

AKTYWACJA NEUTRONOWA

Neutron Activation Analysis - Instrumental Neutron Activation Analysis

- metoda analityczna, która polega na pobudzaniu (aktywacji) próbki w strumieniu neutronów - w roku 1936 Hevesy i Levi wykazali, że metoda ta może być stosowana jako narzędzie analityczne
- w wyniku reakcji neutronów z jądrami atomowymi różnych pierwiastków próbki powstają izotopy promieniotwórcze, które identyfikuje się i oznacza na podstawie pomiaru energii i natężenia promieniowania γ emitowanego w procesach ich rozpadu

AKTYWACJA NEUTRONOWA

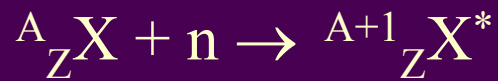
Neutron Activation Analysis - Instrumental Neutron Activation Analysis

- rozwój metody to lata 1945 - 1950, gdy pierwsze reaktory stały się dostępnym źródłem neutronów i późne lata ~50te, kiedy to nastąpił rozwój technik detekcji (liczniki scyntylicyjne) i lata~70te (detektory germanowe)
- stosowanie metod detekcji o wysokiej rozdzielczości sprawia, że NAA jest selektywną i czułą metodą oznaczania pierwiastków śladowych i ultraśladowych
- granice detekcji sięgają $\sim 10^{-10}$ g/g

Podstawy fizyczne NAA

- w wyniku naświetlania izotopu pierwiastka A_ZX próbki strumieniem neutronów termicznych (<0.1 eV) dochodzi do radiacyjnego wychwytu neutronu (n, γ)
- jest to proces dwustopniowy

w pierwszym kroku powstaje



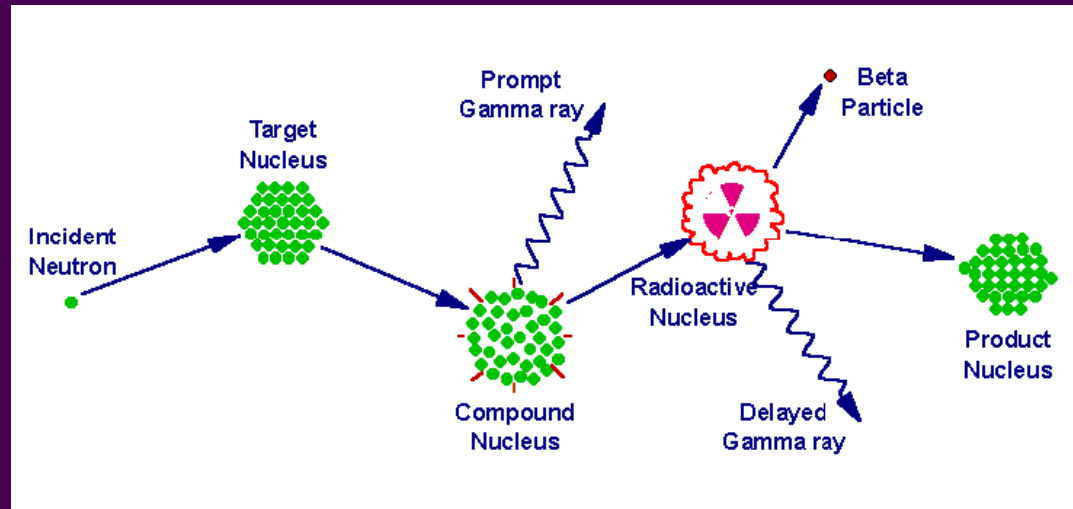
czas życia w stanie wzbudzonym

jest krótki - $\sim 10^{-16} - 10^{-13}$ s

w drugim kroku



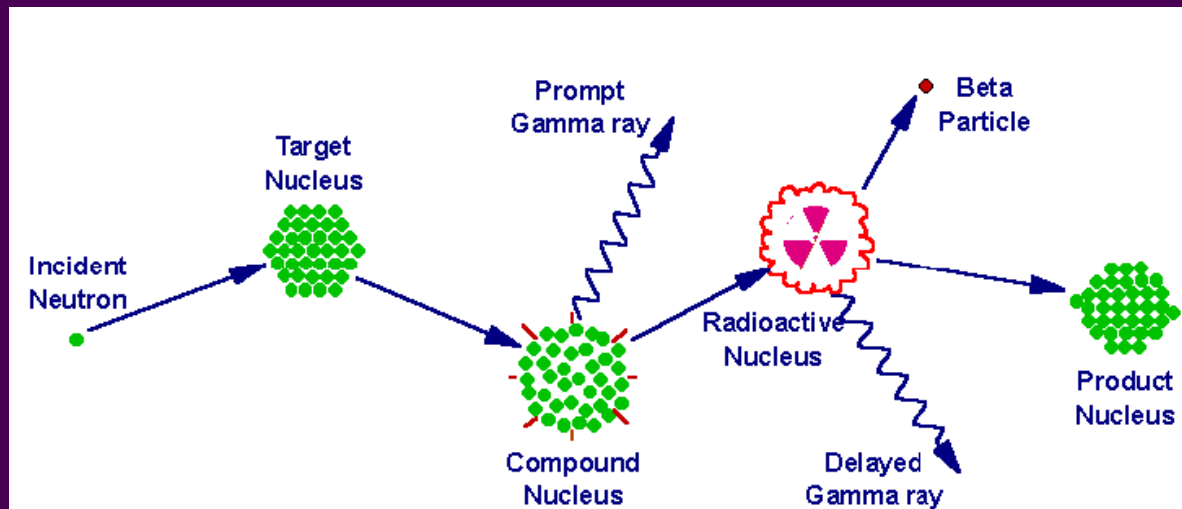
przy czym energia emitowanego γ_1 jest rzędu 0.1 - 10 MeV

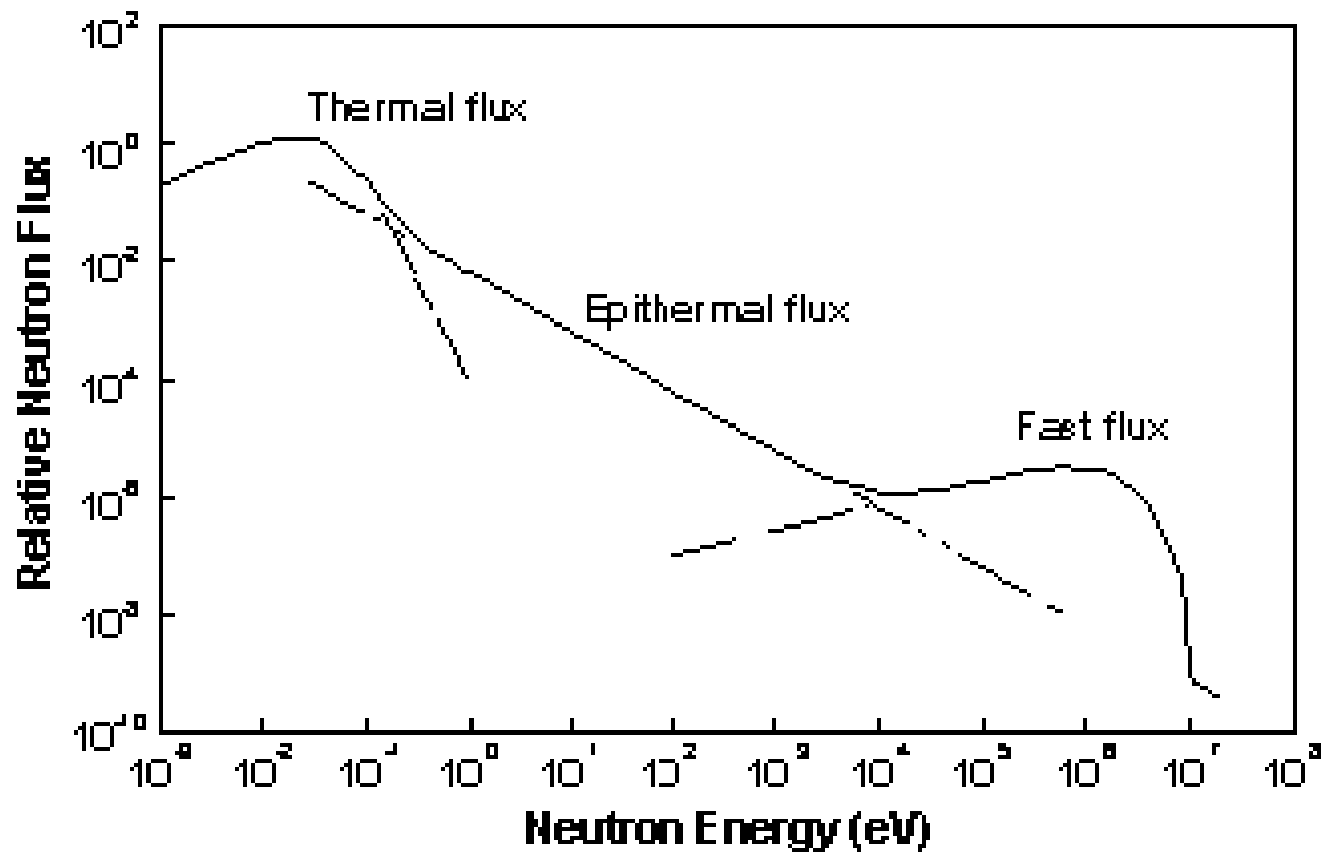


- przekrój czynny na wychwyty radiacyjny neutronu zależy bardzo silnie od izotopu pierwiastka (0.001 b dla małych Z - 10000 b dla dużych Z)
- w większości przypadków utworzone jądro promieniotwórcze rozpada się poprzez przemianę β z czasem połowicznego zaniku od 10^{-10} s do 10^{17} s



z czasem życia $\sim 10^{-12}$ s wzbudzone jądro rozpada się





Dostępne źródła neutronów: reaktory, akceleratory, radioizotopowe emitery neutronów

Najczęściej wykorzystywane reaktorowe z powodu dużego ich natężenia otrzymywanego w czasie rozszczepienia uranu – rozkłady energii dostępnych neutronów zależą od typu reaktora

Podsumowując:

- w wyniku aktywacji próbki strumieniem neutronów termicznych powstają promieniotwórcze izotopy ($^{A+1}_Z X$) pierwiastków zawartych w próbce
- ich rozpad stowarzyszony jest z emisją kwantów promieniowania γ (γ_2)
- pomiar energii promieniowania γ emitowanego z aktywowanej próbki umożliwia jednoznaczną identyfikację wszystkich radioaktywnych izotopów wytworzonych w procesie aktywacji

trudności występują, gdy powstający izotop $^{A+1}_Z X$ jest stabilny lub jego rozpadowi nie towarzyszy emisja promieniowania γ

Pomiar stężenia pierwiastka

stężenie pierwiastka w próbce to wielkość wyrażająca zawartość (ilość) pierwiastka w określonej ilości próbki

Sposób **masowo-masowy**:

- stężenia c_x jest wyrażone ułamkiem masowym, będącym stosunkiem masy m_x danego pierwiastka do całkowitej masy m_c próbki

$$c_x = m_x / m_c$$

Sposób **masowo-objętościowy**

- stężenia c_x jest wyrażone ułamkiem masowo-objętościowym, będącym stosunkiem masy m_x danego pierwiastka do całkowitej objętości V_c próbki

$$c_x = m_x / V_c$$

Pomiar stężenia pierwiastka

W obu sposobach stosowane są często dwie jednostki

1 ppm - part per milion

1 ppb - part per bilion

W metodach analitycznych stosuje się nazewnictwo

- pierwiastek śladowy - jeśli stężenie pierwiastka w próbce zawiera się w przedziale wartości od 0.01 do ~ 1 ppm
- pierwiastek ultraśladowy - jeśli stężenie pierwiastka w próbce jest mniejsze niż ~ 0.01 ppm

Pomiar stężenia - metoda bezpośrednia

- wyznaczamy stężenie c_x pierwiastka X w próbce o całkowitej masie m_c , więc z definicji stężenia sprowadza się to do wyznaczenia masy m_x pierwiastka

Założmy: w wyniku naświetlenia próbki zawierającej N_A jąder A_ZX strumieniem Φ neutronów, reakcja radiacyjnego wychwytu doprowadziła do powstania N_{A+1} jąder ${}^{A+1}_ZX$. Liczba niestabilnych jąder N_{A+1} tworzonych w jednostce czasu wynosi więc

$$\frac{dN_{A+1}}{dt} = \sigma_{A_x} \Phi N_A \quad (1)$$

gdzie σ_{A_x} to przekrój czynny na wychwyt radiacyjny neutronu w jądrze A_ZX .

Ponieważ powstające jądra ${}^{A+1}_{Z}X$ są z założenia niestabilne, więc w tej samej jednostce czasu ulegają rozpadowi zgodnie z prawem rozpadu promieniotwórczego

$$-\frac{dN_{A+1}}{dt} = \lambda N_{A+1} \quad (2)$$

gdzie

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda}$$

Z 1 i 2 otrzymamy

$$\frac{dN_{A+1}}{dt} = \sigma_{A_x} \Phi N_A - \lambda N_{A+1} \quad (4)$$

rozwiązując

$$N_{A+1} = \frac{\sigma_{A_x} \Phi N_A (1 - e^{-\lambda t_i})}{\lambda} \quad (5)$$

ponieważ liczba jader N_A wiąże się z masą tego pierwiastka przez gęstość N_0 jest liczbą Avogadra, a a_{A_x} abudancją izotopu ${}^{A_x}X$ a A_x jego liczbą masową, to

$$N_{A+1} = \left(\frac{N_A}{m_x} \right) \left(\frac{N_0 a_{A_x} m_x}{A_x} \right) (1 - e^{-\lambda t_i}) \quad (6)$$

(7)

Aby wyznaczyć szukaną masę m_x , konieczna jest znajomość liczby jąder N_{A+1} utworzonych w procesie aktywacji, która jest bezpośrednio związana z aktywnością A_o izotopu ${}^{A+1}_Z X$ poprzez

$$A_o = -\frac{dN_{A+1}}{dt} = \lambda N_{A+1} \quad (8)$$

Podstawiając (7) do (8) i korzystając z (3) otrzymujemy równanie aktywacji

$$A_o = \frac{\sigma_{A_x} \Phi N_o a_{A_x} m_x (1 - e^{-\lambda t_i})}{A_x} \quad (9)$$

Przypadek długiego czasu połowicznego zaniku ($3t_i < T_{1/2}$)

- można przyjąć, że aktywność nie zmienia się w czasie pomiaru i jest wprost proporcjonalna do liczby zliczeń n_x zarejestrowanych w piku pełnego pochłaniania w jednostce czasu ($n_x = P/t_i$) i wówczas

$$A_o = \frac{1}{p_\gamma \varepsilon_\gamma} n_x$$

gdzie p_γ jest prawdopodobieństwem emisji wybranego kwantu γ w jednym akcie rozpadu izotopu ^{A+1}X , a ε_γ jest bezwzględną wydajnością rejestracji tego kwantu piku pełnego pochłaniania

Jeśli warunek $3t_i < T_{1/2}$ nie jest spełniony to wówczas

$$A_o = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \frac{1}{p_\gamma \varepsilon_\gamma} \frac{P}{(1 - e^{-\lambda t_i})}$$

Z równania (9) wynika, że aktywność A_o zależy bardzo silnie od czasu aktywacji próbki. Tę właściwość wykorzystuje się do optymalizacji czasu aktywacji i czasu rozpoczęcia pomiaru.

- jeśli do oznaczenia danego pierwiastka pożądana jest aktywacja izotopu krótkożyciowego, a równoczesne aktywowanie izotopów długożyciowych zakłóca pomiar, to czas aktywacji t_i winien być krótki, a aktywność próbki należy mierzyć niezwłocznie po zakończeniu aktywacji
- w przypadku odwrotnym - czas aktywacji winien być długi, a pomiar aktywności powinien się rozpocząć po upływie dostatecznie długiego czasu t_d od chwili zakończenia aktywacji (czasu niezbędnego do schłodzenia krótkożyciowego izotopu. Wówczas aktywność A_o w chwili rozpoczęcia pomiaru jest równa

$$A_o = \frac{\sigma_{A_x} \Phi N_o a_{A_x} m_x (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d}}{A_x} \quad (10)$$

Wielkość A_o mierzy się doświadczalnie.

Szukana ilość m_x wynosi więc

$$m_x = \frac{n_x A_x}{\sigma_{A_x} \Phi N_o a_{A_x} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d}} \frac{1}{p_\gamma \varepsilon_\gamma} \quad (13)$$

Większość wielkości niezbędnych do wyliczenia m_x jest dobrze znana.

Największą trudność stanowi pomiar wielkości strumienia neutronów Φ .



Metoda porównawcza

Metoda porównawcza

- równocześnie z badaną próbką procesowi aktywacji poddawana jest próbka porównawcza (wzorcowa), zawierająca znaną ilość oznaczanego pierwiastka, zwana wzorcem stężenia
- geometria naświetlania i pomiaru obu próbek muszą być identyczne
- obliczając stosunek ilości oznaczanego pierwiastka w badanej próbce m_x do ilości tego pierwiastka we wzorcu m_{xw} otrzymamy

$$\frac{m_x}{m_{xw}} = \frac{n_x}{n_{xw}}$$

(14)

i wówczas szukane stężenie c_x jest równe

$$c_x = \frac{n_x}{n_{xw}} \frac{m_{xw}}{m_x} c_{xw}$$

Z równania (13) otrzymamy wówczas dla nieznanego pierwiastka Y stosunek

$$\frac{m_y}{m_{xw}} = K \frac{n_y (1 - e^{-\lambda_x t_i}) e^{-\lambda_x t_d}}{n_{xw} (1 - e^{-\lambda_y t_i}) e^{-\lambda_y t_d}} \quad (14)$$

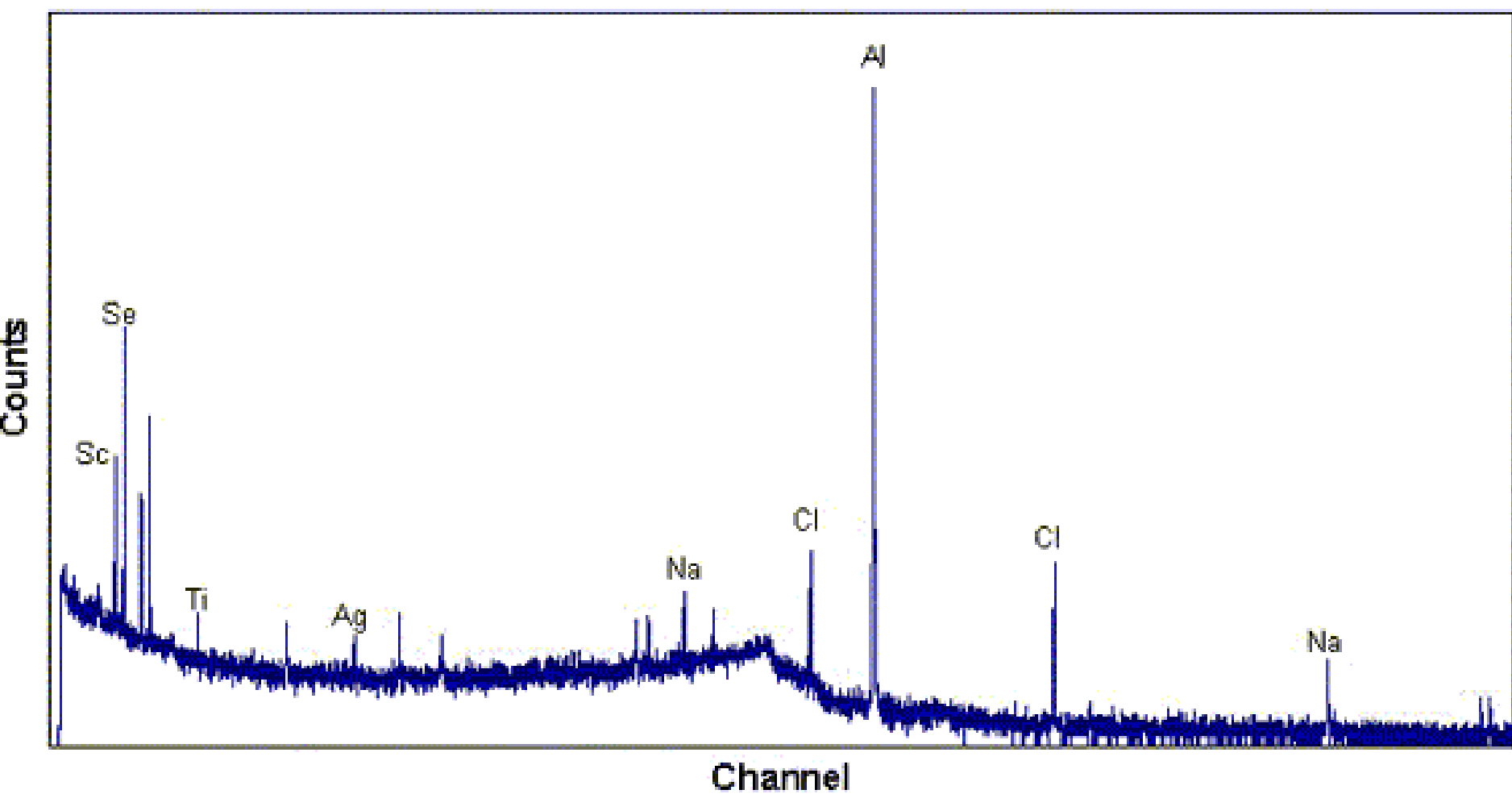
gdzie

$$K = \frac{A_y \sigma_x a_x p_x \varepsilon_x^w}{A_x \sigma_y a_y p_y \varepsilon_y^w} \quad (15)$$

stąd zaś

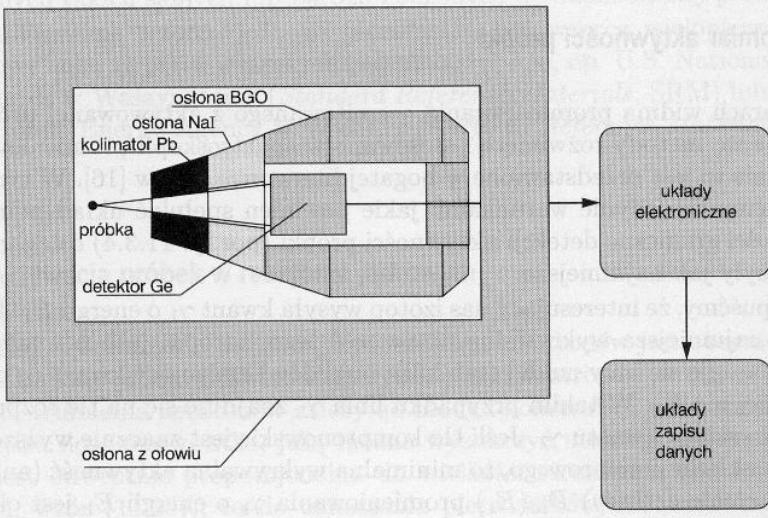
$$c_y = K \frac{n_y m_{cw} (1 - e^{-\lambda_x t_i}) e^{-\lambda_x t_d}}{n_{xw} m_c (1 - e^{-\lambda_y t_i}) e^{-\lambda_y t_d}} c_{xw} \quad (16)$$

Ta metoda analizy nosi nazwę *metody wielopierwiastkowej*.



Przykładowe widmo gamma otrzymane w wyniku aktywacji neutronowej paznokci użytych jako biologiczny monitor pierwiastków śladowych..

Technika pomiaru



Źródło - to przeważnie reaktor jądrowy dający strumień neutronów

$\sim 10^{13} - 10^{14}$ neutronów/(cm² s)
w zależności do konstrukcji

W Polsce reaktor Maria w Świerku

- 80% ²³⁵U z berylowo-wodnym moderatorem

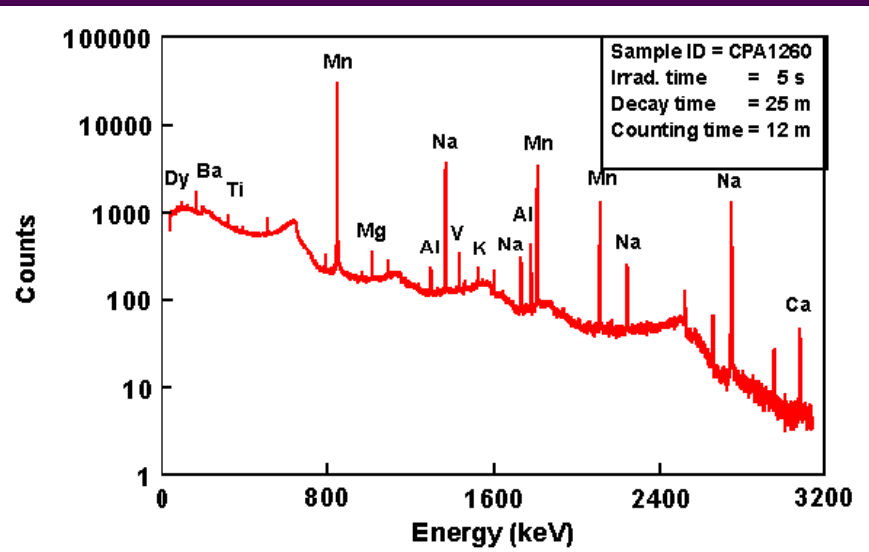
- 6 kanałów naświetlania

- strumień

$3-5 \cdot 10^{13}$ neutronów/(cm² s)

- analizowane próbki winny być reprezentatywne dla całego badanego obiektu
- próbki przed pomiarem winny być homogenizowane i zatapiane w kwarcowych pojemnikach, by zapobiec emisji lotnych pierwiastków
- stosowane wzorce z:
 - Standard Reference Materials z US National Bureau of Standards (Washington)
 - Certified Reference Materials z International Atomic Energy Agency (Vien)

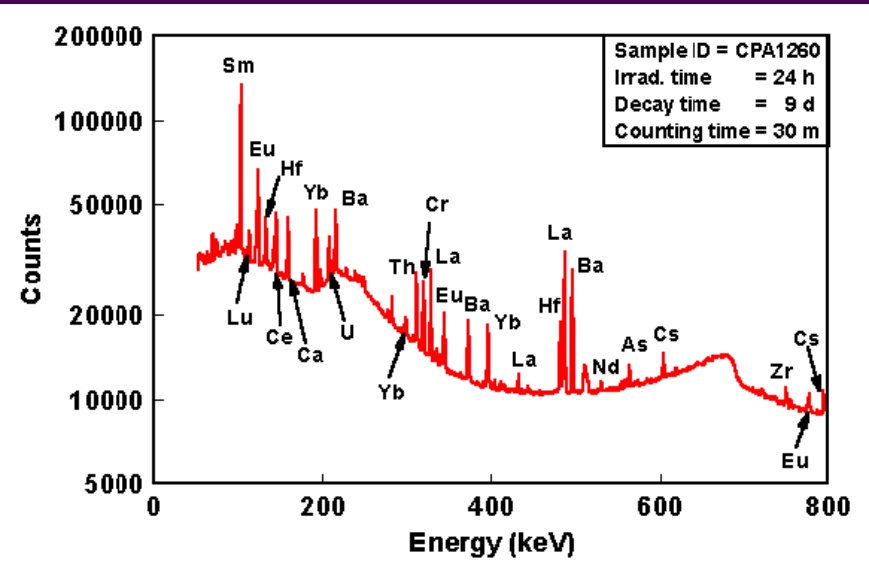
Przykłady zastosowań metody NAA



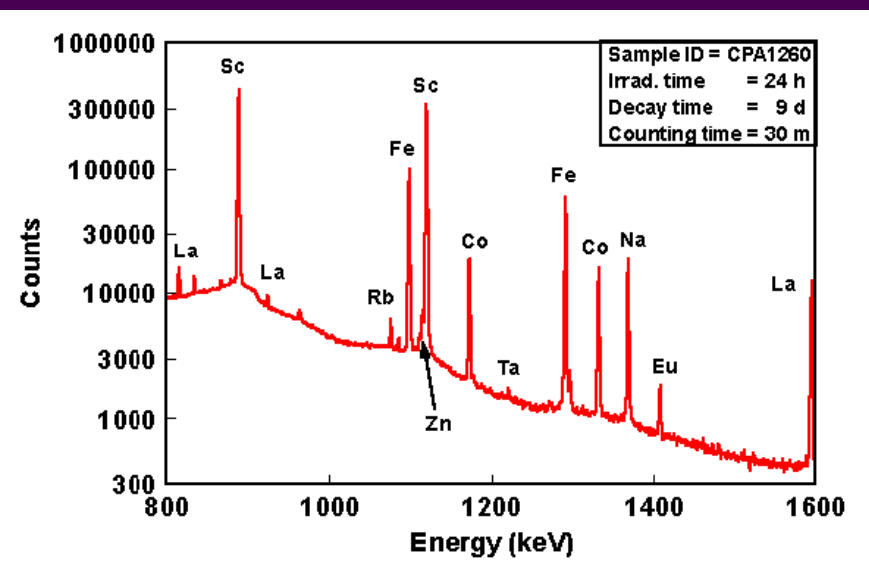
Gamma-ray spectrum showing several short-lived elements measured in a sample of pottery irradiated for 5 seconds, decayed for 25 minutes, and counted for 12 minutes with an HPGe detector.

Przykłady zastosowań metody NAA

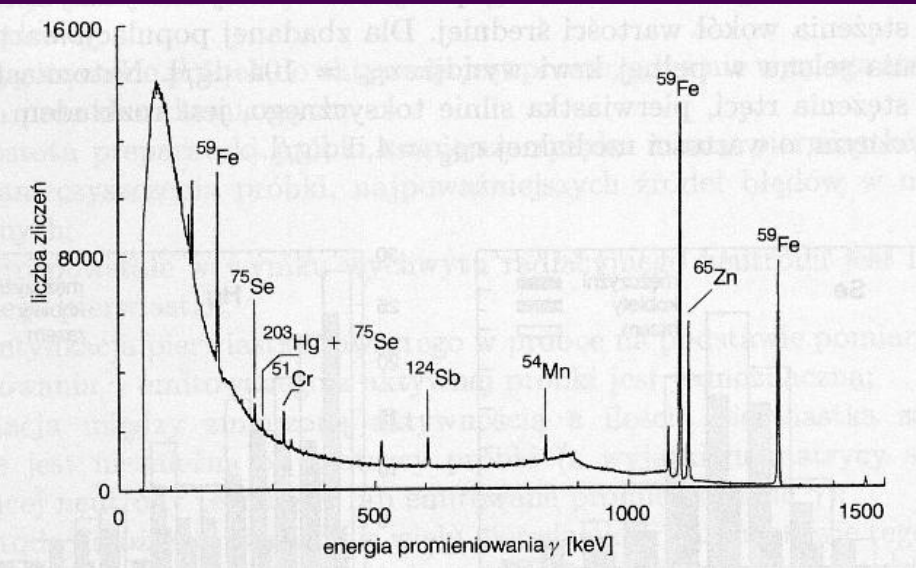
Gamma-ray spectrum from 0 to 800 keV showing medium- and long-lived elements measured in a sample of pottery irradiated for 24 hours, decayed for 9 days, and counted for 30 minutes on a HPGe detector.



Gamma-ray spectrum from 800 to 1600 keV showing medium- and long-lived elements measured in a sample of pottery irradiated for 24 hours, decayed for 9 days, and counted for 30 minutes on a HPGe detector.

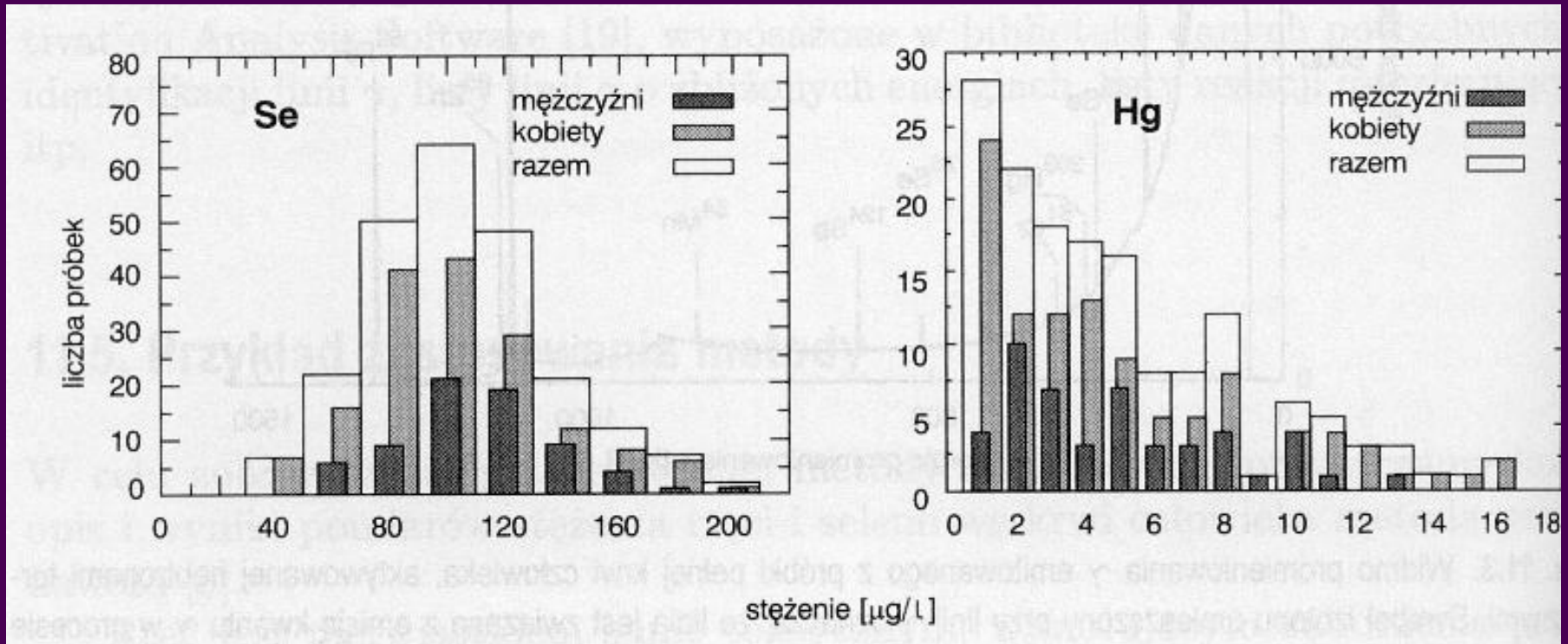


Przykłady zastosowań metody NAA



Widmo promieniowania γ emitowanego z próbki pełnej krwi człowieka, aktywowanej neutronami termicznymi. Symbol izotopu umieszczony przy linii γ oznacza, że linia jest związana z emisją kwantu γ w procesie rozpadu tego izotopu. Czas schłodzenia próbki: $t_d=32$ doby, czas pomiaru $t_m = 1.45$ doby, wartość stężenia rtęci w próbce $c_{\text{Hg}}=1.6 \text{ ng/cm}^3$ obliczono na podstawie pomiaru aktywności izotopu ^{203}Hg emitującego kwant γ o energii 279.2 keV. Stężenie Se oznacza się na podstawie pomiaru szybkości zliczeń o energii 264.7 keV.

Przykłady zastosowań metody NAA



Rozkłady wartości stężenia pierwiastków Hg i Se w pełnej krwi człowieka.

Zalety i ograniczenia metody:

Zalety:

- aktywacja próbki neutronami termicznymi jest procesem wysoce efektywnym; przekrój czynny na wychwyty radiacyjny neutronu termicznego w jądrze atomowym pierwiastka zawartego w próbce jest na ogół 10^2 - 10^3 razy większy niż dla reakcji wywołanych neutronami prędkimi, fotonami lub cząstkami naładowanymi
- istnieje silne i stosunkowo łatwo dostępne źródło neutronów termicznych - reaktor jądrowy
- przygotowanie próbek do aktywacji jest proste, gdyż nie wymaga stosowania złożonych procedur chemicznych
- prostota preparatyki próbki zmniejsza ryzyko utraty pierwiastków śladowych i zanieczyszczenia próbki, najpoważniejszych źródeł błędów w metodach analitycznych
- jądro powstałe w wyniku wychwyty radiacyjnego neutronu jest izotopem oznaczanego pierwiastka

Zalety i ograniczenia metody:

- identyfikacja pierwiastka zawartego w próbce na podstawie pomiaru widma promieniowania γ emitowanego z aktywnej próbki jest jednoznaczna
- relacja między zmierzoną aktywnością a ilością pierwiastka zawartego w próbce jest niezależna od matrycy próbki (z wyjątkiem matrycy silnie pochłaniającej neutrony termiczne lub emitowane promieniowanie γ)
- metoda umożliwia oznaczanie wielu pierwiastków na podstawie tego samego pomiaru (analiza wielopierwiastkowa), co istotnie obniża czas i koszt analizy)
- czułość metody jest bardzo duża: granice detekcji sięgają wartości 10^{-10} kg/kg
- NAA jest analizą nieniszczącą: w procesie analizy próbka nie ulega zniszczeniu i może być poddana dalszym badaniom
- nieniszczący charakter analizy umożliwia określanie składu pierwiastkowego cennych przedmiotów, nawet o dużych rozmiarach, jak dzieła sztuki czy unikalne znaleziska archeologiczne

Ograniczenia metody:

- czułość metody zależy silnie od oznaczanego pierwiastka, gdyż wartość przekroju czynnego na wychwyty radiacyjny neutronu termicznego zależy silnie od izotopu pierwiastka
- metoda nie jest stosowana do oznaczania izotopów, dla których przekrój czynny na wychwyty neutronu termicznego jest bardzo mały
- metoda nie jest wykorzystywana do oznaczania pierwiastków, dla których proces aktywacji neutronowej prowadzi wyłącznie do stabilnych izotopów lub izotopów niestabilnych, ale rozpadających się bez emisji promieniowania γ

Ograniczenia metody:

- czas potrzebny na dostarczenie naświetlonej próbki do aparatury pomiarowej ogranicza stosowanie metody do radionuklidów o dostatecznie długich czasach połowicznego zaniku
- analiza nie jest na ogół czasochłonna; czas wykonania analizy zależy głównie od badanego problemu fizycznego i może być długi (konieczność schłodzenia próbki), co jest niekorzystne dla badań diagnostycznych, np. w medycynie
- wykonanie analizy wymaga wysoce specjalistycznej aparatury oraz należytej znajomości metodyki pomiaru i metod opracowania wyników pomiarów; z tych względów badania analityczne metodą INAA są kosztowne i możliwe do wykonania jedynie w niektórych laboratoriach.