pb – bez úspěchu

Závěr: Pb lze „označit“ RaD a pak dokázat stopy olova na základě aktivity!

Hevesy – Paneth (1913) – stanovení rozpustnosti PbS

Význam:

Pík 1960-1970, nyní konkurence ICP, ICP-MS a další, zejména hmotnostně-spektrometrické metody

RA metody drahé.

Proto zejména:

- vše, kde aktivita již je
- specifické případy

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

Charakteristika

1. Indikátorová analýza

Přidáme izotop („označíme“) - z radioaktivity (změny izotop. poměru) usuzujeme na chování. Přirozeně radioaktivní \equiv přirozeně indikované.

2. Izotopová zředovací analýza

Stanovení koncentrace pomocí stanovení změny ve specifické aktivitě.

3. Radioreagenční metody

Stanovení látky pomocí chemické reakce s vhodným činidlem – jedno radioaktivní.

4. Aktivační analýza

Ozáření - jaderná reakce - měření indukované radioaktivity nebo počtu vylétajících částic.

5. Metody založené na absorpci a rozptylu jad. Záření

Analýza na základě zeslabení nebo rozptylu IZ vzorkem, vzorek neaktivní.

6. Emisní metody

Analýza pomocí měření sekundárního záření vzbuzeného vnějším IZ, vzorek neaktivní.

Indikátorová analýza

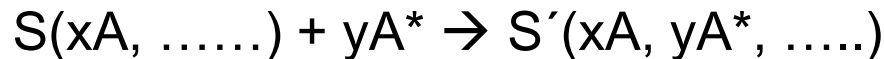
Podmínky:

Látka radioaktivně (izotopicky) označena, známo množství a aktivita (specifická aktivita).

Výhody:

Citlivost, není třeba dokonalá izolace, někdy ani odběr vzorku).

Princip indikace:



Změna



potom

$$\frac{x}{y} = \frac{x'}{y'} \quad \text{a tedy} \quad x = x' \frac{y}{y'}$$

Pozor: Izotopový efekt!

Indikátorová analýza – Příklady

1. Důkaz a stanovení plynů. Důkaz existence hydridu bismutu (Paneth 1918) - nálet ThB (Pb, 10,6 h) a ThC (Bi, 1 h) na Mg. Po rozpuštění v plyné fázi jen Bi (BiH_3).
2. Stanovení tensí par kovů, slitin, sloučenin. Studium těkavosti.
3. Sledování přeměn látek pomocí změny emanační schopnosti.
4. Výzkum adsorpce plynů. Rn na OH^- , CO_2 na kovech...
5. Difúze a samodifúze v plynech a kapalinách.
6. Výzkum rozdělovacích rovnováh mezi dvěma fázemi.
7. Adsorpce z roztoků, zejména stopových koncentrací
8. Výzkum povrchově aktivních látek.
9. Studium rozpustnosti a srážecích pochodů.
10. Výzkum a přezkoušení analytických a separačních metod.
11. V chromatografii.
12. Radiodiagnostika.
13. Určování objemů (krev v těle).

$$V_0 a_1 = (V_0 + V) a_2$$

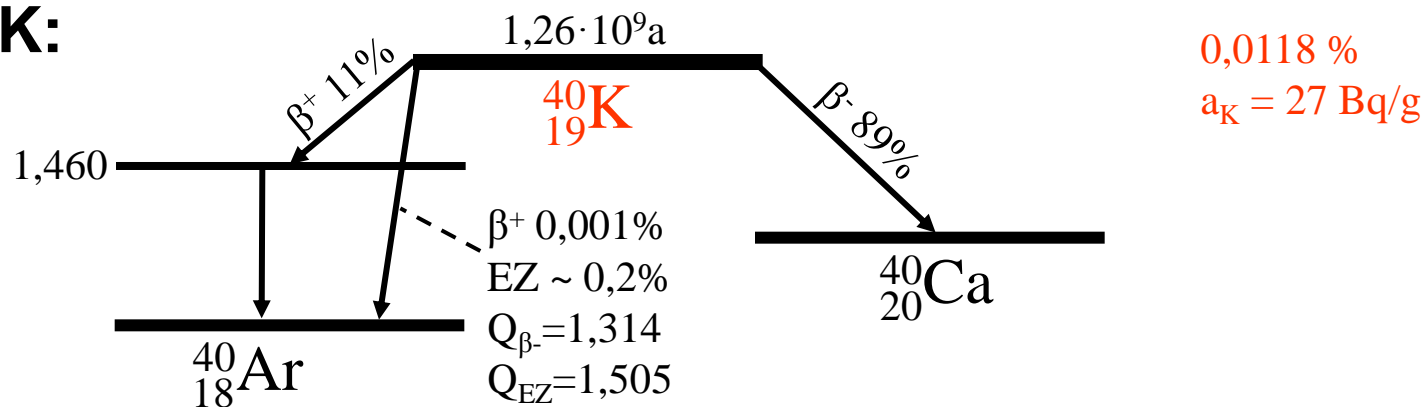
Analýza přirozeně indikovaných

NEDESTRUKTIVNÍ METODY

Přirozeně radioaktivní – žádné stabilní izotopy

Přirozeně indikované – některý aktivní: **K-40**, **Rb-87**, In-113+115, La-138, Sm-147 (α), Lu-176, Re-187, Ca-48, Zr-96, Sn-124, Te-130, Nd-150, W-180 (α), Bi-209 (α)

^{40}K :



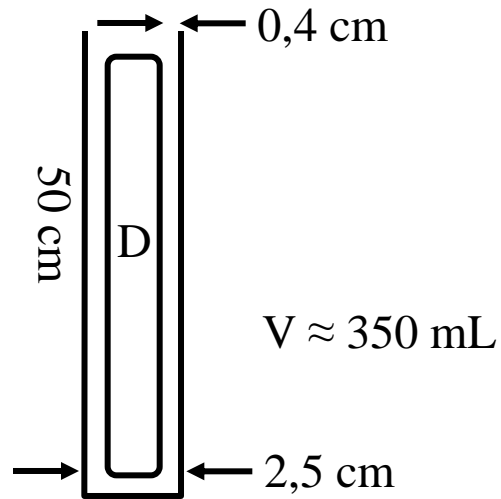
Pouze makromnožství

Beta (vliv samoabsorpce) vs. Gama (jen velké objemy - průmysl)

Roztoky vs. Prášky

GM vs. NaJ(Tl), případně HPGe (analýzy přírodních vzorků)

Analýza přirozeně indikovaných (2)



roztoky:

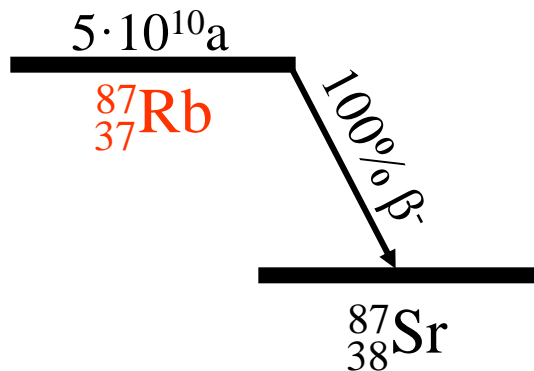
1M roztok K ~ 400 imp/min

M.S. ~ 0.05 mol/L

Pevné vzorky: M.S. 0,05 g K

Kaligraph VA-T-10: 0-66% K., abs.chyba 0,15%

^{87}Rb



27,85%

$a_{\text{Rb}} = 880 \text{ Bq/g}$

$Q_{\beta^-} = 0,274$

Analýza přirozeně radioaktivních (U, Th, Ra)

Dříve – pouze **INTEGRÁLNÍ METODY**:

1. Metoda alfa

- ionizační komory
- mineralogické výbrusy nebo prášky
- „nekonečně tlusté“ vzorky - srovnávání se standardem.

Požadavky:

- radioaktivní rovnováha
- neemanující vzorky.

Citlivost až $10^{-3}\%$ (10^{-6}g) U, Th rudy cca 3x méně radioaktivní.

Nasyčená vrstva - hrubá kvalitativní metoda.

2. Metoda beta

Vzorky v nasycené vrstvě cca $1\text{g}/\text{cm}^2$.

Emanování má malý vliv (většina beta před radonem, dlouhodobé RaD + RaE se emanováním neztrácejí).

3. Metoda gama:

Větší množství U a Th (v 50 litrech až $10^{-4}\%$ U).

Lze přímo v hornině (vrty). Až 10^{-5}g U na 1 g horniny.

Metoda $\beta - \gamma$

Princip – míchání dvou dvousložkových systémů se známým poměrem složek.

Destilát: $m_1, w_{\text{dest}} = 80 \%$

Voda: $m_2, w_{\text{voda}} = 0 \%$

Slivovice: $m = m_1 + m_2, w_{\text{slivovice}} = 55 \%$

Bilance EtOH: $(m_1 + m_2) * w_{\text{slivovice}} = m_1 * w_{\text{dest}} + m_2 * w_{\text{voda}}$

$$m_2 = m - m_1$$

$$m_1 * w_{\text{slivovice}} = m_1 * w_{\text{dest}} + (m - m_1) * (w_{\text{voda}} - w_{\text{slivovice}})$$

$$m_1 = \frac{m(w_{\text{voda}} - w_{\text{slivovice}})}{w_{\text{slivovice}} - w_{\text{destilát}} + w_{\text{voda}} - w_{\text{slivovice}}} = \frac{m(w_{\text{voda}} - w_{\text{slivovice}})}{w_{\text{voda}} - w_{\text{destilát}}}$$

Metoda $\beta - \gamma$ (2)

U-řada: 4 β – UX₂, RaB, RaC a RaE
2 γ – RaB, RaC

Th-řada: 3 β – MsTh₂, ThB, Th(C + C'')
3 γ – MsTh₂, ThB, ThC(C + C'')

Poměr intenzit beta a gama v U a Th různý.

Analýza dvoukomponentních rud:

- U – Ra
- U(+Ra) – Th

Uranový ekvivalent prvku:

Poměr intenzity záření prvku k intenzitě stejného druhu záření rovnovážného uranu při stejných podmínkách měření a při stejném množství (měření v tenké vrstvě) nebo při stejné koncentraci (měření v tlusté vrstvě, v %).

Metoda $\beta - \gamma$ (3)

Příklady hodnot U - ekvivalentů

(GM trubice)

Skupina	beta	gama
Uranu (UI, UX ₁₊₂)	0,52 (a)	0,02 (m)
Radia + rozp.	0,48 (b)	0,98 (n)
Thoria (celá řada)	0,18 (c)	0,43 (p)
Draslík	0,0002	0,0002

Metoda $\beta - \gamma$ (4)

U – Ra nerovnovážný

$$R_{\beta} = aQ_U^{VZ} + bQ_{Ra}^{VZ}$$

$$R_{\gamma} = mQ_U^{VZ} + nQ_{Ra}^{VZ}$$

$$R_{\beta} = \frac{N_{VZ}^{\beta} Q_{UR}}{N_{UR}^{\beta}}; \quad R_{\gamma} = \frac{N_{VZ}^{\gamma} Q_{UR} P_{UR}}{N_{UR}^{\gamma} P_{VZ}}$$

$$a = \frac{N_U^{\beta} Q_{UR}}{N_{UR}^{\beta} Q_U}$$

$$b = 1 - a$$

$$m = \frac{N_U^{\gamma} Q_{UR} P_{UR}}{N_{UR}^{\gamma} Q_U P_U}$$

$$n = 1 - m$$

$$Q_U^{VZ} = \frac{n}{n-b} R_{\beta} - \frac{b}{n-b} R_{\gamma}$$

N_{VZ} – četnost vzorku

N_U, N_{UR} – četnosti etalonů U – UR

P_U, P_{UR} – hmotnosti etalonů U – UR

Q_U^{VZ}, Q_U, Q_{UR} – obsah uranu v %

R_i – výsledek měření vyjádřený v ekvivalentních % rovnovážného uranu

a, b, resp. m, n – uranové ekvivalenty U a Ra pro β , resp. γ

Metoda $\beta - \gamma$ (5)

U – Th

$$R_{\beta} = Q_U^{VZ} + cQ_{Th}^{VZ}$$

$$R_{\gamma} = Q_U^{VZ} + pQ_{Th}^{VZ}$$

$$R_{\beta} = \frac{N_{VZ}^{\beta} Q_{UR}}{N_{UR}^{\beta}}; \quad R_{\gamma} = \frac{N_{VZ}^{\gamma} Q_{UR} P_{UR}}{N_{UR}^{\gamma} P_{VZ}}$$

$$c = \frac{N_{Th}^{\beta} Q_{UR}}{N_{UR}^{\beta} Q_{Th}}$$

$$p = \frac{N_{Th}^{\gamma} Q_{UR} P_{UR}}{N_{UR}^{\gamma} Q_{Th} P_{Th}}$$

$$Q_U^{VZ} = \frac{p}{p-c} R_{\beta} - \frac{v}{p-c} R_{\gamma}$$

$$Q_{Th}^{VZ} = \frac{1}{p-c} (R_{\gamma} - R_{\beta})$$

N_{Th} – četnost etalonu Th

P_{Th} – hmotnost etalonu Th

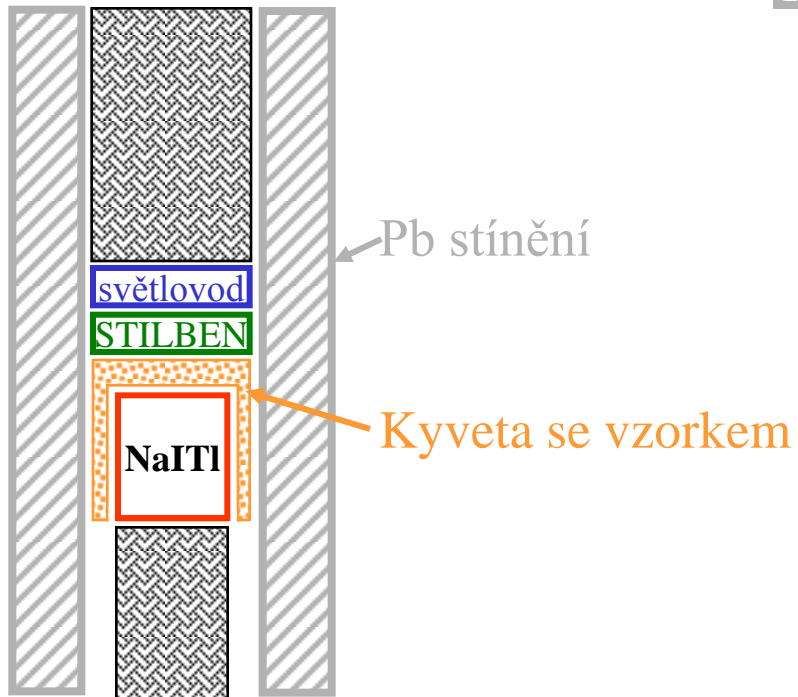
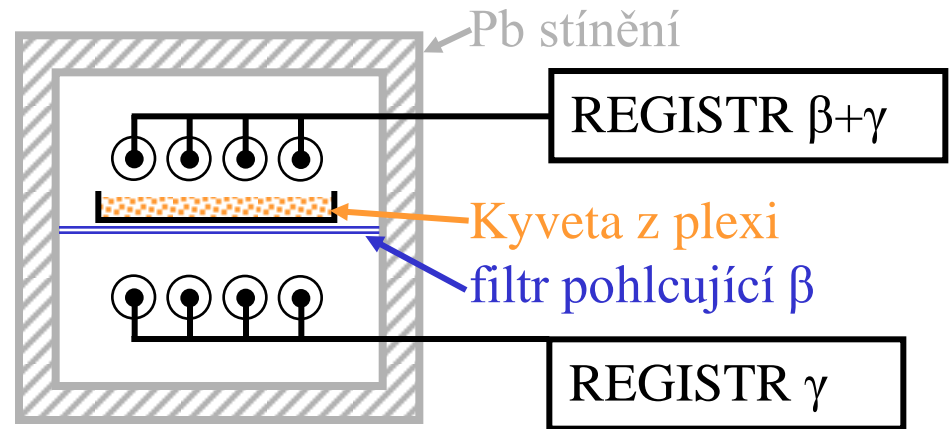
Q_{Th}^{VZ}, Q_{Th} - % thoria ve VZ a etalonu Th

R_i – výsledek měření vyjádřený v ekvivalentních % rovnovážného uranu

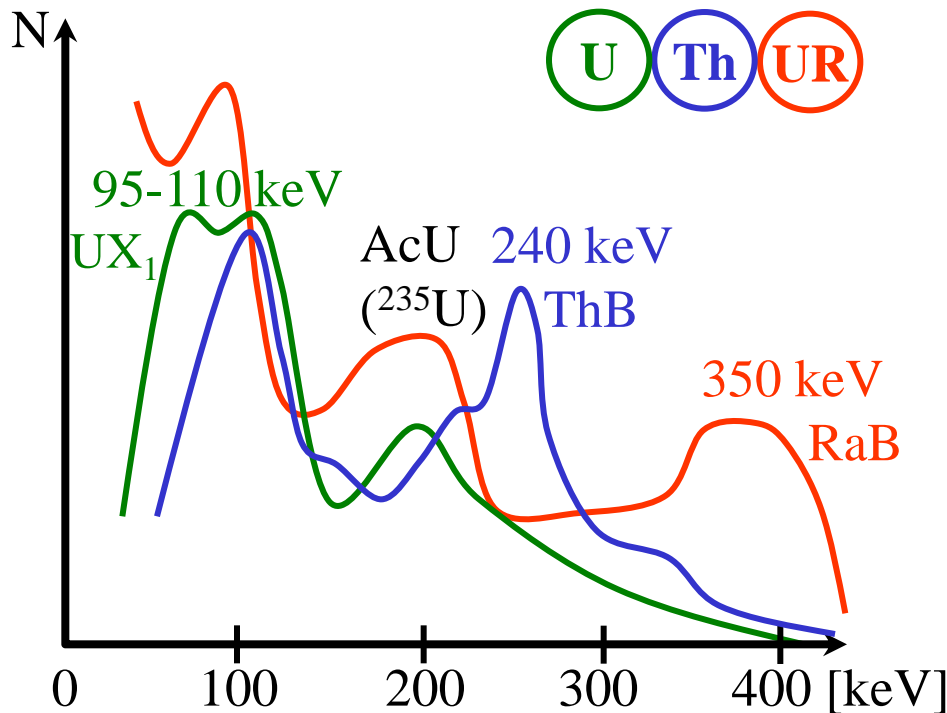
$p, \text{ resp. } c$ – uranové ekvivalenty Th pro $\beta, \text{ resp. } \gamma$

Metoda $\beta - \gamma$ (6)

Měření

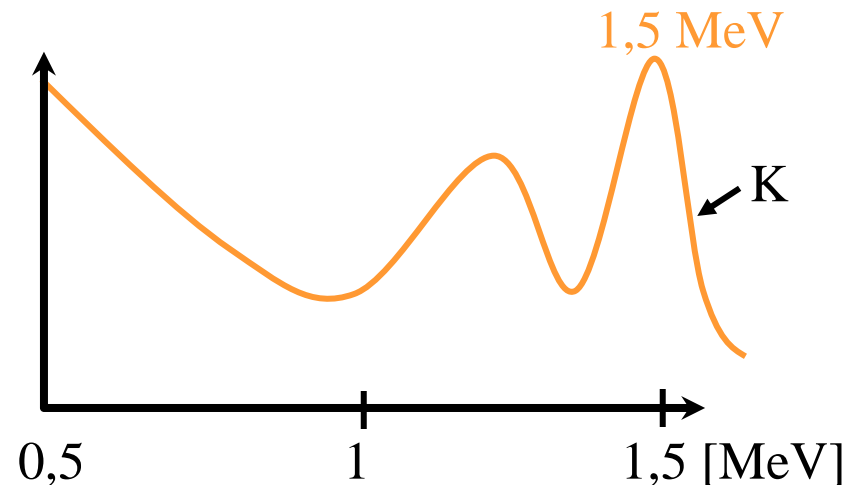


Spektrometrie s nízkým rozlišením: Čtyřkomponentní analýza



Stanovení U, Ra, Th, K

pomocí spektrometrie záření gama s nízkým rozlišením – NaI(Tl)



1. 95-110 keV	UX_1 (^{234}Th)
2. 240 (š.40 keV)	ThB (^{212}Pb)
3. 350 (š.40 keV)	RaB (^{214}Pb)
4. 1,5 MeV (180 keV)	^{40}K

Čtyřkomponentní analýza (2)

i = 1.kanál	95-110 keV	UX ₁ (²³⁴ Th)
2.kanál	240 keV / 40 keV	ThB (²¹² Pb)
3.kanál	350 keV / 60 keV	RaB (²¹⁴ Pb)
4.kanál	1,5 MeV / 0,18 MeV	⁴⁰ K

$$R_i = \frac{N_i^{VZ} Q_{UR} P_{UR}}{N_i^{UR} P_{VZ}}$$

$$R_i = E_i^U Q_U^{VZ} + E_i^{Ra} Q_{Ra}^{VZ} + E_i^{Th} Q_{Th}^{VZ} + E_i^K Q_K^{VZ}$$

R_i - aktivita vzorku vyjádřená v % rovnovážného uranu pro každý kanál (i)

N_i^j - četnost preparátu či příslušného etalonu (j) kanále (i)

P_j - hmotnost vzorku či příslušného etalonu (j) v g

Q_j - % obsahu příslušného prvku

E_i^j - uranové ekvivalenty pro jednotlivé prvky a kanály

Čtyřkomponentní analýza (3)

$$E_i^U = \frac{N_i^U Q_{UR} P_{UR}}{N_i^{UR} Q_U P_U}$$

$$E_i^{Ra} = 1 - E_i^U$$

$$E_i^{Th} = \frac{N_i^{Th} Q_{UR} P_{UR}}{N_i^{UR} Q_{Th} P_{Th}}$$

$$E_i^K = \frac{N_i^K Q_{UR} P_{UR}}{N_i^{UR} Q_K P_K}$$

Řešení soustavy rovnic $\rightarrow Q_U^{vz}, Q_{Ra}^{vz}, Q_{Th}^{vz}, Q_K^{vz}$
(jednotky – ekvivalentní % rovnovážného uranu)

Citlivost:

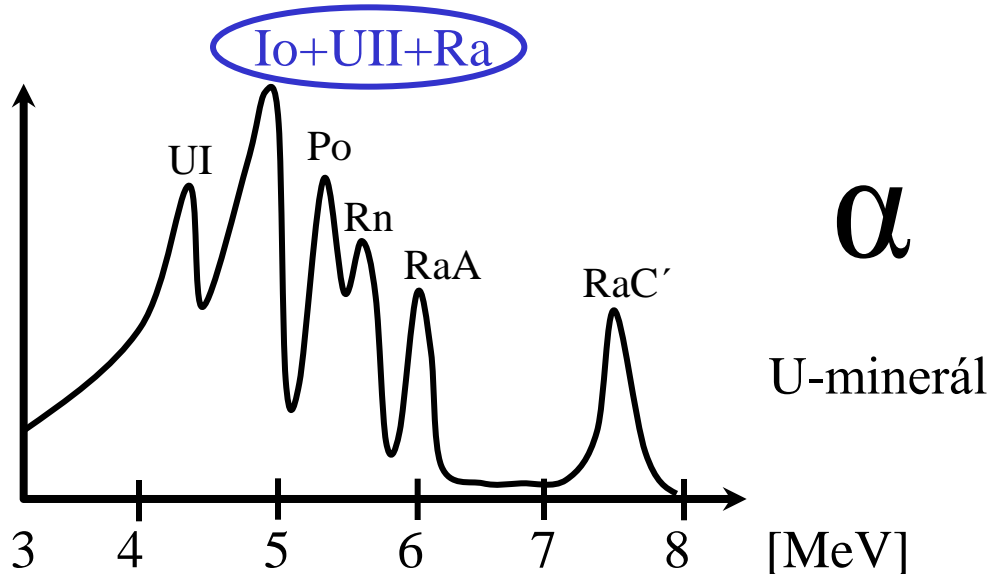
10^{-4} % uranu, 3.5×10^{-5} % radia, 5×10^{-5} % thoria a 0,05 % draslíku

Třísloužkové rudy (zanedbání ^{40}K – do 3 %).

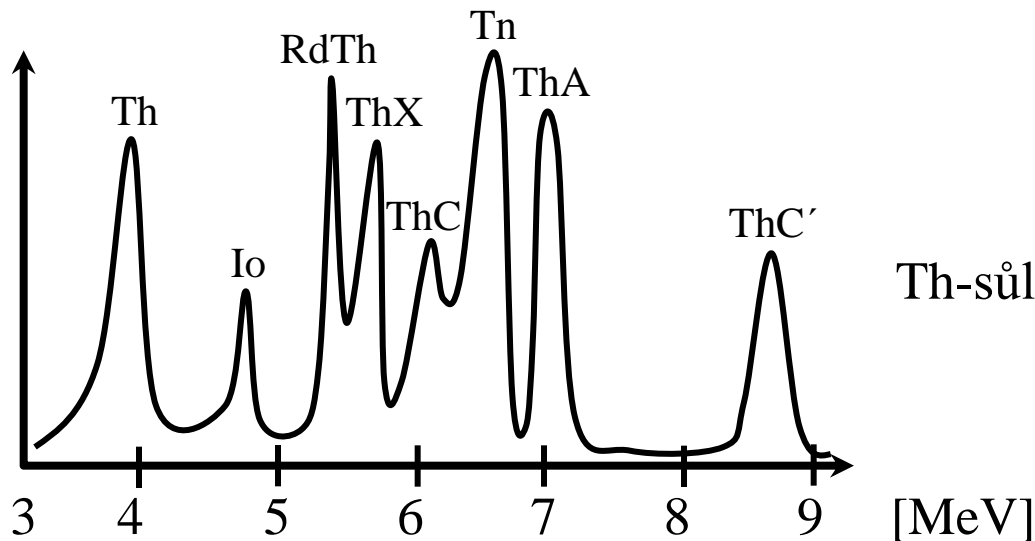
Dvousložkové – Th –U s neporušenou rovnováhou – jen 350 a 240 keV.

Spektrometrie s vysokým rozlišením

SPEKTROMETRIE ZÁŘENÍ ALFA



U-minerál



Th-sůl

- Velmi tenké vzorky max. $0,3 \text{ mg/cm}^2$ – odpařování suspenze.
- Velké vzorky $\sim 100 \text{ cm}^2$ ($\varnothing 10\text{-}15 \text{ cm}$), měření v ionizačních komorách.
- Citlivost cca 0,1 % uranu nebo thoria.
- Poměr velikostí píků vypovídá o emanování

Polovodičová spektrometrie záření gama

NaI(Tl): FWHM (660 keV) 8-10 %

Ge:

Energie [keV]	FWHM	
	[keV]	[%]
1332	2	0.15
660	1.8	0.3

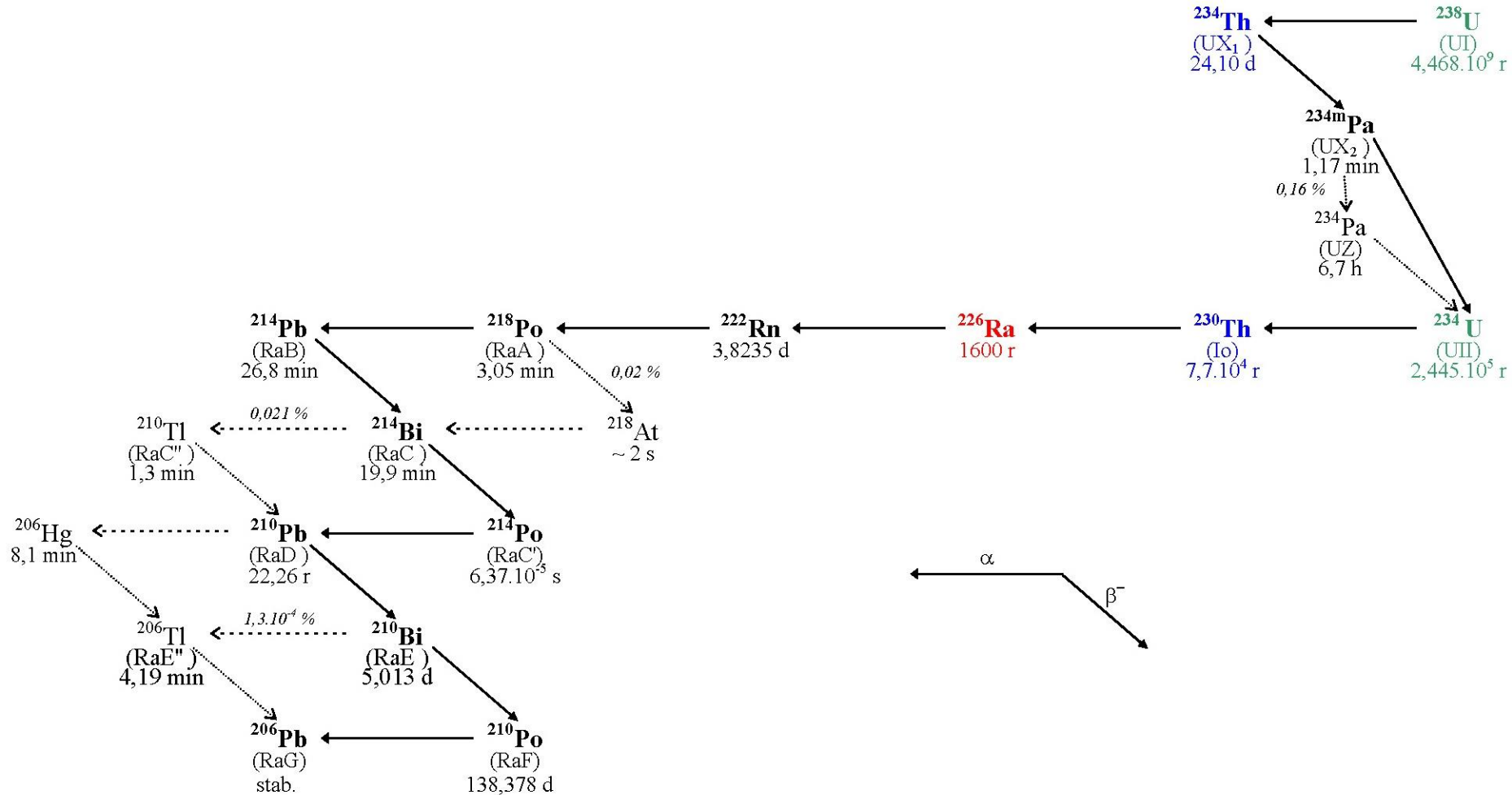
⇒ izolované píky

⇒ možnost stanovení jednotlivých izotopů U, Th i Ra

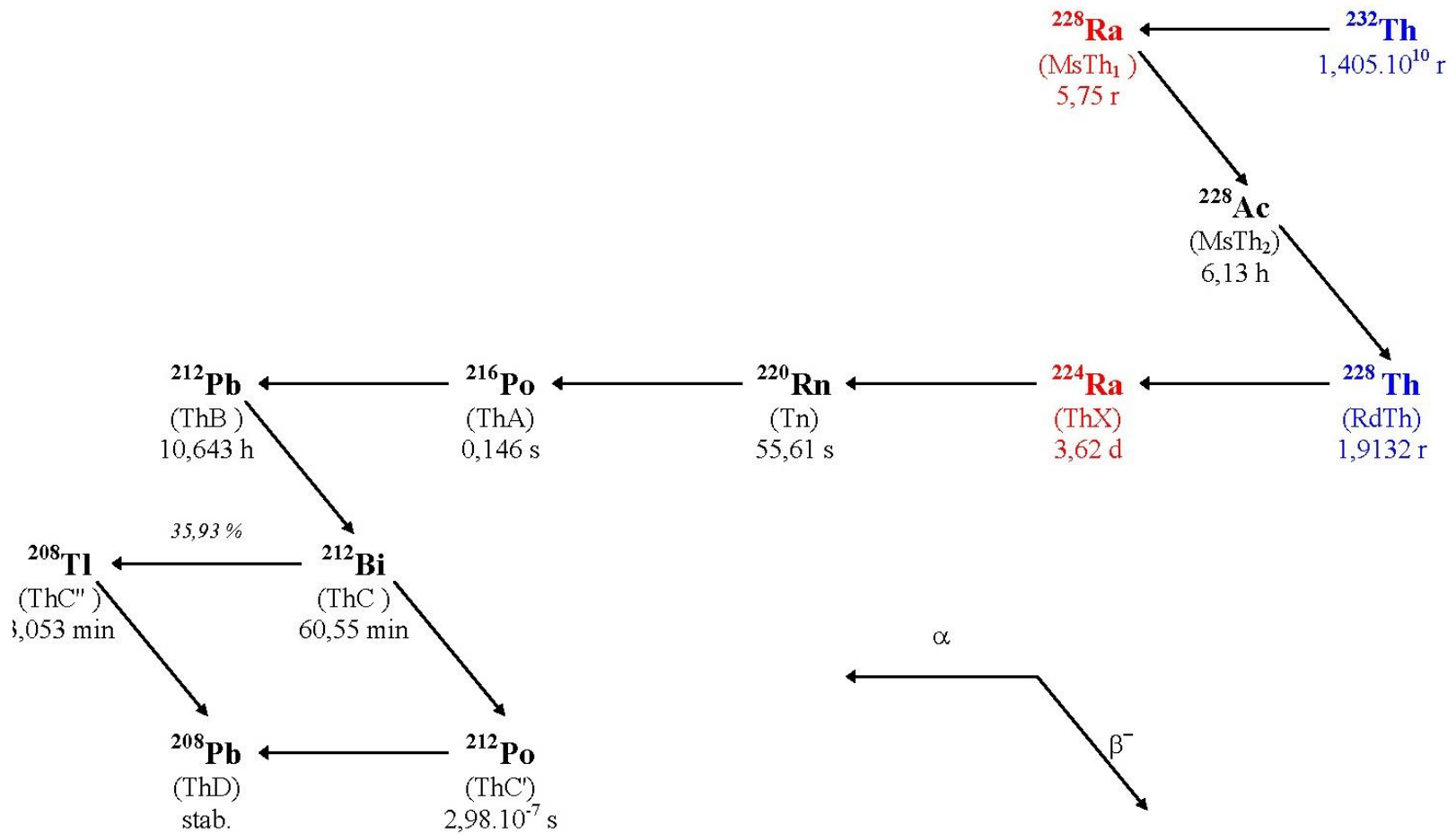
Základní možnosti:

- přímé stanovení konkrétního radionuklidu
- stanovení z aktivity dceřinných produktů v radioaktivní rovnováze nebo ve známém stupni ustavení rovnováhy.

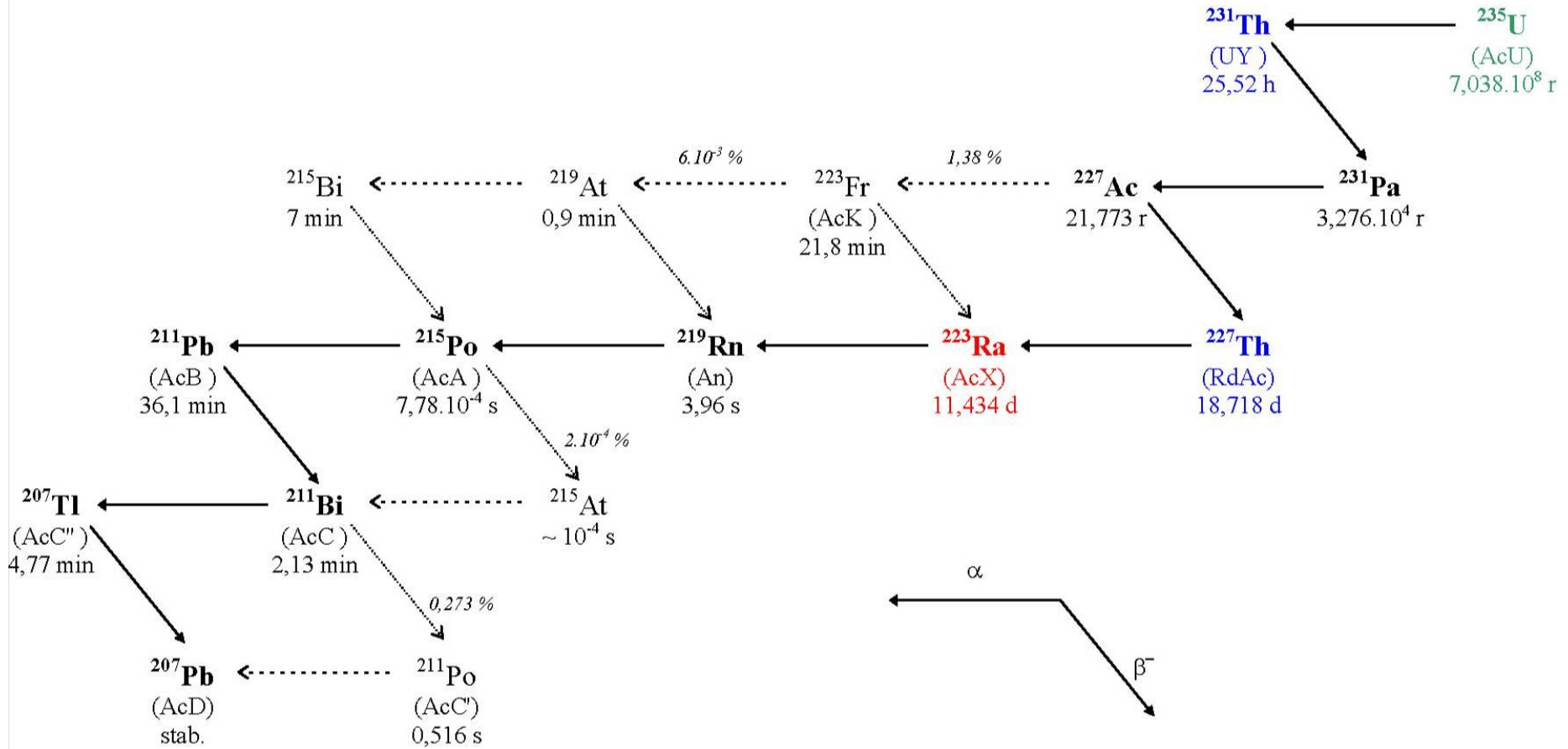
Uranová řada



Thoriová řada



Aktiniová řada



Stanovení izotopů uranu

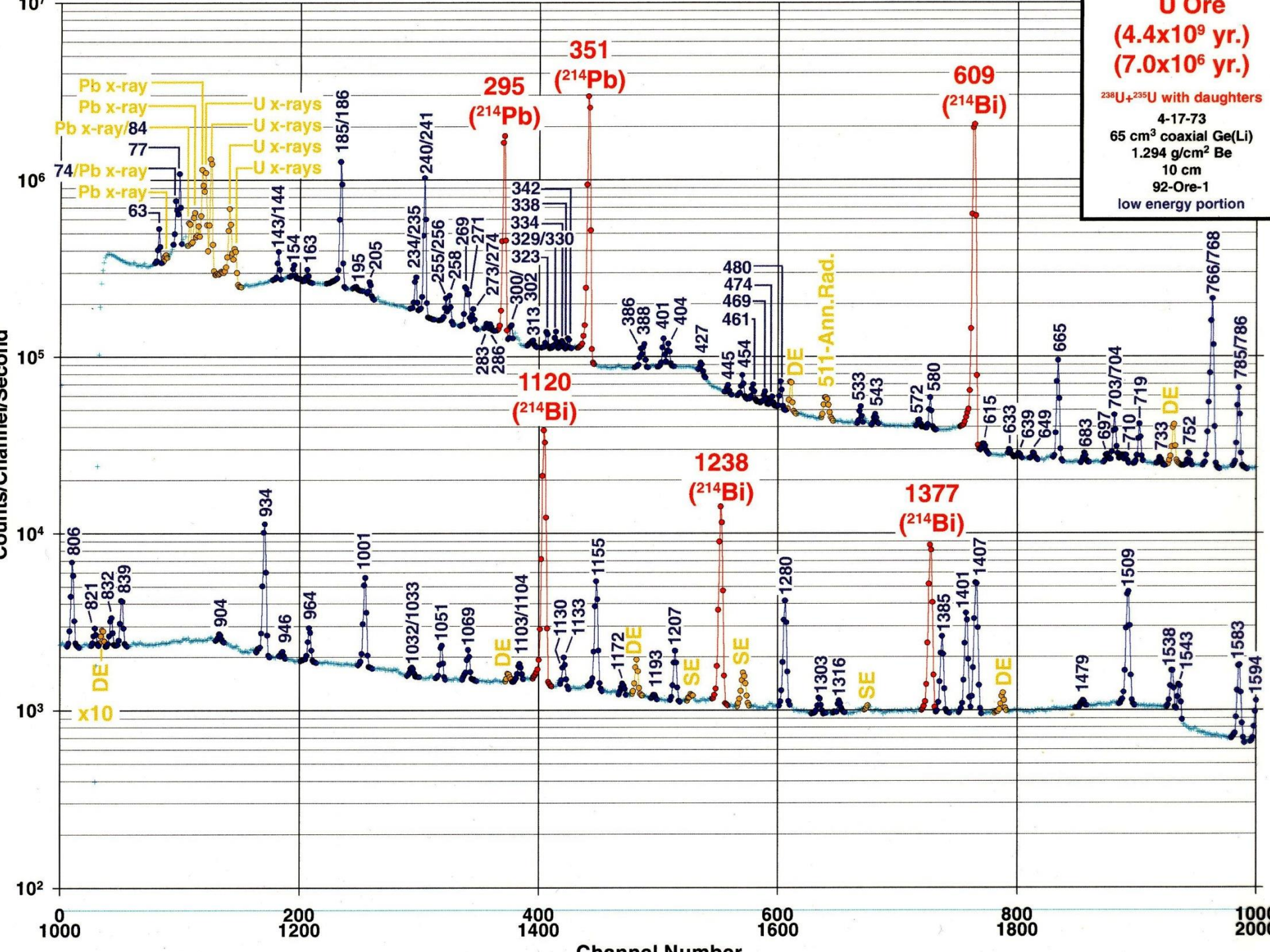
Stanovení ^{234}U

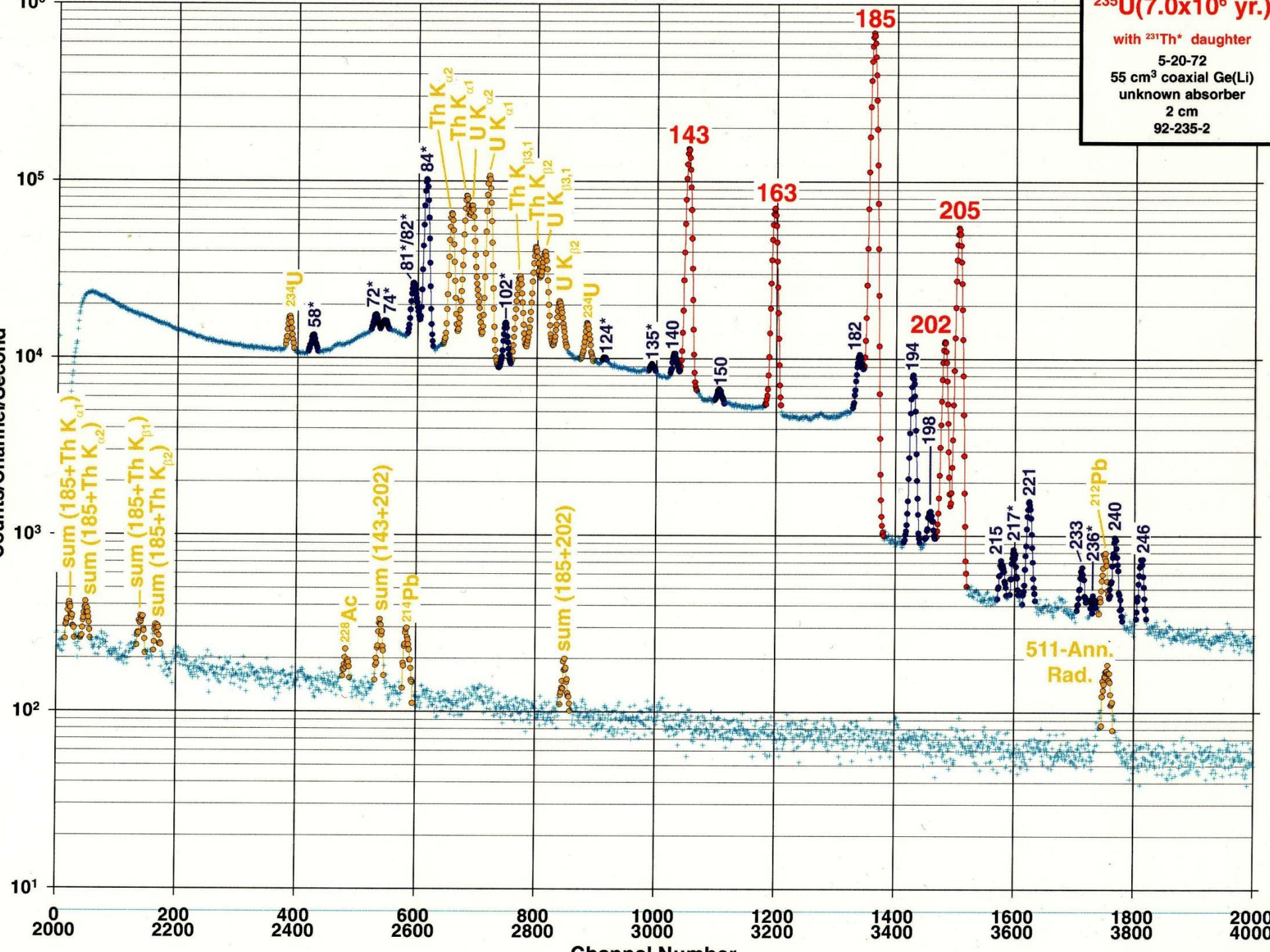
^{234}U (Ull) neemituje žádné fotony záření gama. Dceřinný radionuklid ^{234}U , ^{230}Th (lo), má poločas 77000 roků, není tedy možno vyčkat ustavení radioaktivní rovnováhy a užít jej pro stanovení.

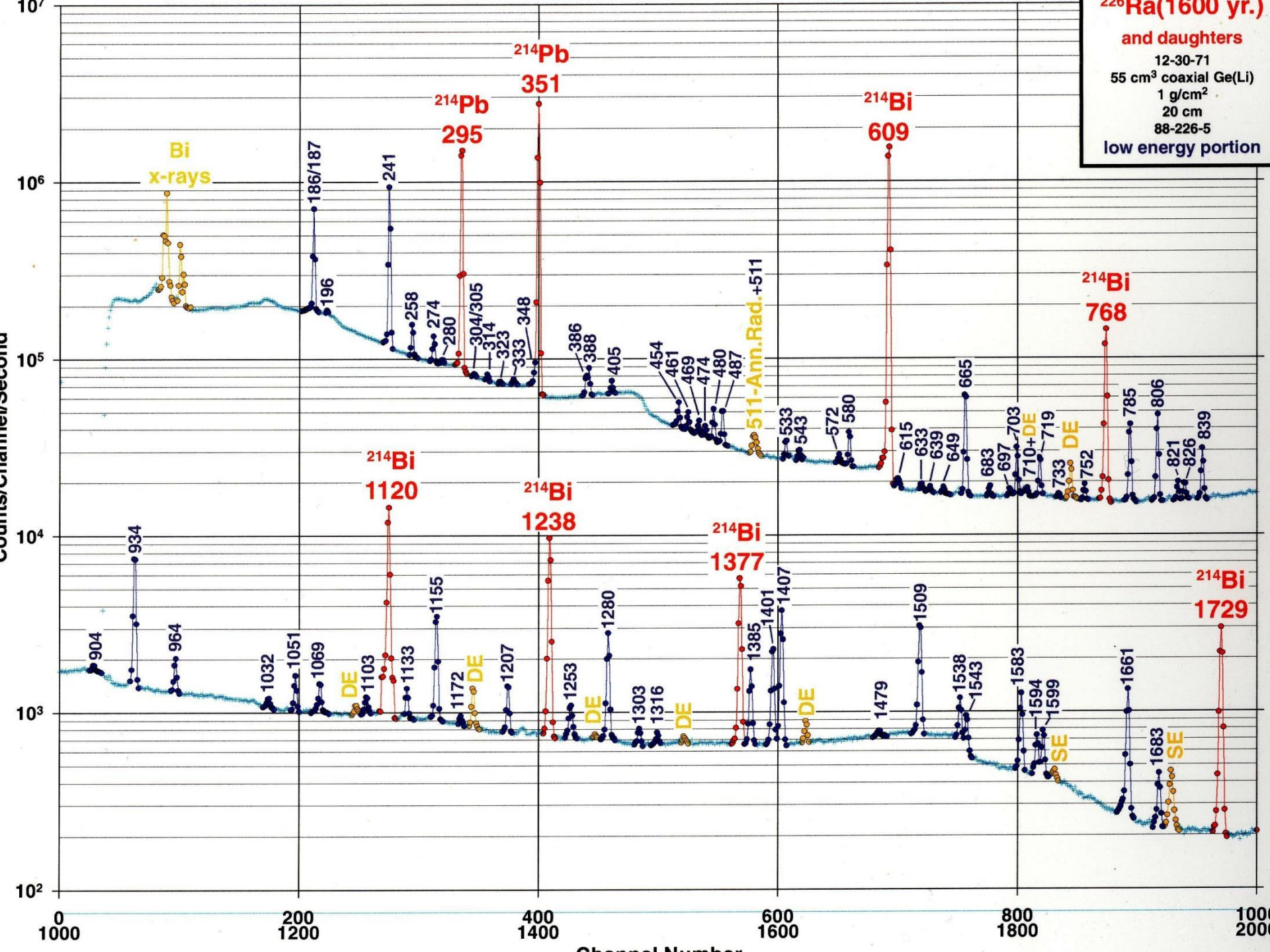
Stanovení ^{235}U

^{235}U (AcU) emituje fotony s energií 185,7 keV s výtěžkem 54 % a řadu dalších fotonů s podstatně nižšími výtěžky. Linka 185,7 keV bohužel interferuje s ^{226}Ra (186,2 keV).

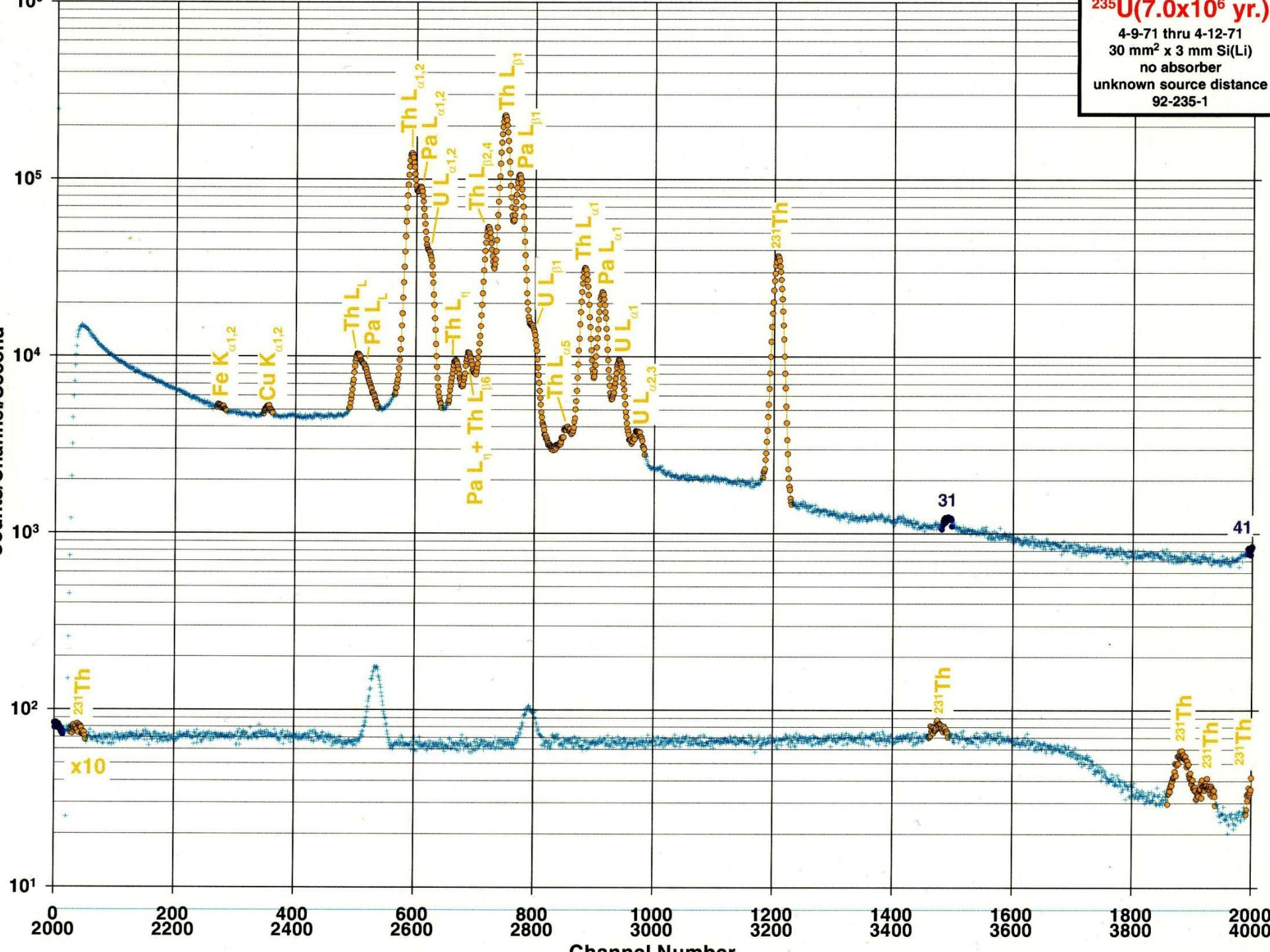
- Stanovení pomocí dceřinného ^{231}Th (UY) (poločas 25,52 h) $E_\gamma = 25,6$ keV (14,7 %). Problémy se spektrometrií záření gama s velmi nízkou energií.
- Odečíst z píku s energií 186 keV příspěvek ^{226}Ra , ale ^{226}Ra neemituje (kromě fotonů s energií 186,2 keV) žádné jiné fotony. Obě metody – znovuoobnovení nepříliš porušené radioaktivní rovnováhy za přibližně pětinasobek poločasu, tj. ~ 120 dní. Měření nejdříve ~ 4 měsíce po odběru vzorku.







^{235}U (7.0×10^6 yr.)
 4-9-71 thru 4-12-71
 30 mm² x 3 mm Si(Li)
 no absorber
 unknown source distance
 92-235-1



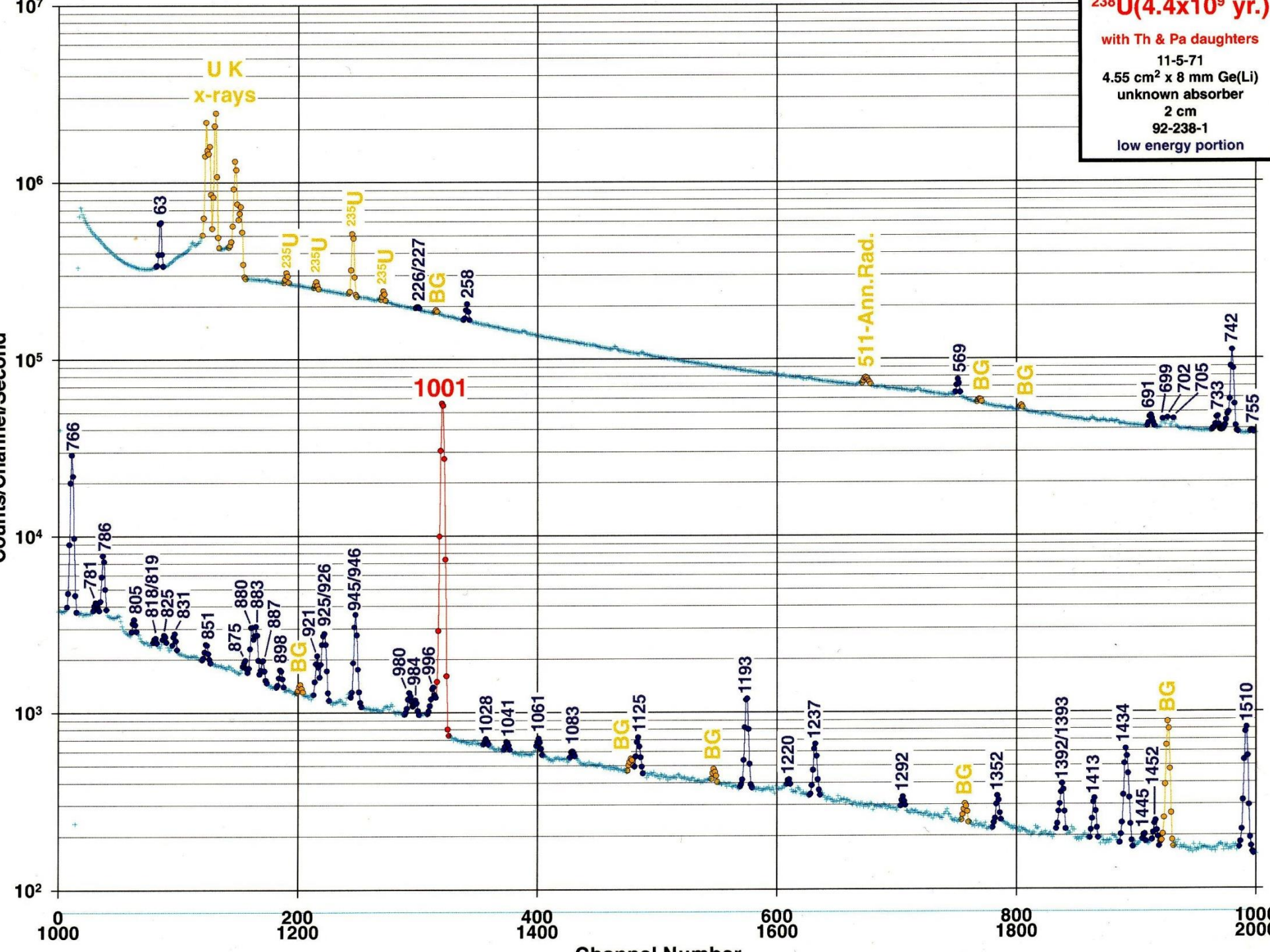
Stanovení izotopů uranu (2)

Stanovení ^{238}U

^{238}U (UI) neemituje žádné fotony záření gama s energií a intenzitou postačující pro analýzu.

- ^{234}Th (UX_1) (poločas 24,1 dne) emituje s výtěžkem 3,8 % fotony s energií 63,29 keV – korekce na samoabsorpci záření gama!
- Geneticky další radionuklid, $^{234\text{m}}\text{Pa}$, (UX_2) ($T_{1/2} = 1,17$ min) emituje fotony s energií 1001 keV a výtěžkem 0,59 % - použití pro stanovení uranu v půdách a horninách (ustavená radioaktivní rovnováha mezi UI a UX_1 a UX_2).

Obě metody – znovuoobnovení nepříliš porušené radioaktivní rovnováhy za přibližně pětinasobek poločasu, tj. ~ 120 dní. Měření nejdříve ~ 4 měsíce po odběru vzorku.



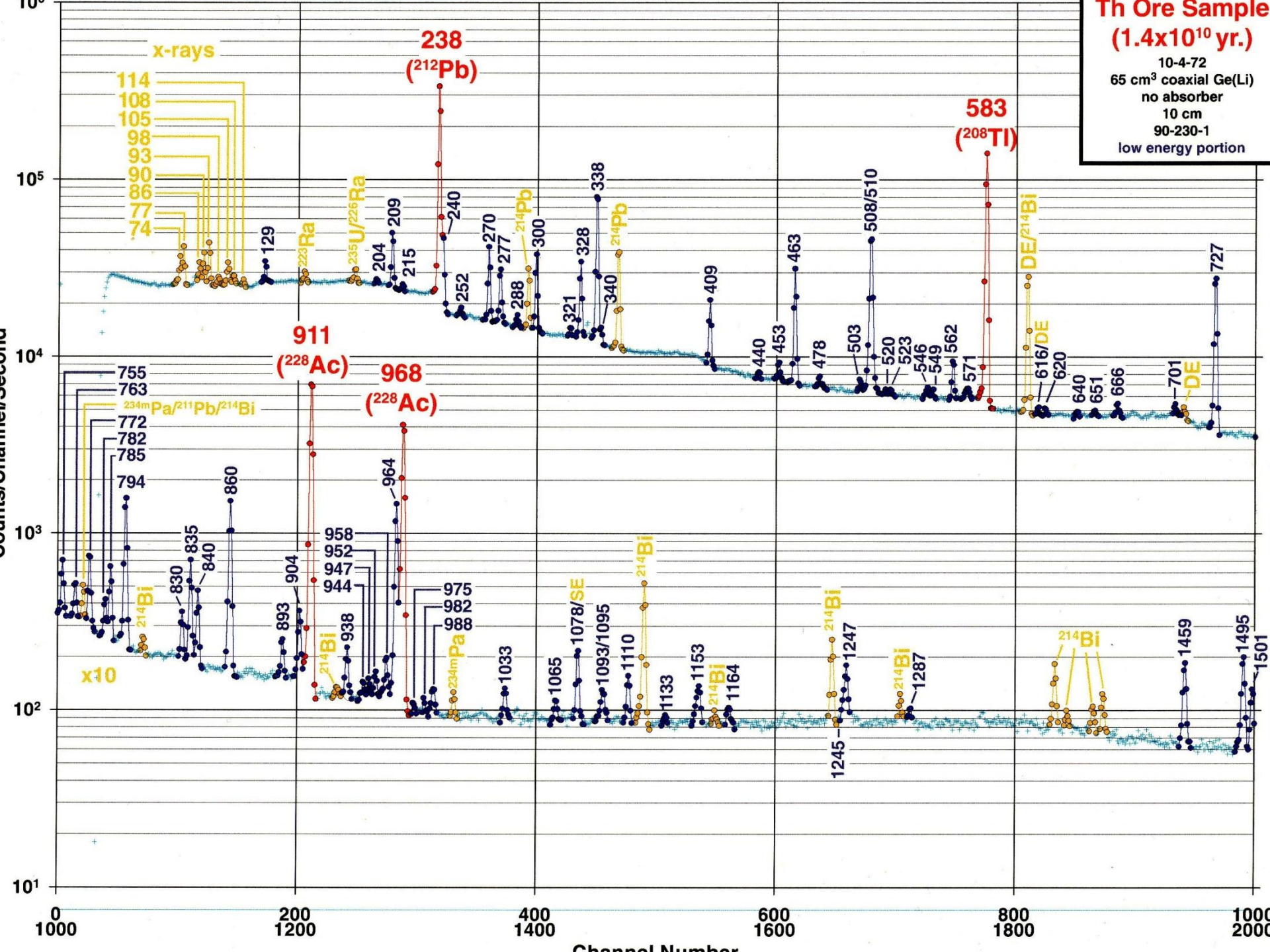
Stanovení izotopů thoria

Stanovení ^{232}Th

^{232}Th neemituje žádné fotony. Nepřímé stanovení není možné – první rozpadový produkt, ^{228}Ra (MsTh_1), má poločas 5,75 r.

Odhad:

V radioaktivní rovnováze je aktivita ^{232}Th , ^{228}Ra a ^{228}Th shodná. Lze předpokládat, že pokud bude měrná aktivita ^{228}Ra a ^{228}Th shodná, nedošlo k porušení radioaktivní rovnováhy a obsah thoria (^{232}Th) je možno vypočítat z aktivity jak ^{228}Ra , tak ^{228}Th . V případě porušené radioaktivní rovnováhy nelze!

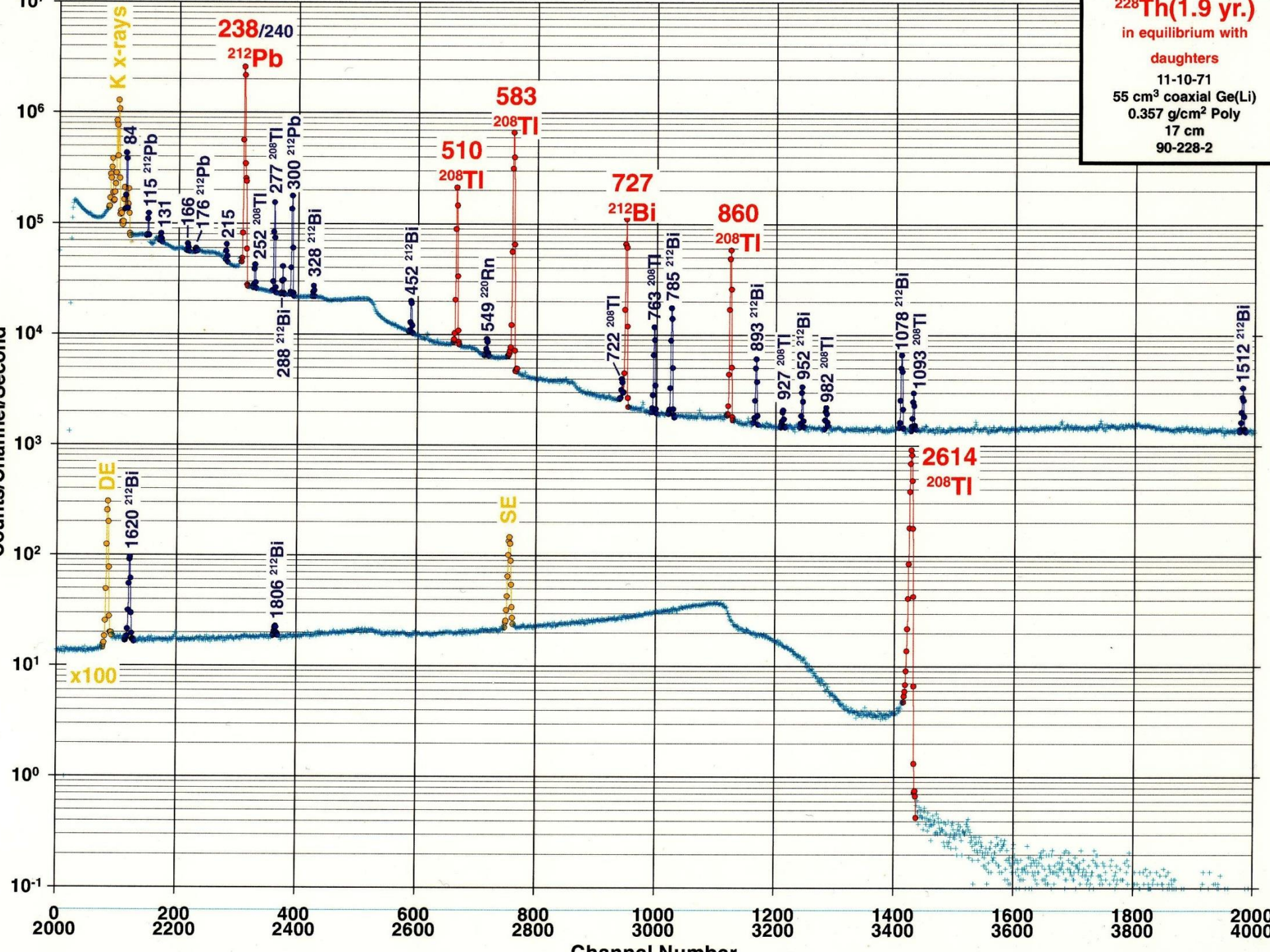


Stanovení izotopů thoria (2)

Stanovení ^{228}Th

^{228}Th (RdTh) emituje pouze linku s energií 84,4 keV. Nepřímé stanovení se provádí měřením aktivity dceřinných produktů - obvykle ^{212}Pb , ^{212}Bi a ^{208}Tl - po ustavení radioaktivní rovnováhy, tj. cca po jednom měsíci ($T_{1/2}[^{224}\text{Ra}] = 3,62 \text{ d}$). Vzhledem ke skutečnosti, že jeden z dceřinných produktů je plynný (Tn - ^{220}Rn), je uvedená doba dobou od hermetisace vzorku (nikoliv od jeho odběru).

- Aktivitu ^{212}Pb obvykle stanovujeme z intensity linky s energií 238,6 keV (výtěžek 43,1 %).
- Aktivitu ^{212}Bi obvykle stanovujeme pomocí jeho nejintenzivnější linky s energií 727,2 keV (výtěžek 11,8 %).
- Aktivitu ^{208}Tl obvykle stanovujeme z dvou nejintenzivnějších linek s energiemi 583,1 keV a 860,4 keV (výtěžky 84,2 %, respektive 12,5 %). Při výpočtu je třeba uvážit větvený rozpad ^{212}Bi (pouze 35,93 % rozpadů dává vznik ^{208}Tl).



Stanovení izotopů radia

Hlavní – ^{226}Ra , (α , 1600 r) dále ^{228}Ra (MsTh_1 , $T_{1/2} = 5,75 \text{ r}$, β^-), ^{223}Ra (AcX , $T_{1/2} = 11,434 \text{ d}$, α) a ^{224}Ra (ThX , $T_{1/2} = 3,64 \text{ d}$, α)

Stanovení ^{226}Ra

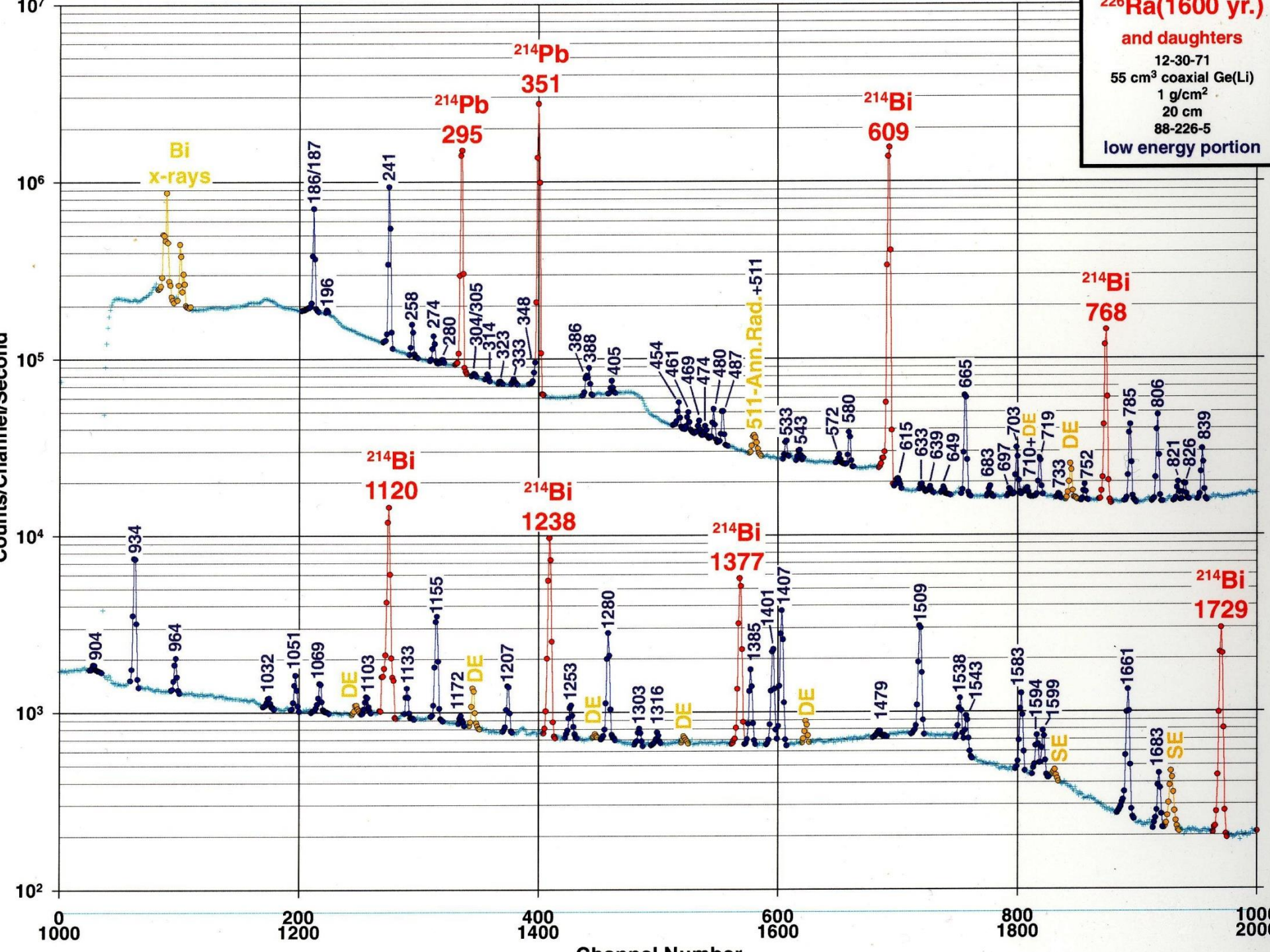
^{226}Ra emituje pouze fotony s energií 186,2 keV (3,28 %) – interference s ^{235}U .

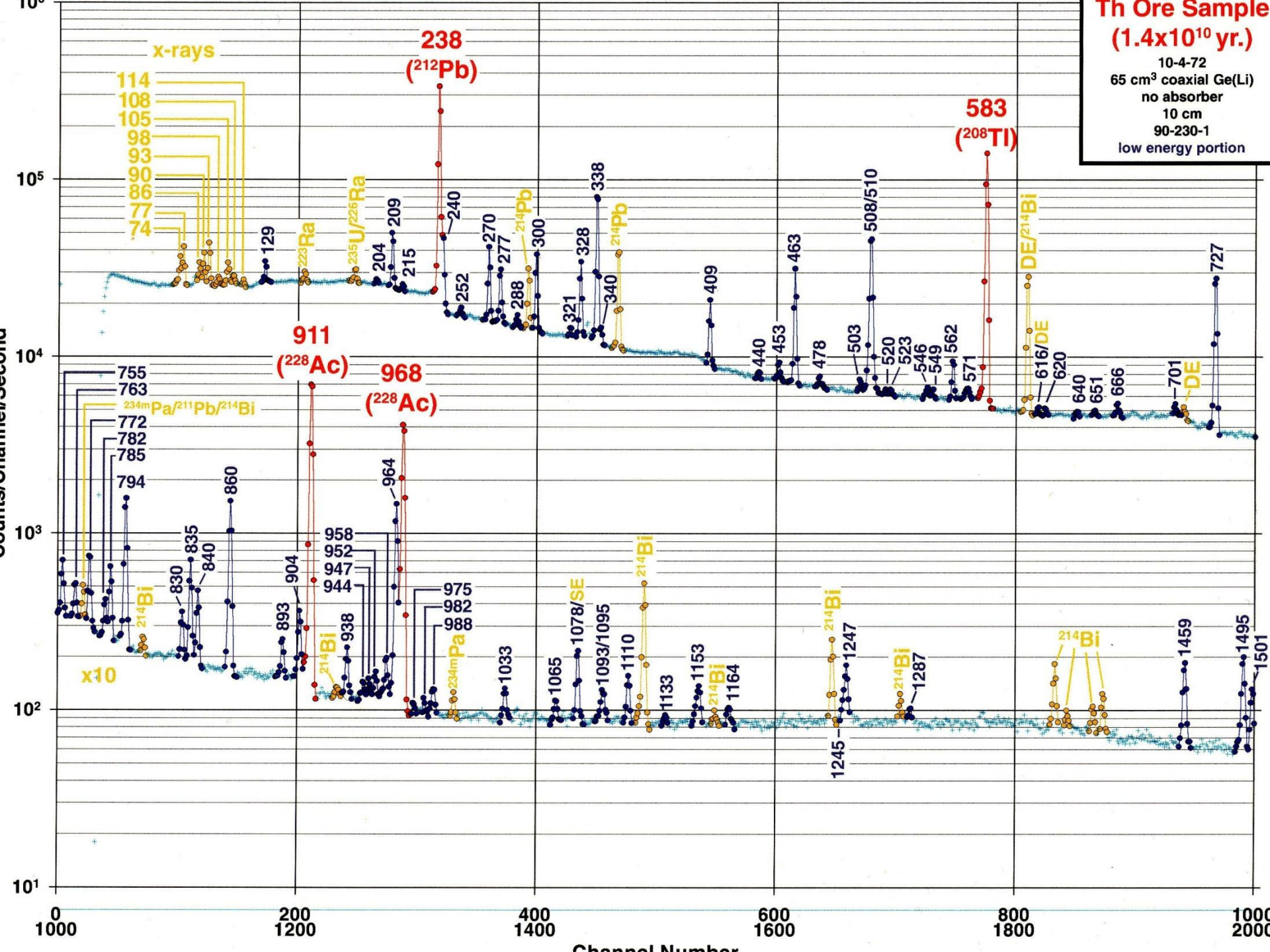
Korekce dle znalosti množství uranu ve vzorku stanoveného nezávislou metodou.

Stanovení měřením aktivity dceřinných radionuklidů po dosažení radioaktivní rovnováhy (cca 1 měsíc, $T_{1/2}[^{222}\text{Rn}] = 3,8235 \text{ d}$). Linky ^{214}Bi (např. 1764,5 keV, 609,3 keV, 1120,3 keV) a ^{214}Pb (např. 351,9 keV, 295,2 keV a 241,9 keV).

Stanovení ^{228}Ra

^{228}Ra neemituje žádné fotony postačující pro analýzu. Dceřinné ^{228}Ac (poločas 6,13 hodiny) emituje více než 70 různých fotonů. Obvykle se využívá měření linky s energií 911,1 keV (29,0 %) a dubletu s energiemi 964,6 keV (5,45 %) a 968,9 keV (17,46 %). Radioaktivní rovnováha mezi ^{228}Ra a ^{228}Ac se ustaví během dvou dnů po odběru.





Stanovení izotopového složení uranu

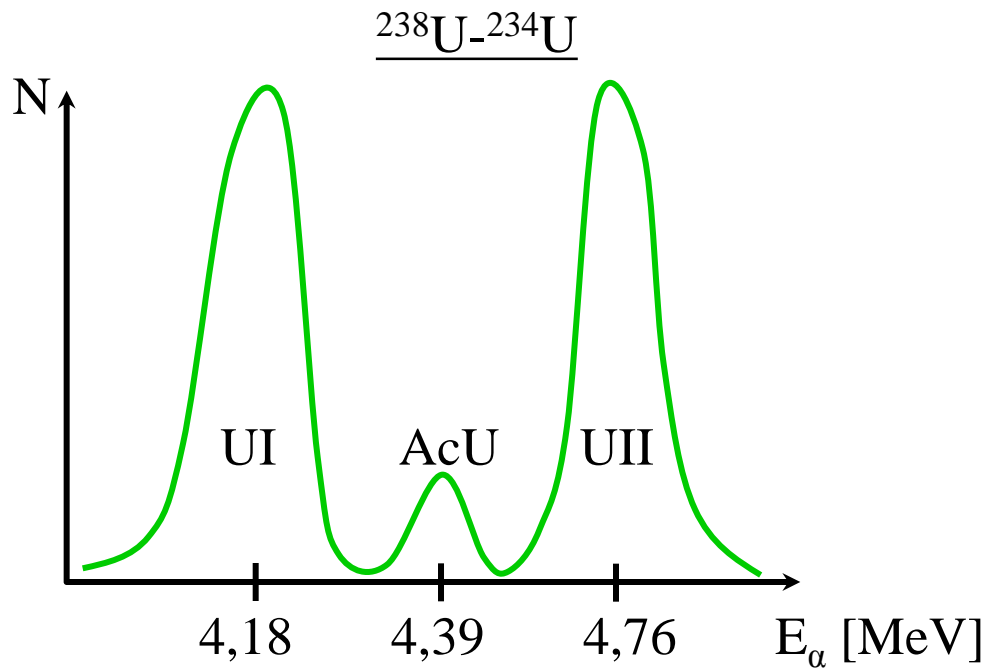
SPEKTROMETRIE ZÁŘENÍ ALFA

Zejména pro stanovení poměru $^{238}\text{U} : ^{234}\text{U}$.

„Nekonečně tenký“ preparát – příprava elektrolyticky.

Přesnost až $\pm 1\text{-}3\%$ (při obsahu 10^{-4} g U ve vzorku)

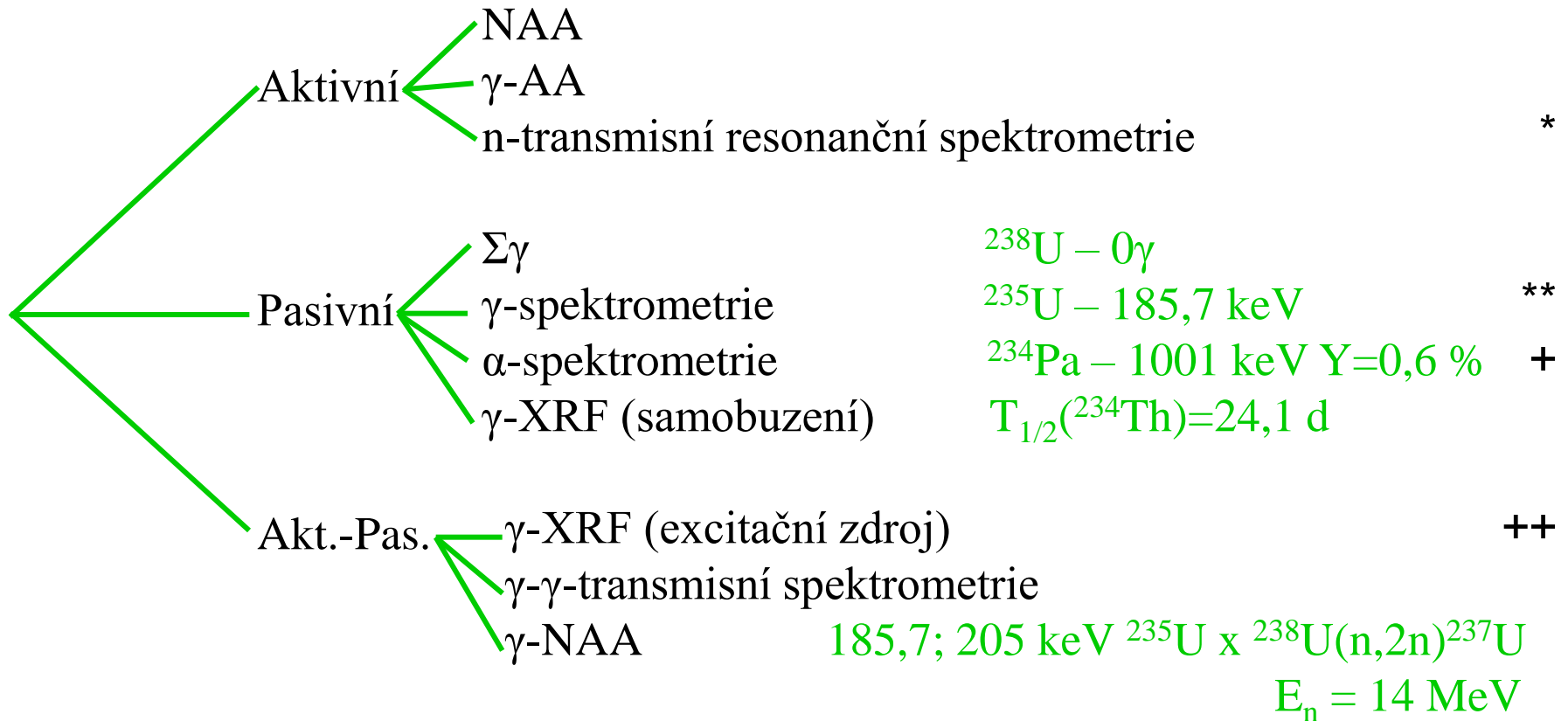
Pro $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$ pro přírodní složení málo vhodné – nepřesné.



Safeguards – „Záruky jaderných materiálů“

Stanovení „obohacení“ – poměru $^{235}\text{U} : ^{238}\text{U}$.

Různé nároky – řada metodik s různou přesností.



* Vyhořené palivo – U + ŠP

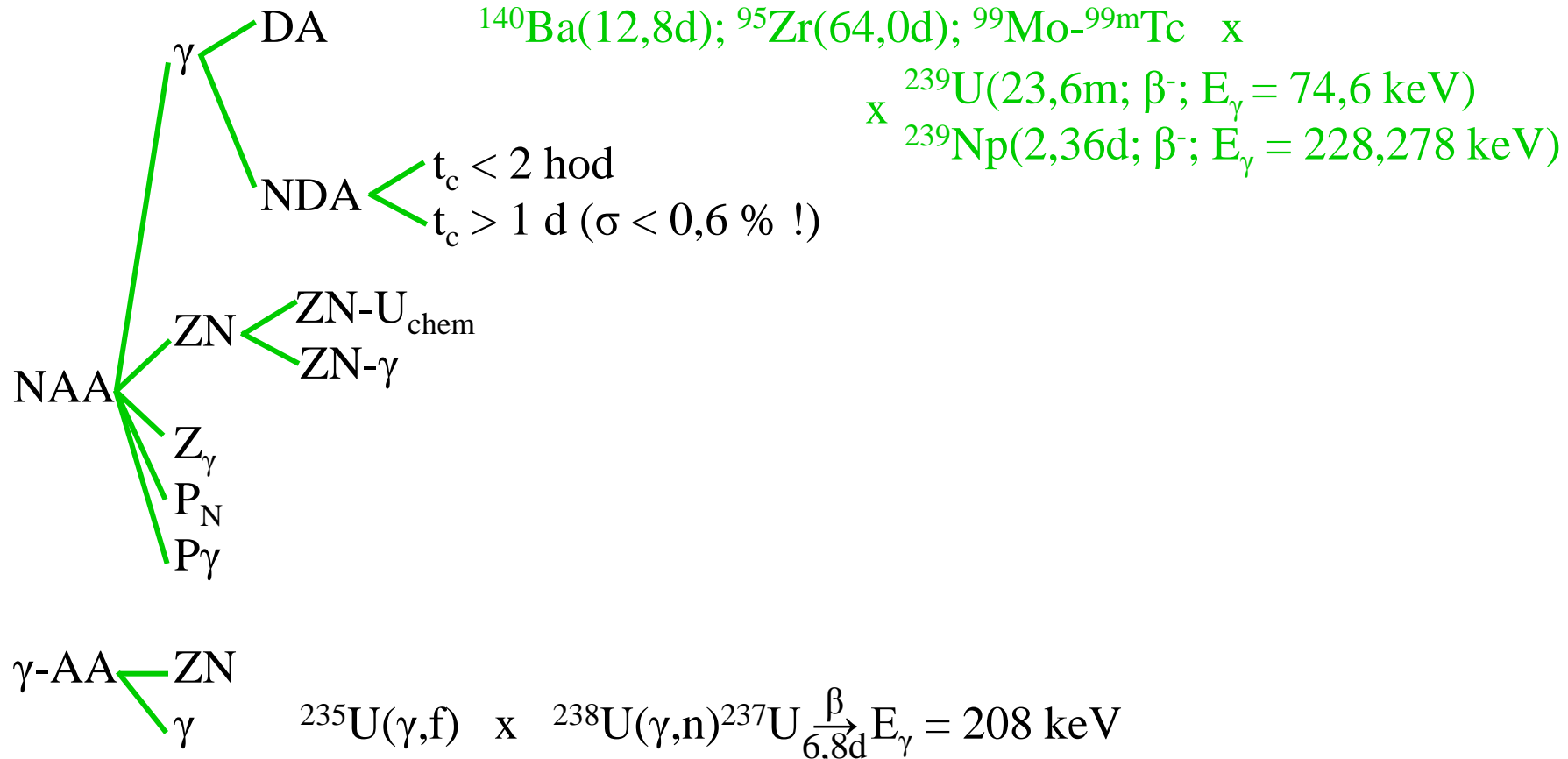
** > 4 g/cm²

+ alfa – měření SSB nebo LSC

++ K_α, buzení ^{57}Co

Safeguards (2)

Aktivační metody – detaily variant

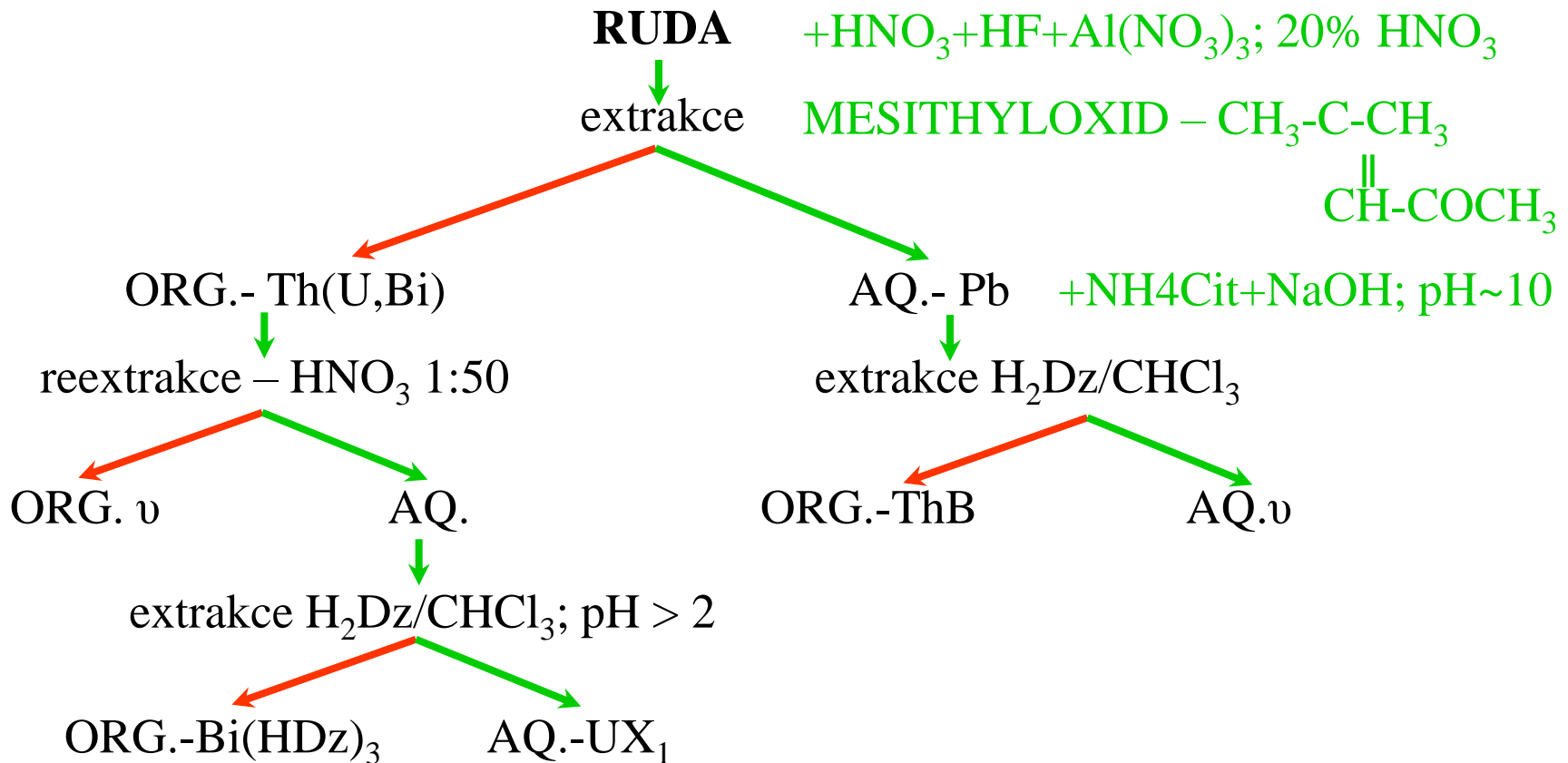


(^{99}Mo – 66 h, β^- , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ – 6 h, IP, $E_\gamma = 141$ keV)

DESTRUKTIVNÍ METODY

Stanovení uranu pomocí záření $UX_1 + UX_2$

V přírodě vždy v rovnováze s uranem, nutná separace od ostatních rušivých aktivit beta.



Stanovení poměru Th : U pomocí aktivity izotopů olova

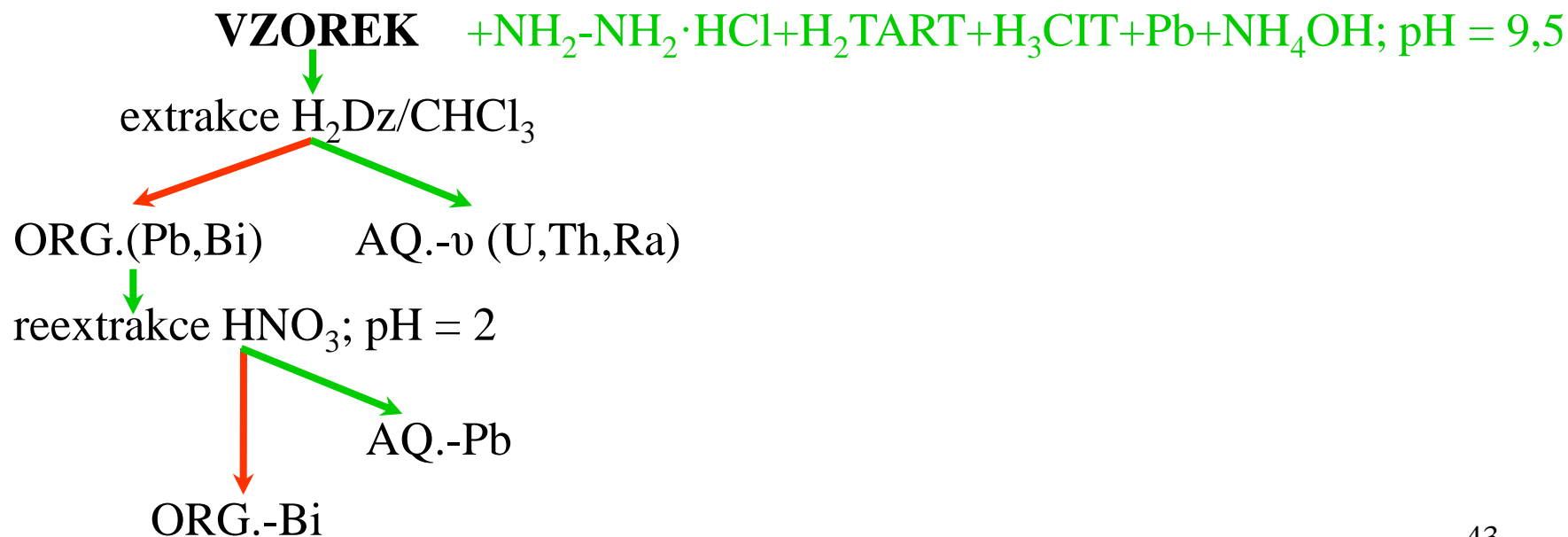
Z ^{238}U : RaB (^{214}Pb , 26,8 min) a RaD (^{210}Pb , 22 r) \rightarrow RaE (^{210}Bi , 5 d)

Z ^{235}U : AcB (^{211}Pb , 36,1 min)

Z ^{232}Th : ThB (^{212}Pb , 10,6 h) \rightarrow ThC (^{212}Bi , 60.5 min)

Po separaci se RaB a AcB rozpadnou a aktivita roste, až je po cca 6 hod dána prakticky jen ThB, z něj vypočteme **thorium**.

To se za 3 dny rozpadne, mezi tím naroste RaE, z něj vypočteme RaD a **uran** (pozor na porušení rovnováhy).



Stanovení polonia

^{210}Po (RaF) $T_{1/2} = 138,4 \text{ d}$, α

Elektrochemické vylučování:

Spontánní bezproudové vylučování na Cu nebo Ag.

Vzorek 100 ml, 1-2M HCl, 2% H_3Cit (potlačení sorpce Po), kys. askorbová (maskování Fe^{3+}). Disk \varnothing 40 mm, rotovat, zahřívat.

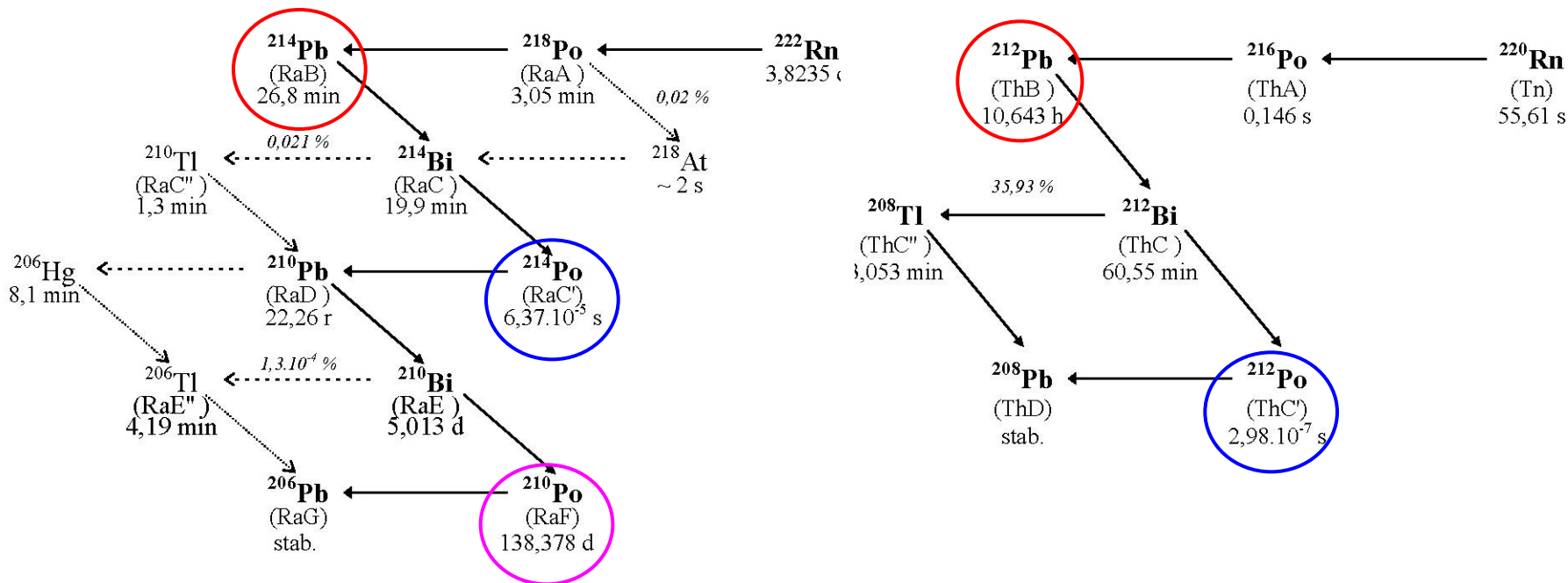
Sorpce na ZnS(Ag):

Vzorek 50-100 ml, pH 2-2,5; 20 mg $\text{ZnS(Ag)}/\text{cm}^2$ dna kádinky, sorpce 2-3 minuty (záchyt > 95 %). Slijeme, promyjeme, měříme přímo na holém fotonásobiči

Stanovení polonia (2)


Srážení PoS:


Vzorek 1M HCl (sráží se PoS a PoS₂, z málo kyselého se sráží PoO₃²⁻) za přítomnosti nosiče Bi (cca 5 mg). Ve sraženině veškerá Pb a Bi z U i Th, ruší RaC' a ThC' (v rovnováze s RaB, resp. ThB) – čekání na vymření mateřských (4 hod RaB – 26 min, 4 dny ThB – 10,6 hod).



Stanovení radia a radonu

STANOVENÍ RADIA

U-řada: ^{226}Ra (α , 1600 r) 

Th-řada: ^{228}Ra (β^- , 6,7 r), ^{224}Ra (α , 3,6 d) 

AcU-řada: ^{223}Ra (α , 11,4 d) 

Měření gama:

Obvykle nedestruktivní – viz dříve (přímé, nepřímé, ustavování rovnováhy, emanace.....)

Měření alfa:

Integrální měření - měříme všechny alfa-izotopy.

Rovnováha, přirozené iz. složení – $A_{\text{Ra-223}} \sim 0,13 A_{\text{Ra-226}}$, ^{224}Ra možno zanedbat do poměru Th/U $\sim 0,1$.

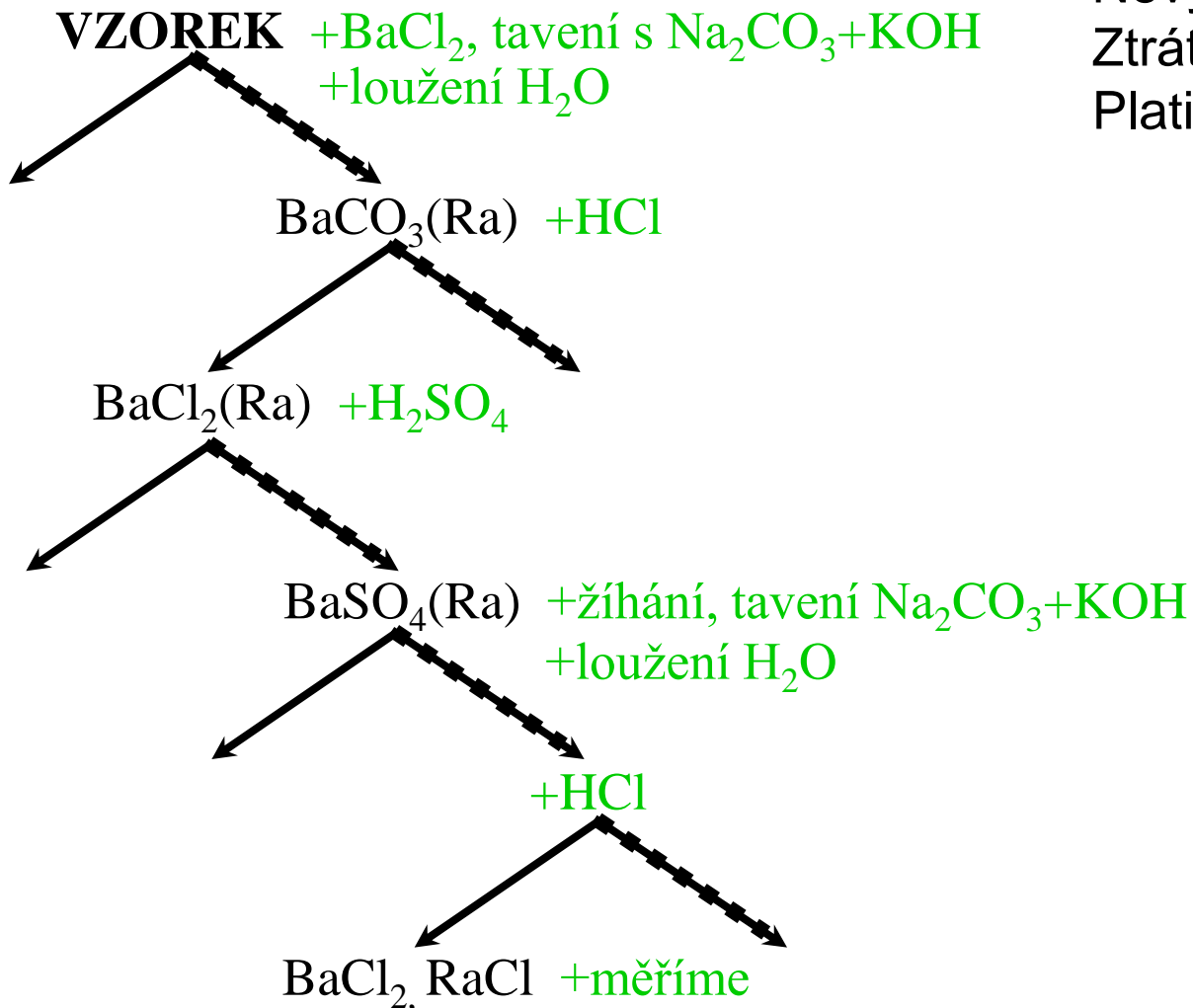
Obecně – třeba znát izotopové složení Ra (^{223}Ra i ^{224}Ra vznikají z krátkodobých \Rightarrow poměry nemusí odpovídat poměrům mateřských.

Možno obejít spektrometrií alfa – náročná příprava vzorku i měření, horší meze stanovitelnosti.

Vždy třeba izolace čistého radia!

Separace a koncentrování radia

PEVNÉ VZORKY: 1) Dvojí srážení uhličitanů:



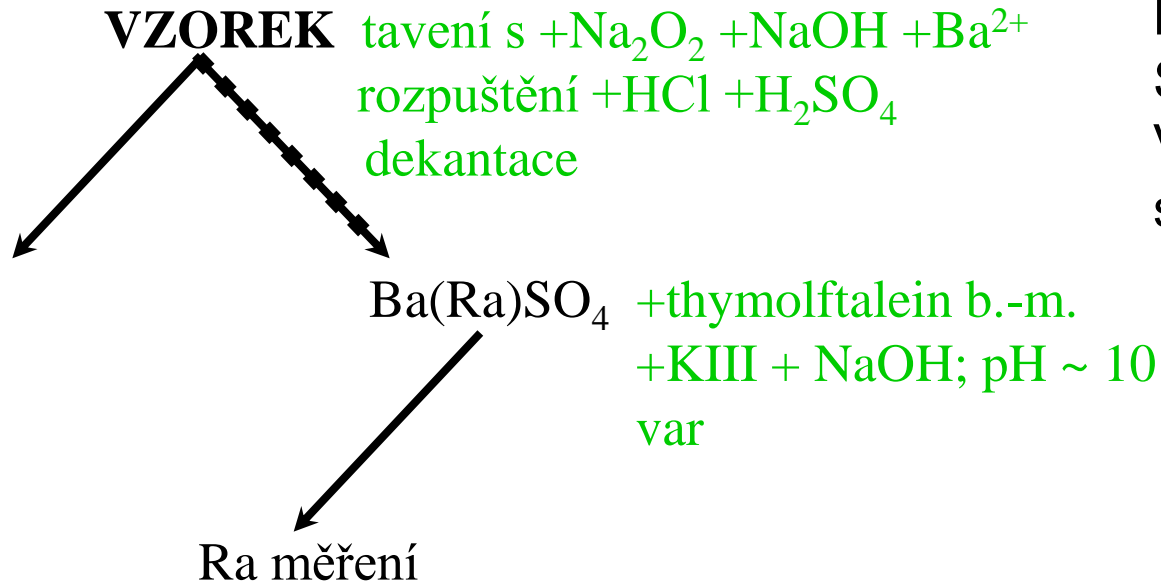
Nevýhody:

Ztráty – $K_S \sim 10^{-12} - 10^{-16}$

Platinové nádoby

Separace a koncentrování radia (2)

2) Přímé srážení síranů:



Modernější.
Stačí železné nádobí.
Využívá rozpustnosti
síranů v komplexonu III.

Kapalné vzorky

„Metoda EDTA“

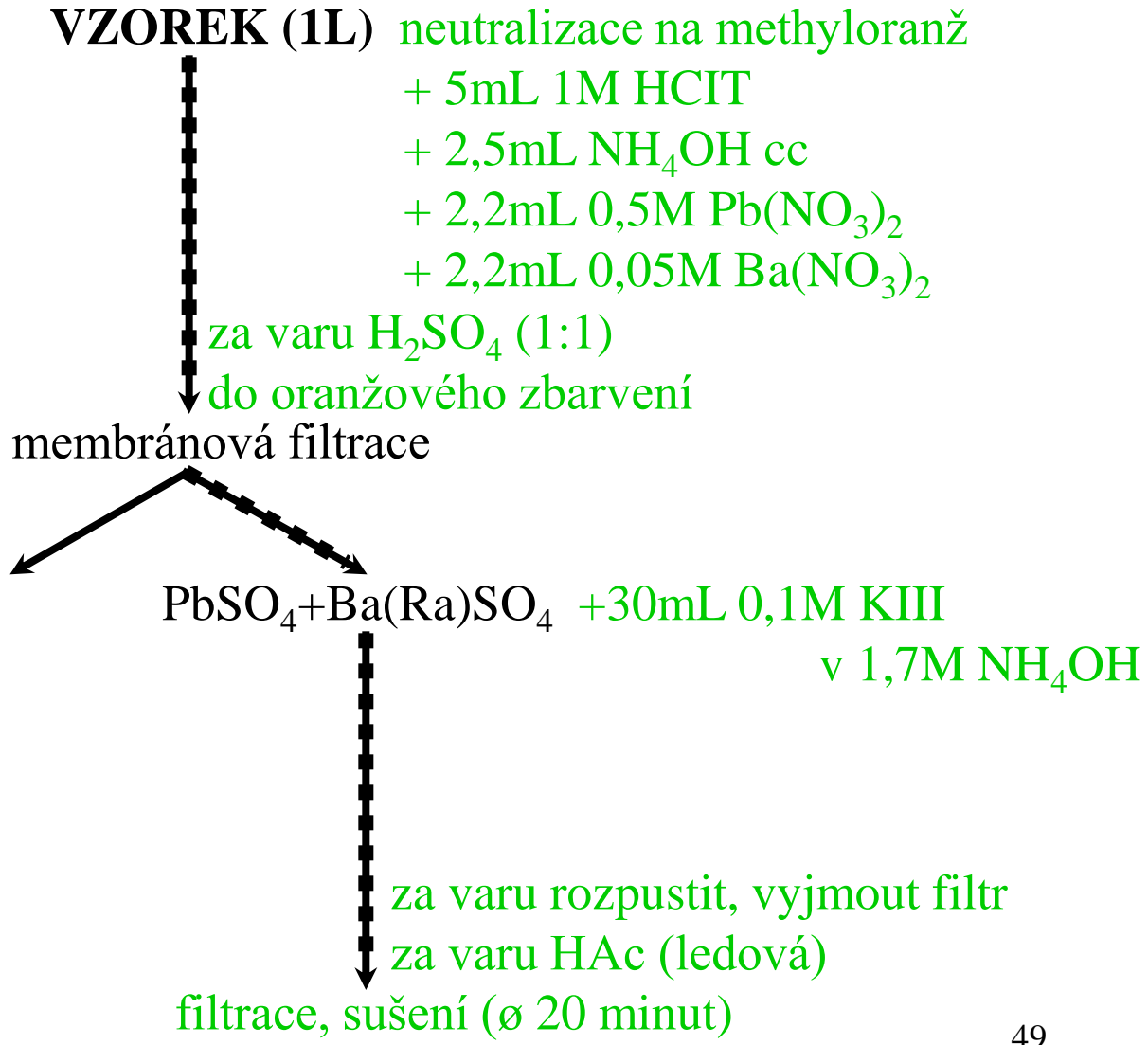
Stejný princip jako při přímém srážení síranů.

Standardizace

„Metodou vnitřního standardu“:

$$x = \frac{m(N - N_s)}{N_e - N}$$

m – přidavek [pg]
N, N_s, N_e – četnosti impulzů vzorek, slepák, vzorek s přidavkem



Stanovení radonu

Nejpřesnější a nejcitlivější (až $10^{-14}\text{g } ^{226}\text{Ra}$) – **emanometrické metody: stanovení radonu** ve známém stupni ustavení rad. rovnováhy s Ra

RADON

Vzácný plyn, b.v. $-61,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, b.t. $-71\text{ }^{\circ}\text{C}$

Rozpustný v řadě organických rozpouštědel 

Jednoatomové molekuly - difuze gumou, PE atp.

Izotop	Jméno	Poločas
^{222}Rn	Rn	3,825 d
^{220}Rn	Tn	54,5 s
^{219}Rn	An	3,92 s

Metody izolace Rn z plynů:

- Adsorpce (případně za chlazení)
 - aktivní uhlí (desorpce při $350\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - silikagel (desorpce při $100\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Vymražení

Stanovení radonu (2)

Přímé metody měření Rn:

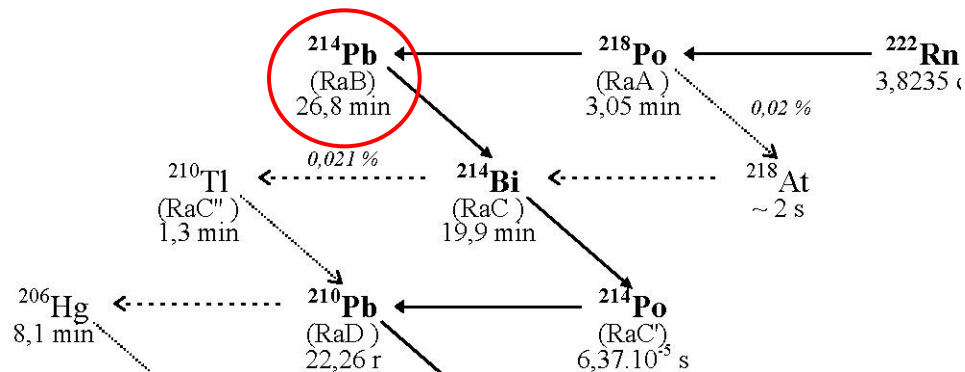
Měření záření alfa $^{222}\text{Rn} + ^{218}\text{Po}$ (RaA, 3 min) + ^{214}Po (RaC', 10^{-4} s)

- plynové detektory (ionizační komory, proporcionální a koronové detektory (objem až několik litrů))
- scintilační detektory (100-200 ml, ZnS(Ag) – *Lucasova komůrka*)
- kapalně scintilátory - detekce alfa i beta (zřídka)

Převod Rn do detektoru:

- Vyublání (velké objemy – cirkulační metoda)
- Vytřepání do toluenu, případně přímo do kapalného scintilátoru

Pro dosažení maximální četnosti impulzů třeba vyčkat 3-4 hodiny:



Stanovení radonu (3)

Nepřímé metody měření Rn:

Měření záření alfa depozitu ^{218}Po (RaA, 3 min) + ^{214}Po (RaC', 10^{-4} s)

Měření pomocí scintilačních nebo polovodičových detektorů.

- zkoncentrování elektrodepozicí na elektrodě
- měření prachových částic zachycených na filtru (někdy měření tzv. „volné energie“ [MeV/l])

Stanovení Rn ve vzduchu:

- *bez koncentrování* – převod vzduchu do detektoru (evakuační metoda) – do cca 5 mBq/l
- *s koncentrováním*
 - vymražení Rn ze vzduchu
 - vyčkání ustavení rovnováhy s volně loženým aktivním uhlím
 - prosávání aktivním uhlím

Stanovení Rn ve vodě:

- vybublání do detektoru
- vytřepání do kapalného scintilátoru

Stanovení Rn v pevných látkách:

- rozklad (tavení)

Emanometrické stanovení radia

Nepřímé stanovení pomocí měření radonu a jeho rozpadových produktů.
Podmínka: **Známý stupeň ustavení radioaktivní rovnováhy!**

STANOVENÍ

^{226}Ra (1680a)

^{224}Ra (ThX, 3,6d)

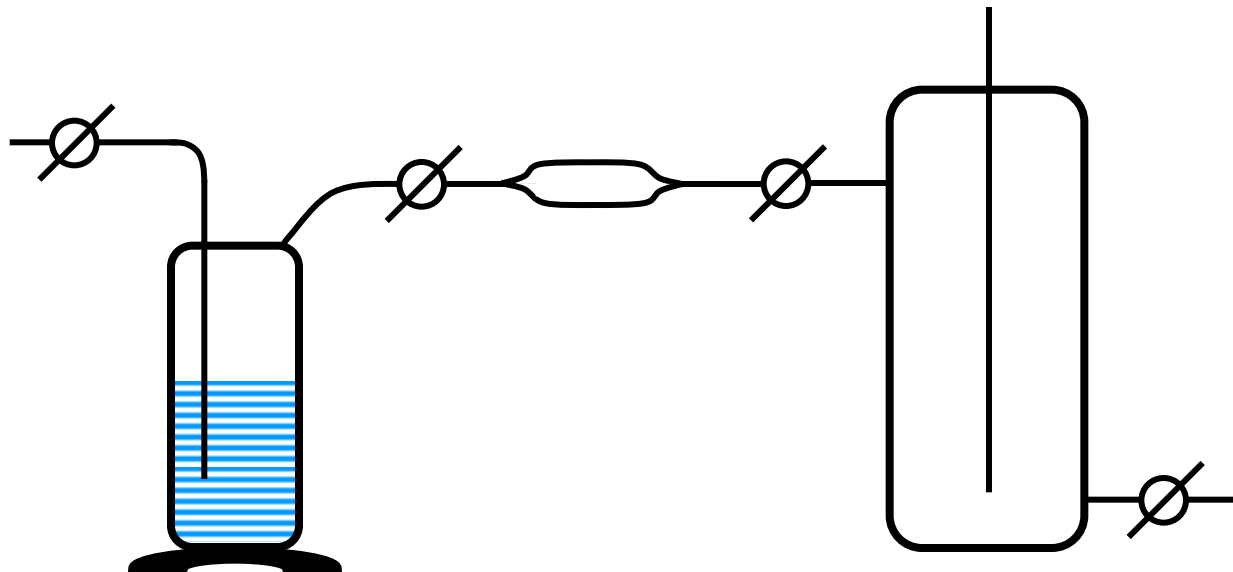
^{233}Ra (AcX, 11,2d)

POMOCÍ α

^{222}Rn (3,825d)

^{220}Rn (Tn, 54,5s)

^{219}Rn (An, 3,92s)



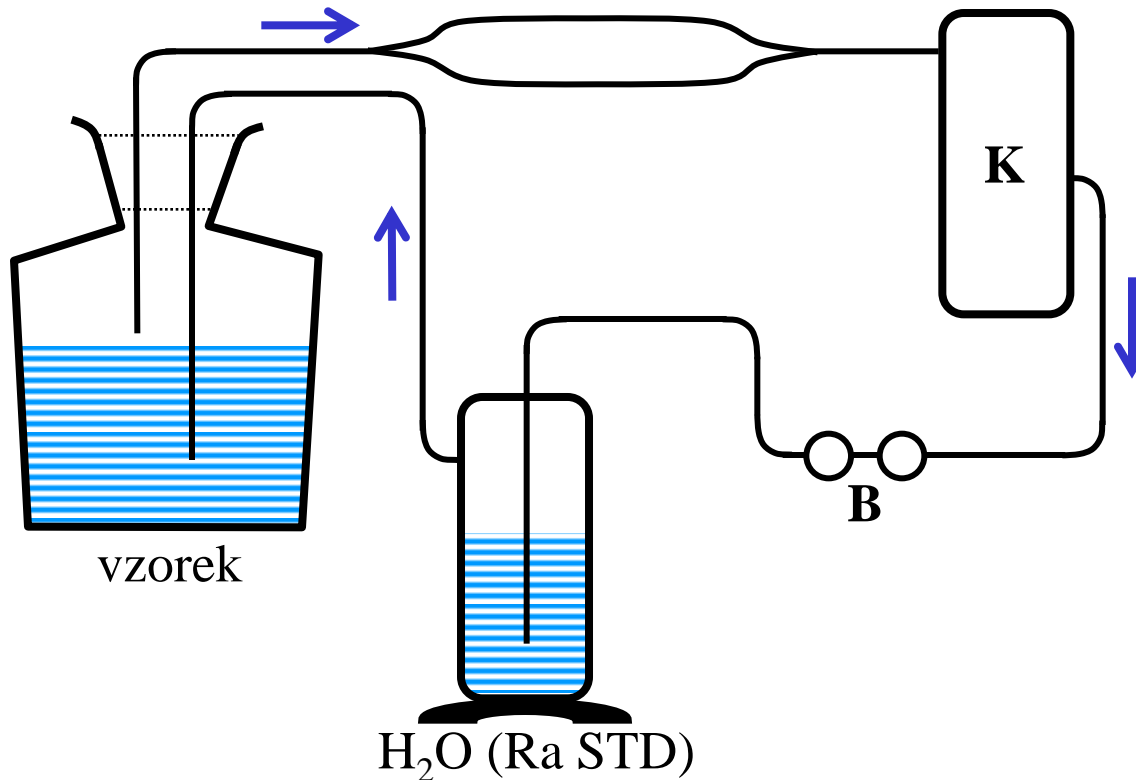
Emanační metody (2)

Kvantitativní převod radonu do detektoru možný

- jednorázovým převodem do poměru $V_{\text{bublačka}} : V_{\text{det}} \sim 1 : 10$
- postupným převodem pro menší poměry

Při srovnatelných objemech a větší bublačce než detektoru:

Cirkulační metoda (v detektoru jen část radonu – nutná kalibrace)

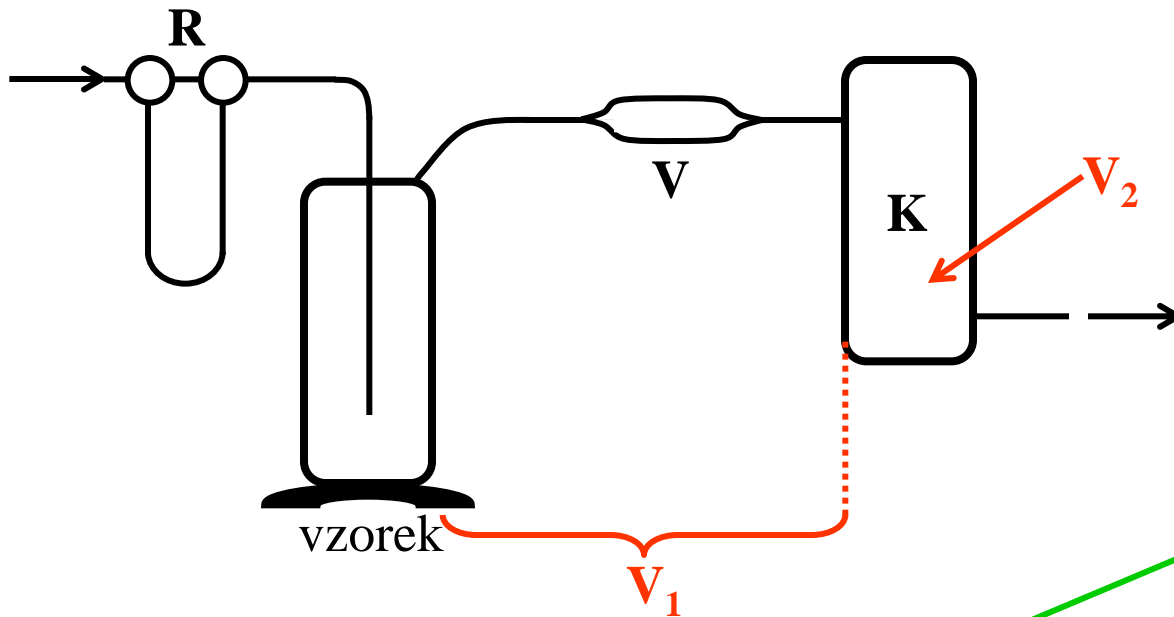


Emanační metody (3)

Stanovení Tn a An (emanometrické stanovení ^{224}Ra a ^{223}Ra)

Dynamická metoda – konstantní průtok vzduchu.

Různé průtokové rychlosti – rozlišení Tn a An.



nerozpadne se v době

$$t_1 = \frac{V_1}{w}$$

(dojde do detektoru)

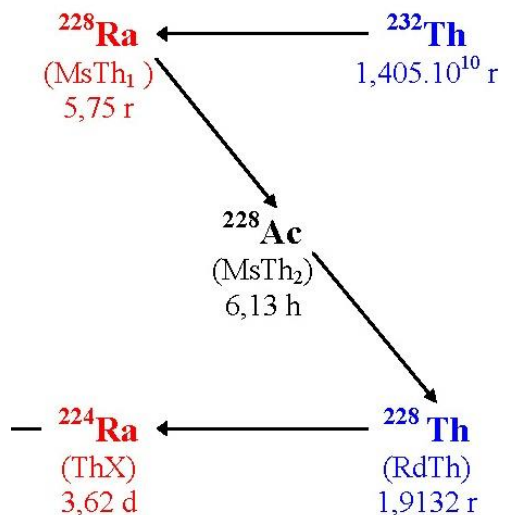
$$n \sim a(w) \cdot q \cdot \left(e^{-\lambda \frac{V_1}{w}} - e^{-\lambda \frac{V_1 + V_2}{w}} \right)$$

opustí komoru po čase

$$t_2 = \frac{V_1 + V_2}{w}$$

(nerozpadne se v ní)

Stanovení ^{228}Ra (MsTh_1)



^{228}Ra : β^- - $E_{\beta, \max} = 50 \text{ keV}$

^{228}Ac : β^- - $E_{\beta, \max} = 1,17 \text{ MeV (32 \%)},$
 $1,74 \text{ MeV (12 \%)}$

Stanovení pomocí měření rovnovážné aktivity ^{228}Ac

- (Převedení do roztoku)
- Extrakce ^{228}Ac pomocí HTTA (thenoyltrifluoracetone)
- Měření beta

Stanovení emanační schopnosti

Emanační schopnost – schopnost uvolňovat část radonu.

Charakteristika – emanační koeficient E

$$E = \frac{\text{uvolňovaný radon}}{\text{vznikající radon}}$$

Emanace:

- odrazem
- difuzí

Stanovení E

- měření produktů rozpadu pomocí záření gama (silně emanující vzorky):

$$E = \frac{A_{\infty} - A_0}{A_{\infty}}$$

A_0 – aktivita deemanovaného vzorku

A_{∞} – aktivita hermetizovaného vzorku

- emanační metoda

$$E = \frac{q_{Rn}}{q_{Ra}}$$

q_{Rn} – množství radonu uvolňovaného z 1g vzorku

q_{Ra} – aktivita radia v 1 g vzorku

$$q_{Rn} = \frac{n}{\eta \cdot m \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t})}$$

n – četnost impulzů, t – doba hromadění Rn

η – účinnost měření, λ – rozpadová konstanta Rn

m – hmotnost vzorku