

Neutronaktivációs analitikai gyakorlat

Készítette: Molnár Zsuzsa, Balázs László 2007

(BME NTI Oktatóreaktor Budapest, Műegyetem rkp. 7-9.)

1. Bevezetés

A neutronaktivációs analízis igen nagy érzékenységű analitikai módszer minták elemi összetételének meghatározására. Az esetek jelentős részében roncsolásmentesen alkalmazható, azaz nem szükséges a minta előzetes kémiai feltárása. Több mint 60 féle elem esetében a kimutatási határ akár $0.05 \mu\text{g}$ alá szorítható, de mérési és besugárzási körülményektől függően bizonyos elemek esetén akár $10^{-6} \mu\text{g}$ is kimutatható.

A módszernek rengeteg alkalmazása van (geológiai, régészeti, környezetvédelmi, biológiai, kriminológiai, anyagtechnológiai stb.).

A mérés célja az aktivációs analízis alapfogalmainak megismerése, és a módszer alapjairól való gyakorlása. A gyakorlat támaszkodik a gamma-spektroszkópia gyakorlat során megszerzett ismeretekre.

2. Elméleti összefoglalás

Az aktivációs analízis lényege, hogy az elemzésre szánt mintát neutron, gamma, esetleg más töltött részecske sugárzásnak tesszük ki. A sugárzás és a minta stabil atommagjai között lejátszódó kölcsönhatás(ok) eredményeképpen a mintában levő izotópok egy részéből radioaktív izotópok keletkeznek (aktiválás). A magreakciókat közvetlenül követheti, illetve a keletkezett radioaktív izotópok bomlását is kísérheti gamma fotonok kibocsátása, melyek közelítőleg a kibocsátó atommag megfelelő gerjesztési nívói közötti energiakülönbséget viszik magukkal, így a mérhető gammasugárzás energiaspektruma a kibocsátó atommagra szinte egyedileg jellemző. Gamma-spektroszkópiával, azaz a gamma sugárzás energia szelektív méréséből származó gamma-spektrum feldolgozásával végzett radioaktív izotóp-azonosítás alapján következtethetünk a minta eredeti elem-összetételére (kvalitatív analízis), valamint a spektrumban megjelenő gamma-energiákon – az ún. teljesenergia-csúcsoknál - mért gamma-intenzitások alapján a már azonosított elemek mennyiségére (kvantitatív analízis).

Az aktivációs analízis egyik leggyakrabban alkalmazott ága a Hevesy György által kidolgozott neutron aktivációs analízis (NAA), melynek során a mintát neutronok által kiváltott magreakciókkal aktiváljuk.

Az analízis céljára felhasználhatjuk a küszöbenergia nélküli neutron befogást ((n,γ) reakció), mikor is a töltéssel nem rendelkező neutronok elnyelődnek a céltárgy atommagjaiban, melynek következtében - a felszabaduló kötési energia miatt - a magok erősen gerjesztett állapotba jutnak és gyakran béta instabilitást mutatnak.

Ebben az esetben gamma-spektroszkópiát alkalmazhatjuk a neutron befogáskor kilépő gamma fotonok mérésére **prompt gamma** aktivációs analitika, mely olyan speciális

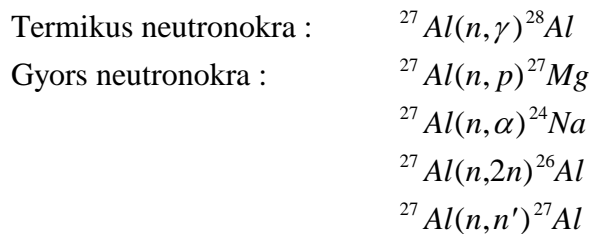
kísérleti berendezést igényel, ahol a besugárzás és a mérés egyidejűleg történhet (neutronnyaláb árnyékolt mérőhellyel), ill. a forrás üzemel impulzusszerűen (neutrongenerátor), hiszen a gamma fotonok kilépése a neutronbefogással szinte egyidőben történik.

A másik lehetőség, hogy kihasználjuk a keletkezett leánymag béta-instabilitását, ugyanis a neutronbefogást követően az adott rendszámhoz tartozó stabilitást biztosító neutron-proton arány felborításával általában béta-bomló izotópokhoz juthatunk. Ha a béta-bomlás a leánymag valamely gerjesztett nivójára történik, a legerjesztődési séma átmeneteihez kapcsolódó energiának megfelelő gamma foton(ok) vonalas spektruma alapján végezhetünk elem-azonosítást (**késleltetett módszer**). A gyakorlatban legtöbbször ezt a módszert alkalmazzák, ahogy a mostani laborgyakorlatnak is ez lesz a tárgya. A besugárzást többnyire nagyteljesítményű sugárforrással (reaktor zónája, ciklotron) végzik, de bizonyos elemekre akár a kisebb neutronfluxust biztosító zárt radioaktív neutronforrásos besugárzás is megfelelő lehet. A béta-bomlás okozta késleltetés miatt a mérés megfelelően felszerelt laboratóriumban, szükség esetén alacsonyhárterű kamrában, optimális körülmények között végezhető.

Felhasználhatók analízis céljára ezenkívül a neutron és atommag különböző küszöbenergiás reakciói (n,p), (n,2n) is, rugalmatlan szórás stb. Az előbbieknél a reakció béta instabilitást idézhet elő, melyet gamma fotonok kibocsátása követ, az utóbbinál az atommag az energiaközlés hatására gerjesztett állapotba kerül, ahonnan gamma foton(ok) kibocsátásával térhet vissza alapállapotba. Az itt említett reakciók hatáskeresztmetszetei általában jóval kisebbek, mint a termikus neutronokra vonatkozó befogásé. Ez a kimutathatóságot nagymértékben rontja.

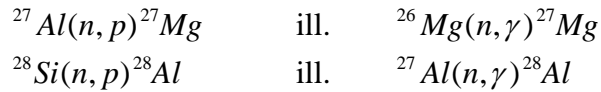
A besugárzás során a neutronspektrumtól függően a különböző reakciók különböző valószínűséggel mennek végbe.

Reaktorokban termikus és gyors neutronok jelenlétében például alumíniumban az alábbi fontosabb magreakciók játszódhatnak le különböző valószínűségekkel :



A valószínűségek a neutron energiától és ezzel összefüggésben a megfelelő hatáskeresztmetszettől függenek. Hatáskeresztmetszet szempontjából általában a termikus neutronok abszorpciója a legkedvezőbb reakció típus (legtöbb elem esetében az abszorpciós hatáskeresztmetszet kisebb energiákon a neutronok sebességével fordított arányban növekedő tendenciát mutat).

Összetett mintákban különböző elemek különböző magreakciói vezethetnek ugyanarra az eredményre (zavaró reakciók), ilyen esetben a végtermék mérése alapján az izotópok elkülönítése nem lehetséges.



Ilyenkor több minta különböző spektrumú besugárzásával (árnyékolás), a hatáskeresztmetszetek energiafüggésére alapozva lehet a komponenseket szétválasztani.

Ha több elem együttes meghatározását végezzük, a gamma-spektrumon a teljesenergia-csúcsokhoz csatlakozó Compton-tartományok révén romolhat az elemek kimutathatósága, mivel a Compton-kontinuum, mint háttér jelentkezik a kisebb energiájú teljesenergia-csúcsok számára. A háttér mint független folyamat növeli a levonásával meghatározott nettó csúcsterület szórását. Ilyenkor a szeparációra kihasználhatjuk a mintában előforduló izotópok eltérő felezési időit (többszöri mérés), vagy végső eszközként kémiai elválasztást alkalmazhatunk.

Fontos megemlíteni, hogy a spektrumon a detektálás mechanizmusából adódóan megjelenhetnek olyan csúcsok melyek mögött nincs valós gamma energia. Ilyenek a visszaszórási csúcsok, a véletlen összegcsúcsok és a párkeltéssel (illetve az azt követő annihilációval összefüggő) kiszökési csúcsok.

3. A mérés elve

Ahogy az elméleti összefoglalásban említettük, jelen gyakorlat keretében a reaktor zónájában végzett besugárzással aktivált minták minőségi és mennyiségi analizisét fogjuk elvégezni. Elsőként tekintsük át az aktiválás folyamatát.

3.1 A besugárzott minta aktivitása

A besugárzott mintában az aktív magok keletkezési sebessége egy adott reakciótípusra az alábbi differenciál-egyenlettel adható meg:

$$\frac{dN^*}{dt} = \Phi N \sigma - \lambda N^* \quad (\text{reakció sebesség} - \text{bomlási sebesség})$$

ahol : N: a céltárgy magok száma
 N*: az adott reakcióval aktiválódott magok száma
 Φ : a neutron fluxus ekvivalens értéke a hatáskeresztmetszet szempontjából fontos energia tartományra.
 σ: a reakcióra vonatkozó mikroszkópikus hatáskeresztmetszet (nem monoenergetikus neutronok esetén ekvivalens – fluxuselozslásra átlagolt -érték)

Az aktivitás időben lineárisan növekedne a besugárzó neutron fluxus hatására, de az aktív magok számának növekedésével erősödő bomlás telítésbe viszi a növekedést.

A besugárzás idejére ebből a minta aktivitásának időfüggése :

$$A(t) = A_{\infty}(1 - \exp(-\lambda t))$$

Ahol $A_{\infty} = \sigma N \Phi$

A telítésbe futó exponenciális függvény felfutását a keletkező radioaktív izotóp felezési ideje határozza meg. Rövid felezési idejű izotóp gyorsabban aktiválható.

A méréskor az adott elem mintabeli aktivitását leíró összefüggés, melyben az aktivitás időbeli változását leíró függvény már kiegészül az aktiválás befejezését követő bomlást leíró taggal:

$$A(\tau) = \Phi \sigma \frac{mfN_A}{A_{rel}} (1 - \exp(-\lambda T)) \exp(-\lambda \tau)$$

ahol : T: a teljes besugárzási idő,
 m a besugárzott elem mennyisége,
 N_A Avogadro-szám,
 A_{rel} a besugárzott elem atomsúlya,
 τ hűtési idő,
 f a kiindulási izotóp aránya a meghatározni kívánt elemre.

A gyakorlat keretében végrehajtható mérés esetében a besugárzási idő és a neutron fluxus behatárolják a lehetőségeket.

A rövid besugárzási idő, és a kis vagy közepes teljesítmény miatt azon izotópokat lehet kimutatni, melyekből a keletkező leánymag felezési ideje elég rövid a gyors felaktiváláshoz, de nem annyira rövid, hogy néhány perces hűtési időt és mérési időt ne engedhetnénk meg. Magreakcióként jórészt csak a termikus neutron befogás jöhet szóba, ott is elsősorban a nagy befogási hatáskeresztmetszettel rendelkező természetes elemek. Ezekre vonatkozóan a fenti összefüggésekben a fluxus a termikus fluxus reaktorspektrumra vonatkoztatott ekvivalens értéke, míg a hatáskeresztmetszet a neutron befogási hatáskeresztmetszet spektrumra átlagolt értéke. (A BME Oktatóreaktoránál a besugárzó helyeken 10 kW teljesítménynél kb. $2.4 \cdot 10^{11}$ n/cm²/s termikus fluxussal számolhatunk.)

A felírt összefüggésekben elhanyagoltuk a minta önárnyékolását, melyet egy geometriától függő önárnyékolási tényezővel szoktak figyelembe venni.

3.2 Mennyiségi analízis

Mennyiségi analízis során adott izotóp mennyiségének meghatározása a minta aktivitásának mérésével történhet (abszolút módszer). Az aktivitás meghatározása a gamma-spektrum megfelelő teljesenergia-csúcsának nettó területe alapján történik.

$$\frac{I_N}{t_m} = A f_\gamma \varepsilon_\gamma$$

ahol : I_N nettó teljes energia csúcsterület
 t_m mérési idő
 A a minta aktivitása
 f_γ az adott energiájú gamma foton egy bomlásra eső gyakorisága
 ε_γ detektor hatásfok a mért gamma energián

Ha a mérési idő összevethető a felezési idővel, akkor a minta aktivitása nem tekinthető a mérés alatt állandónak. Ekkor :

$$I_N = \int_0^{t_m} A_0 f_\gamma \varepsilon_\gamma (\exp(-\lambda t)) dt$$

Az integrálás elvégzése után :

$$I_N = \varepsilon_\gamma f_\gamma A_0 (1 - \exp(-\lambda t_m)) / \lambda$$

Az impulzus számlálási sebességből számított aktivitás alapján a kérdéses elem mennyisége becsülhető.

A lehetséges hibaforrások (elsősorban a besugárzás körülményeinek bizonytalansága) és a mérési bizonytalanságok egy része csökkenthető az ún. relatív módszer alkalmazásával. Ennek lényege, hogy a meghatározni kívánt elemet ismert mennyiségben tartalmazó standardo(ka)t készítünk, melye(ke)t az elemzendő mintával teljesen azonos körülmények között besugárzunk. Ilyenkor az aktivitás meghatározása, a detektor hatásfokának ismerete nélkül, a megfelelő teljesenergia- csúcsok nettó impulzusszámainak segítségével fejezhető ki a meghatározni kívánt izotóp mennyisége:



A nettó impulzusszámokat természetesen azonos mérési időre és azonos hűtési időre kell korrigálni.

Több standard alkalmazásával tömeg-impulzusszámlálási sebesség kalibrációs egyenes készíthető, mellyel a tömeg mérésének pontossága javítható.

3.3 A mérés megtervezése

A mérés megkezdése előtt meg kell tervezni a besugárzás körülményeit és becsülni kell a mérendő minta tömegét, ekkor törekedni kell a minimális aktivitás elérésére, hiszen a nagy aktivitású minta veszélyes lehet, mellyel bizonyos dózisteljesítmény szint felett már nem is dolgozhatunk.

A megfelelő aktivitás elérése a mérés optimalizálásának szempontjából is fontos (a nagy gamma-intenzitás jelentősen növelheti a mérőberendezés holtidejét).

Meg kell határozni a besugárzás idejét, a hűtési időt, mérési geometriát (hatásfok), mérési időket, esetleg a komponensek elválasztásának módját.

A számításhoz szükséges adatok

Termikus neutronfluxus (10kW-on, G5-ös csatornában): $2.4 \cdot 10^{11}$ neutron/ cm² sec

| Elem | Magreakció | σ Barn | Izotópgya- koriság % | Felezési idő | Gamma energia keV | Gamma gyakoriság % | Hatásfok* |
|-----------|--|------------------|----------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------|----------------|
| Na | $^{23}\text{Na}(n,\gamma)^{24}\text{Na}$ | 0.513 | 100 | 14.959 h | 1368.6 | 100 | 0.246 |
| Mg | $^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$ | 0.0372 | 11.01 | 9.458 m | 843.8 1014.4 | 71.4 28.6 | 0.371 0.318 |
| Al | $^{27}\text{Al}(n,\gamma)^{28}\text{Al}$ | 0.226 | 100 | 2.24 m | 1778.9 | 100 | 0.193 |
| Cl | $^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$ | 0.423 | 24.23 | 37.21 m | 1642.4 | 32.5 | 0.208 |
| Ca | $^{48}\text{Ca}(n,\gamma)^{49}\text{Ca}$ | 1.12 | 0.187 | 8.719 m | 3084.4 | 91.7 | 0.0996 |
| Mn | $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)^{56}\text{Mn}$ | 13.2 | 100 | 2.578 h | 846.8 1810.7 | 98.9 27.2 | 0.37 0.189 |
| V | $^{51}\text{V}(n,\gamma)^{52}\text{V}$ | 4,88 | 99.75 | 3.75 m | 1434.3 | 100 | 0,194 |

* A hatásfok adatok HPGe Well type detektorra, 50 mm minta-detektor távolságra vonatkoznak.

4. Mérési feladat

1. kalibrálás

A félvezető detektoros mérőlánc beállítása (erősítés), energia-kalibráció ismert izotópokkal.

2. minőségi analízis

Ismeretlen mintában levő izotópok azonosítása az előzőleg hitelesített mérőlánc segítségével. (Ha a hallgatók hoznak valamilyen anyagot, a mérésvezetővel történő egyeztetés után ez is lehet a besugárzás és a vizsgálat tárgya.)

3. minőségi és mennyiségi analízis

A besugárzott ismeretlen összetételű minta, ill. minta-sorozat komponenseinek meghatározása, majd a komponensek ismeretében sorozat egyik tagjának ismeretlen tömegét kell meghatározni relatív módszerrel.

5. Méréshez szükséges eszközök és anyagok

- félvezető detektor (HPGE detektor),
- nagyfeszültségű tápegység a detektorhoz,
- spektroszkópiai erősítő,
- sokcsatornás amplitúdó-analizátor,
- Cs-137 és Co-60 etalon sugárforrások,
- előzetesen aktivált "ismeretlen" minta a minőségi és a mennyiségi analízishez,
- izotóp könyvtár (gamma-energia szerint és izotópok szerint rendezve),
- sugárvédelmi felszerelés (személyi doziméter).

A mérőlánc használatát, működési elvét, beállításának módját a gyakorlatvezető ismerteti.

6. Kiértékelés

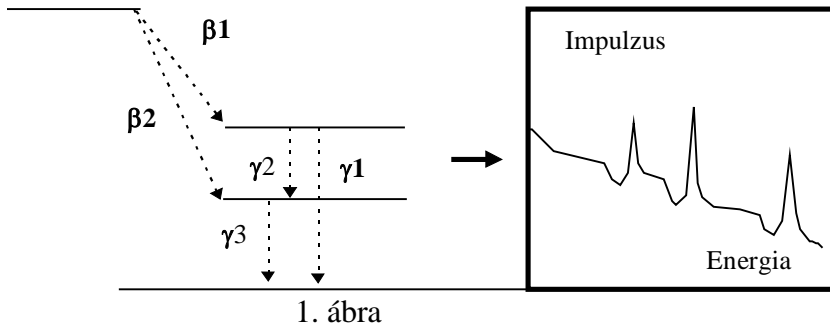
6.1 Izotóp azonosítás

A mérőlánc energia-kalibrációja (a csatorna-energia függvény meghatározása) után meg kell keresni a gamma-spektrum kiértékelésre alkalmas a közelítőleg Gauss-függvénnyel leírható teljes energia-csúcsokat. Az izotópok meghatározása a csúcsok maximumánál leolvasható energia-értékek meghatározásával történik (ismételt méréssel bizonyos esetekben felezési idő becslés is adható, mely feltételezésünket alátámaszthatja).

A mérőláncok energia-felbontását a Gauss-csúcsok félérték-szélességével jellemezzük, amely a mérésnél alkalmazott HPGE detektornál – energiától függően – kb. 1.5-2 keV.

A spektrumban megjelenő csúcsok azonosításához az izotópok felezési idejét, a vonalokhoz tartozó gyakoriság értékeket, valamint a detektor hatásfokát, mely a gamma energia növekedésével rohamosan csökken (ha eltekintünk a 200 keV alatti tartománytól,

ahol a detektor érzékenységét rontja a detektor burkolatában történő gamma-abszorpció) kell figyelembe venni.

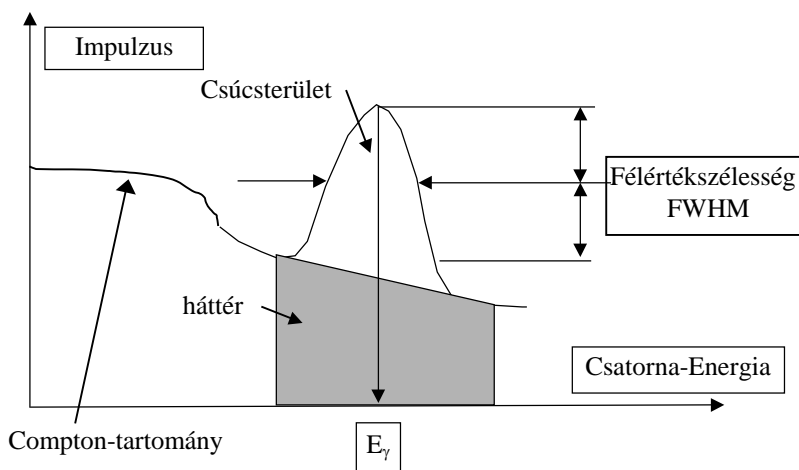


A spektrumon megjelenhetnek olyan alakzatok, melyek teljesenergia-csúcsnak tűnnek, de nem tartozik hozzájuk gamma energia. Ilyenek a véletlen összegcsúcsok, melyek különösen nagyobb intenzitásoknál jelennek meg, vagy a párkeltés küszöbenergiáját jóval meghaladó gamma-vonalak esetén fellépő un. egyszeres és kétszeres kiszökési csúcsok, melyek a teljesenergia-csúctól való távolság alapján azonosíthatók. A párkeltéssel kapcsolatban gyakran megjelenik 511 keV-nél egy csúcs, amely a detektor környezetében keletkező és beszóródó annihilációs fotonoktól származik.

Nem biztos, hogy a mintától származik a ^{40}K 1460 keV-es csúcsa, mely bármilyen K tartalmú anyagtól származhat. A reaktor körzetében felbukkanhat a radioaktív ^{41}Ar 1290 keV-es csúcsa is, mely a primervízben levő természetes argon felaktiválódásából származhat.

A Compton-tartományon ülő visszaszórási csúcsok általában szélesebbek a teljesenergia-csúcsoknál, így ezeket kis gyakorlattal könnyű elkülöníteni.

A fent felsoroltakon kívül a spektrumban megjelenő valamennyi csúcsot meg kell tudni magyarázni, illetve a spektrum alapján kiválasztott izotópoknak nem lehet olyan jelentős gamma vonala, amely nem látszik. Ellenkező esetben a spektrum értelmezése hibás.



6.2 Csúcs terület és szórás meghatározása

A nettó csúcsterület és annak szórása képezi a mennyiségi analízis alapját. A háttér levonását végezhetjük a háttér egyenes és a Gauss-függvény egyidejű illesztésével, vagy az ún. TPA módszerrel, melynek során a háttér becslése a csúcs két oldalán megfelelő mennyiségű háttér csatorna kijelölésével, az ezek által meghatározott trapéz alakú terület meghatározásával történik. (2. ábra). A nettó terület szórásának meghatározásakor vegyük figyelembe a háttér szórását is!

6.3 Ismeretlen minta tömegének meghatározása

Az ismeretlen tömeg meghatározásához készítsünk kalibráló egyenest az ismert tömegű minták segítségével, azok alkalmasan választott teljesenergia-csúcsa(i) alapján. Vigyázzunk a helyes hűtési idő korrekciókra és becsljük meg a becsült tömeg szórását is.