

Experimentálne metódy

Marcel MiGLiERiNi

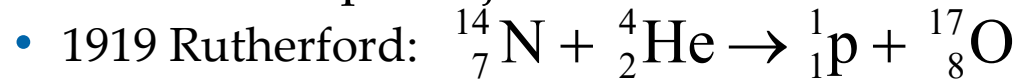
3. Neutrónová aktivačná analýza

- neutróny
 - vlastnosti
 - zdroje neutrónov
- princíp metódy
 - citlivosť metódy
 - používané metodiky
- vybrané aplikácie

Neutrón

■ objav neutrónu

- prvé umelé štiepenie jadra

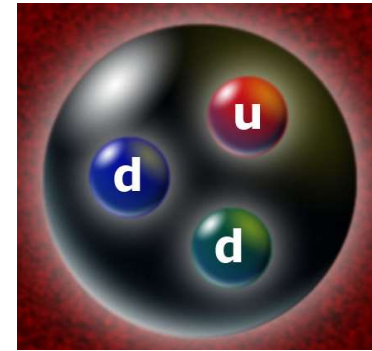


- 1932 Chadwick

- $m \approx m_p$
 - $Z = 0$



Rutherford, Ernest
1871-1937
Nobelova cena 1908

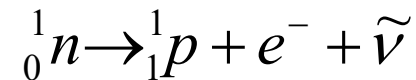


Chadwick, James
1891-1974
Nobelova cena 1935

■ vlastnosti neutrónu

- $m_n = 1,008\,665\,m_u = 1,674\,82 \cdot 10^{-27}\text{ kg} \approx 938,55\text{ MeV}$

- rozpad neutrónu:



- $m_n > m_p$ (+1.294 MeV)
 - $T = 11,7\text{ min} = 702\text{ sek}$
 - $\tau = 940\text{ sek}$

- spin neutrónu: $s = 1/2$

- magnetický moment neutrónu: $\mu_n = - (1,935 \pm 0,030) \mu_N$

Antineutrón

- Wenzell, Cork, Lambertson, Piccioni 1956
 - rovnaká hmotnosť
 - žiadny elektrický náboj
 - 2 x anti-down + anti-up
 - magnetický moment rovnaký, s opačným znamienkom



Rozdelenie neutrónov

- podľa kinetickej energie

Spektrálna skupina	Energia (eV)	Vlnová dĺžka (m)
ultrachladné	$\leq 10^{-6}$	$2.8 \cdot 10^{-8}$
chladné	10^{-6} až 0.005	$2.8 \cdot 10^{-8}$ až $4 \cdot 10^{-10}$
tepelné	0.005 až 0.5	$4 \cdot 10^{-10}$ až $4 \cdot 10^{-11}$
rezonančné	0.5 až $1\ 000$	$4 \cdot 10^{-11}$ až $9 \cdot 10^{-13}$
stredné energie	$(1$ až $500) \cdot 10^3$	$9 \cdot 10^{-13}$ až $4 \cdot 10^{-14}$
rýchle	$(0.5$ až $20) \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-14}$ až $6.4 \cdot 10^{-15}$
vysokoenergetické	$> 20 \cdot 10^6$	$< 6.4 \cdot 10^{-15}$

Neutrónový tok

- hustota neutrónov: $n \rightarrow$ počet n na 1 m^3
 - zväzok neutrónov s rovnakým smerom pohybu s rovnakou rýchlosťou
- hustota toku neutrónov: $\phi = n.v$
 - počet neutrónov s rýchlosťou v , cez 1 m^2 za 1 s

- hustota prúdu neutrónov: I
 - makroskopický účinný prierez: $\Sigma = \Sigma_s + \Sigma_a$
 - x – hrúbka materiálu

$$I = I_0 \cdot e^{-\Sigma \cdot x}$$

- stredná voľná dráha: $\lambda = \frac{1}{\Sigma_a + \Sigma_s}$

$$\lambda_a = \frac{1}{\Sigma_a} \quad \lambda_s = \frac{1}{\Sigma_s}$$

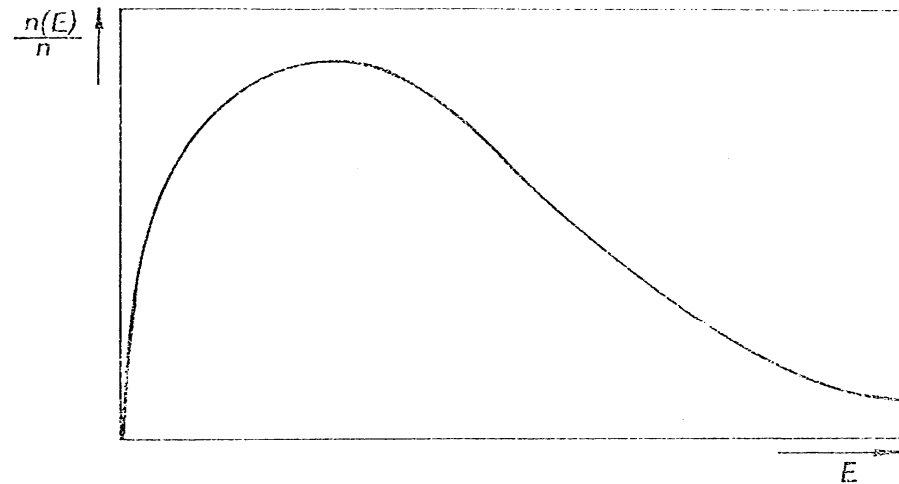
Tepelné neutróny

- neutróny, ktoré sú v tepelnej rovnováhe s atómami hmotného prostredia, v ktorom sa pohybujú

- Maxwell-Boltzmannovo rozdelenie:
$$\frac{n(E)}{n} = \frac{2\pi}{(\pi kT)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \cdot E^{1/2}$$
- maximum E: $E_p = kT$
- najpravdepodobnejšia rýchlosť:

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

- pri 293 K, $E_p = 0.0252$ eV
 $v_p = 2.2 \times 10^3$ m/s



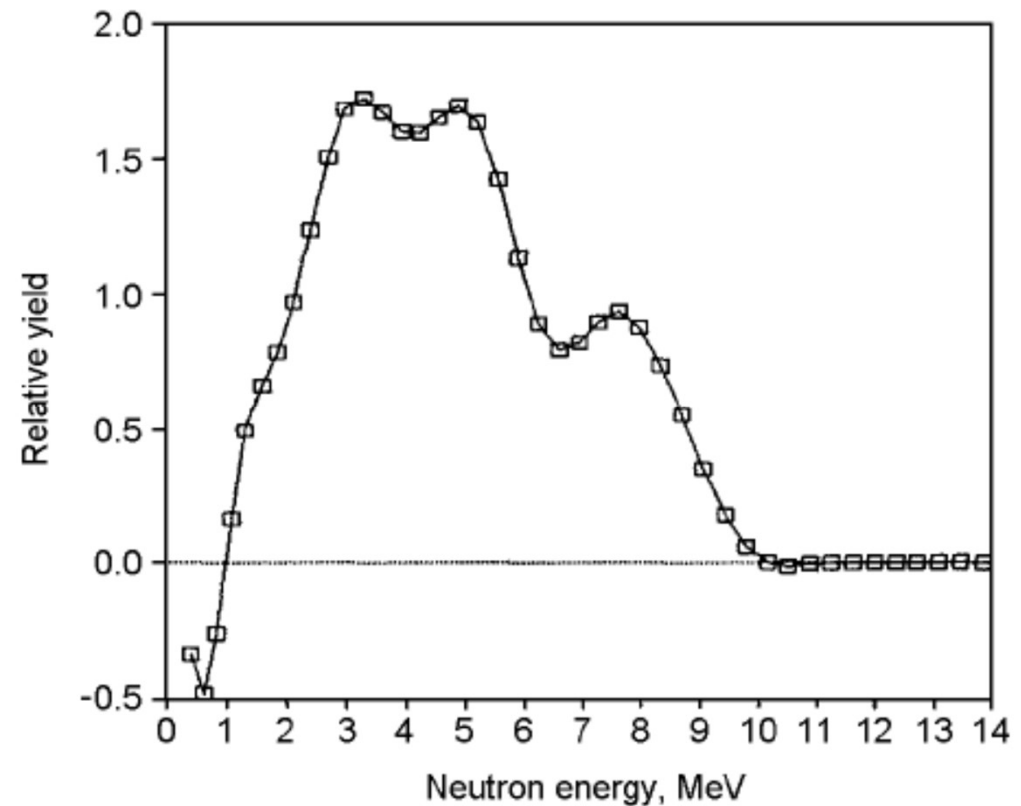
Získavanie neutrónov

- podmienka:
 - energia vzbudenia jadra je väčšia ako väzobná energia neutrónu v ňom
 - (α, n) ; (d, n) ; (p, n) ; (γ, n) ; (n, n)
- intenzívnosť zdroja = počet neutrónov za 1 sek
 - intenzívnosť = $v \times$ počet reakcií za 1 s (v je počet n na 1 reakciu)
 - jadrový reaktor $v \approx 2.5$
- zdroje neutrónov
 - rádioaktívne
 - fotoneutrónové zdroje
 - zdroje zo spontánneho delenia
 - jadrové reakcie - štiepna reakcia, spalačná reakcia
 - urýchľovače (neutrónový generátor)
 - jadrový reaktor

Rádioaktívne zdroje neutrónov

- reakcia (α , n)
 - zdroj α častic:
Pu, Am, Ra, Po, Rn
- $^{239}\text{Pu} + \text{Be}$
 - $T_{1/2} = 24\,000$ rokov
- $^{241}\text{Am} + \text{Be}$
 - $T_{1/2} = 433$ rokov

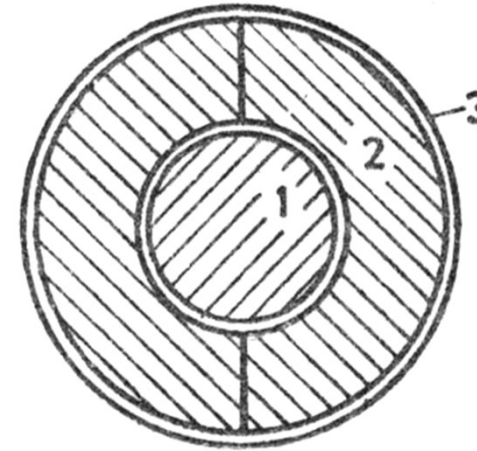
energetické spektrum neutrónov zdroja Am-Be



Fotoneutrónové zdroje

- reakcia (γ, n)

1. zdroj žiarenia γ
2. materiál, na jadrách ktorého nastáva reakcia (γ, n)
3. vonkajší obal



- výhody

- takmer monoenergetické n^0
- prenosné

- nevýhody

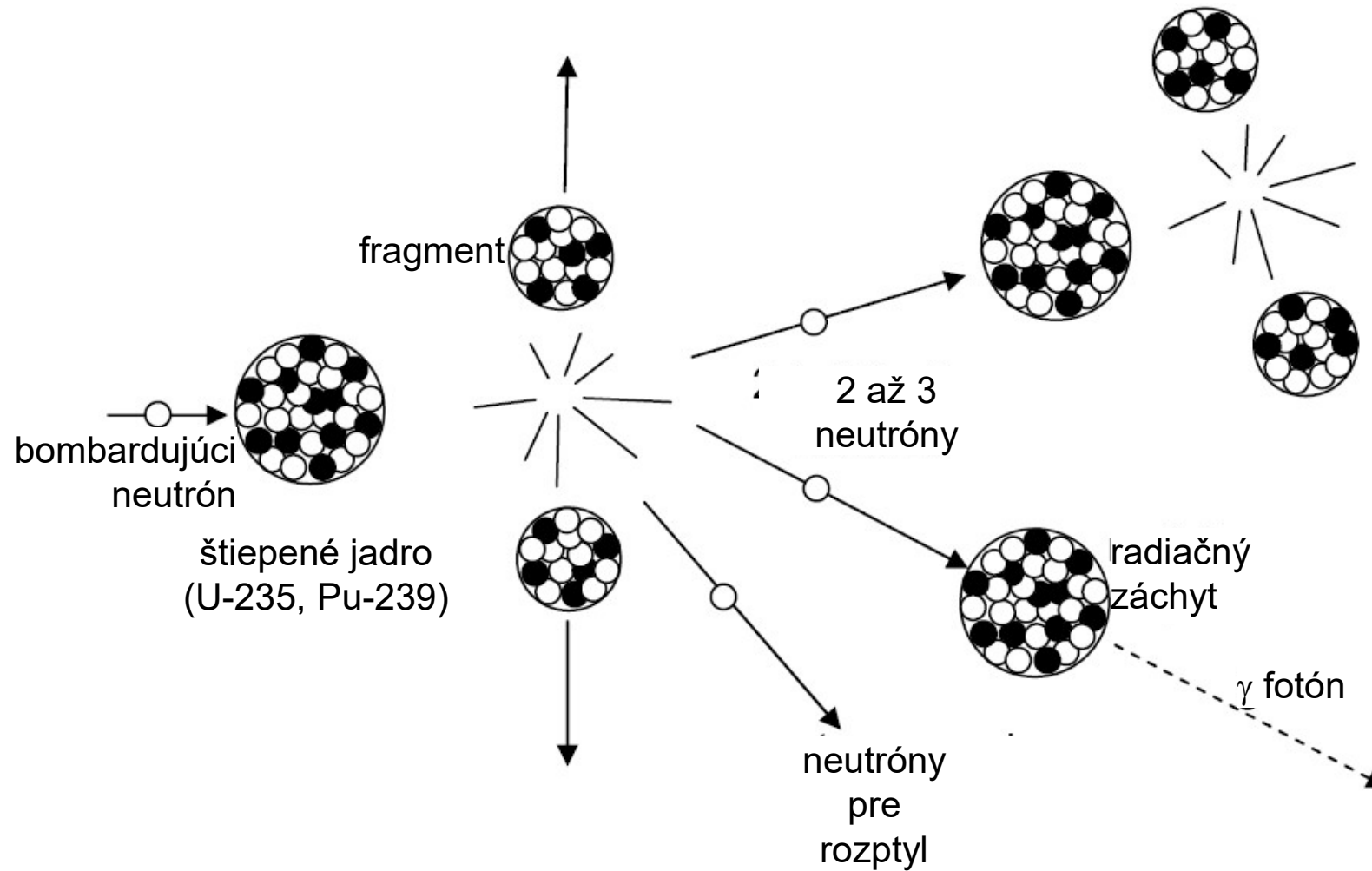
- žiariče γ majú krátku dobu života
- len na jadrách ${}^9_4\text{Be}$ a ${}^2_1\text{D}$ (nízka energia γ)

Zdroje neutrónov zo spontánneho delenia

- využíva sa samovoľné delenie ťažkých jadier
- uvoľnenie sekundárnych neutrónov
- prírodný zdroj: U (nízka intenzita)
- umelo pripravený zdroj
 - $^{252}_{98}\text{Cf}$
 - $T = 2.6$ roka
 - výťažnosť – 2.7×10^6 n/s na $1 \mu\text{g}$

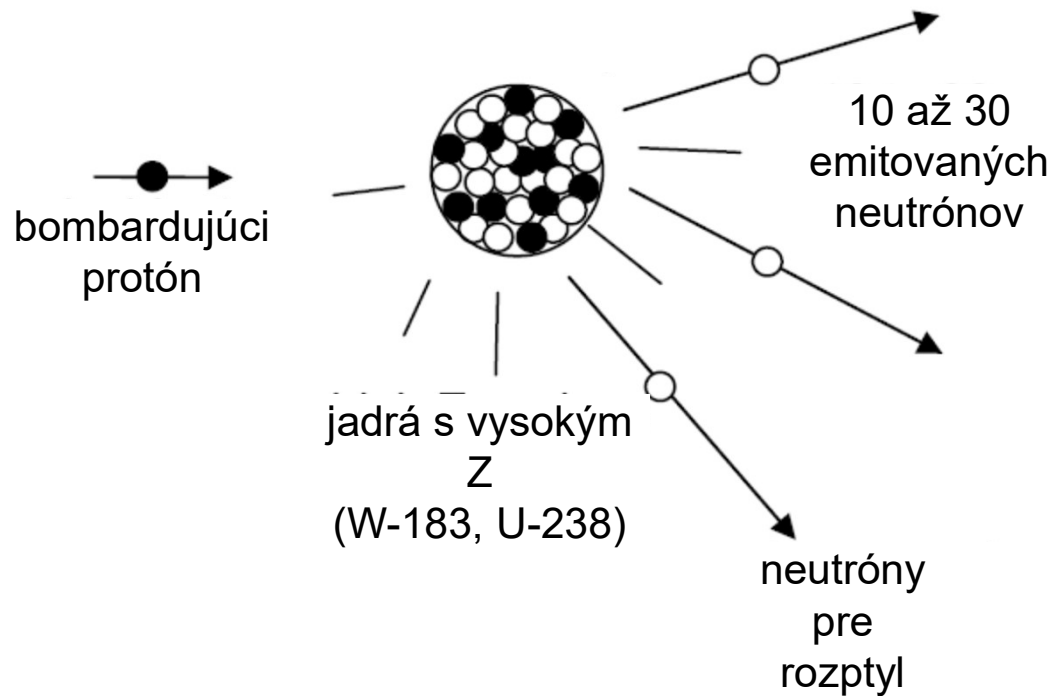
Zdroje neutrónov – jadrové reakcie

- štiepna reakcia



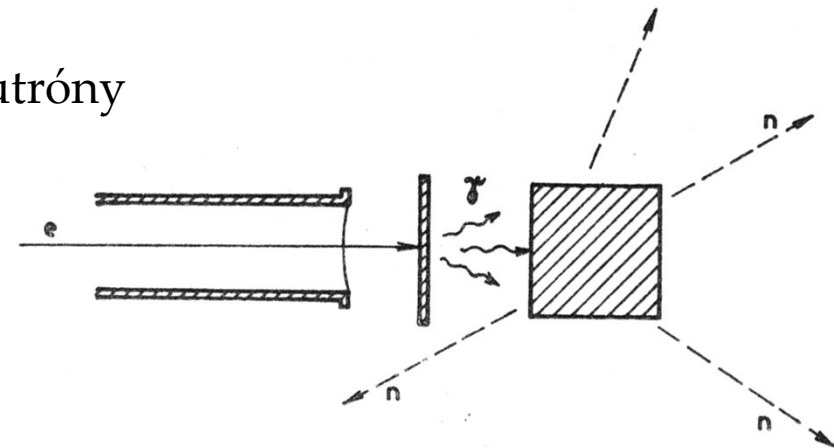
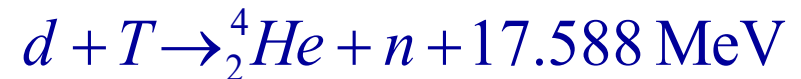
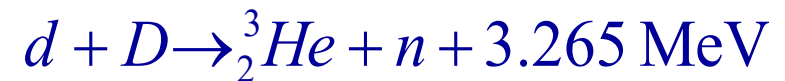
Zdroje neutráonov – jadrové reakcie

- spalačná jadrová reakcia

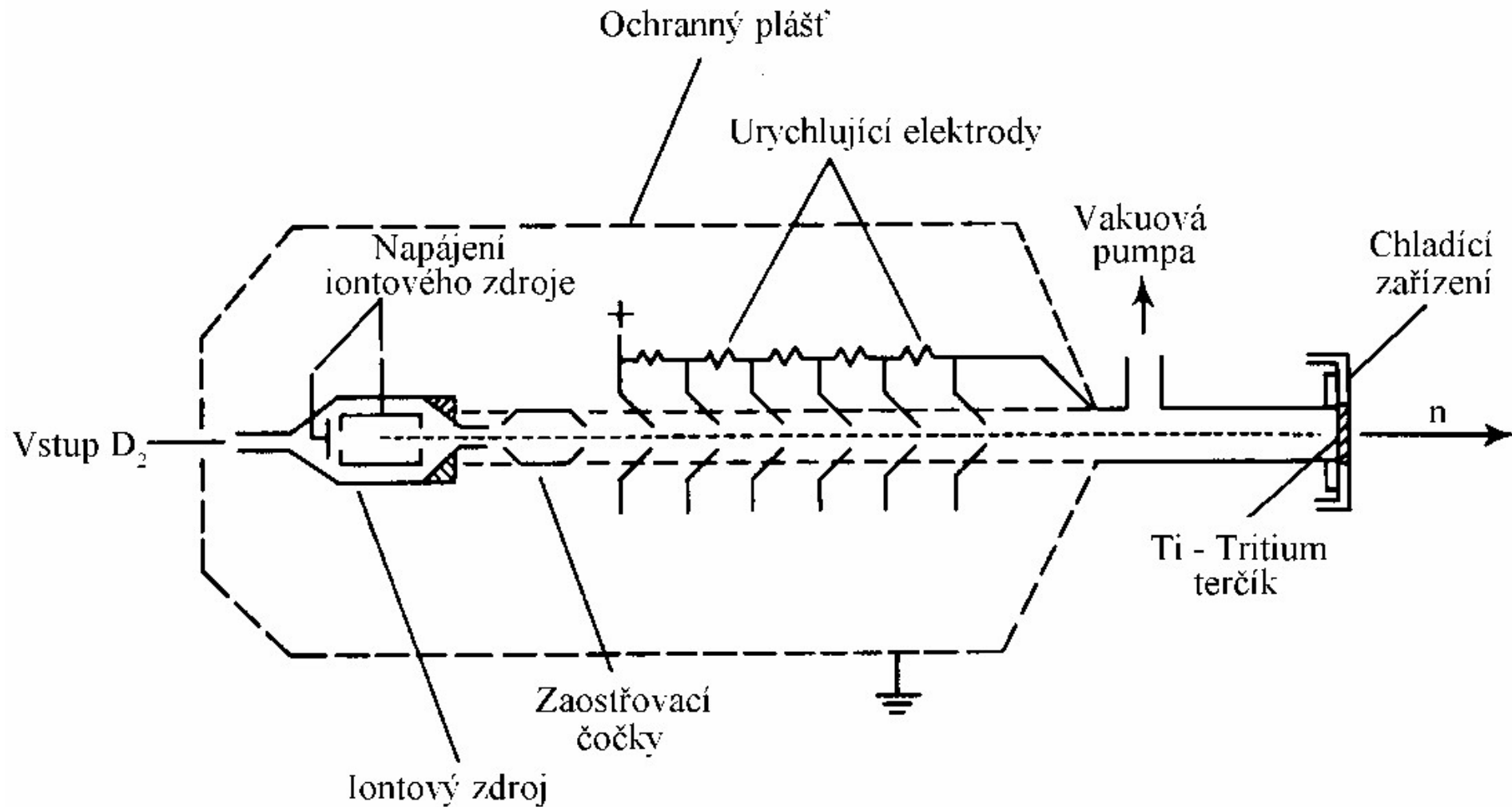
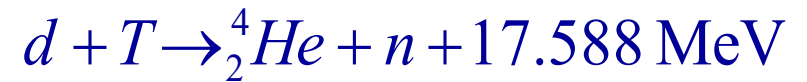
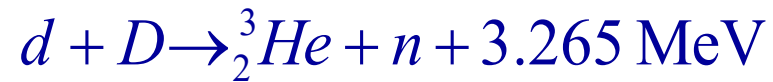


Produkcia neutrónov urýchľovačmi

- reakcie (α, n) , (d, n) , (p, n) , (γ, n)
 - rôzne energie urýchlenej častice \rightarrow rôzna energia neutrónov
 - (α, n) – cyklotrón, Be terčik
 - (d, n)
 - výťažok $10^8 - 10^{12}$ n/s
 - pri $E_d > 4.45$ MeV, resp. 3.7 MeV
 - reakcia (d, np)
 - spojité spektrum neutrónov
 - neutrónový generátor
 - (p, n)
 - podstatne nižší výťažok ako u (d, n)
 - možnosť získať monoenergetické neutróny
 - (γ, n)
 - spojité spektrum neutrónov
 - intenzita n^0 toku závisí na materiáli a na energii žiarenia γ
 - 10 MeV + U terčik $\rightarrow 10^{10}$ n/s

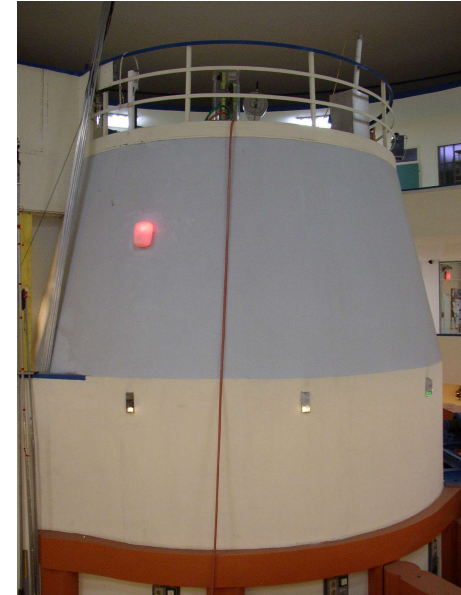


Neutrónový generátor



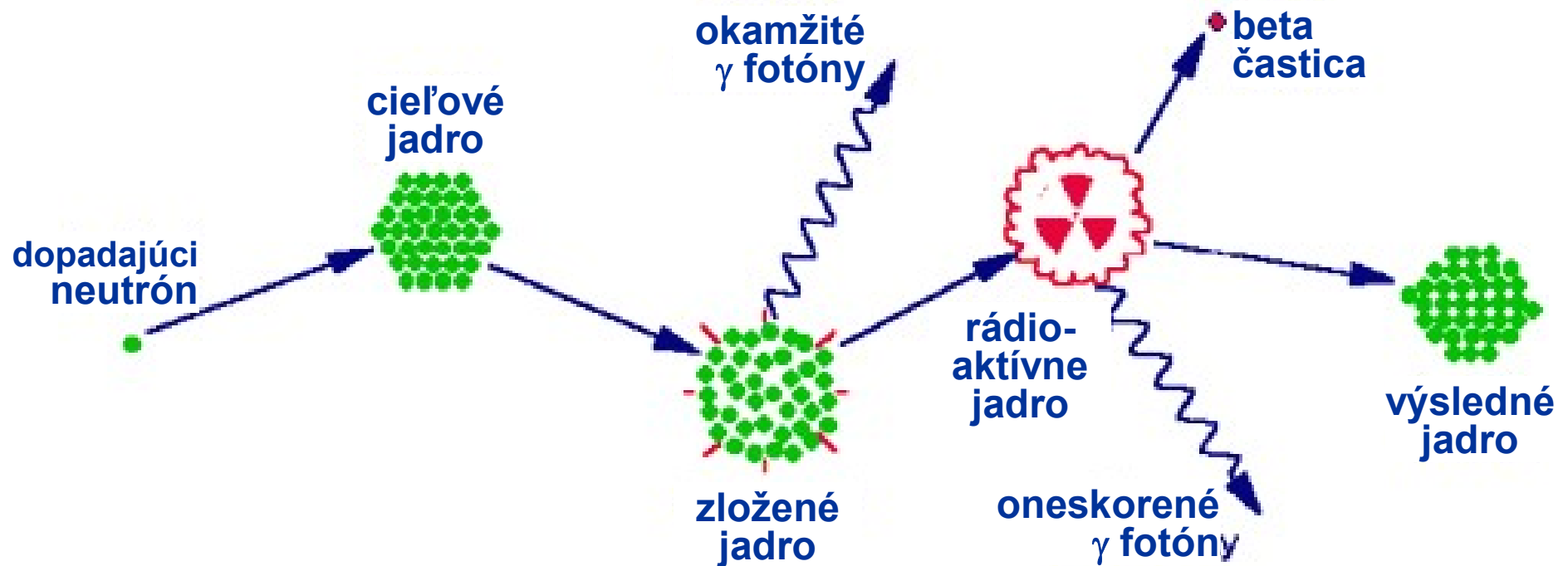
Jadrový reaktor ako zdroj neutrónov

- štiepenie $^{235}\text{U} \rightarrow 2.5 \text{ n}$
 - pri výkone 10 MW $\approx 7.5 \times 10^{17}$ n/s
 - 3×10^{17} n/s treba na udržanie reakcie
- energetické spektrum spojité
 - maximálna energia v oblasti 0.6 až 0.8 MeV
 - stredná hodnota energie: 2 MeV
- výskumné, školské reaktory



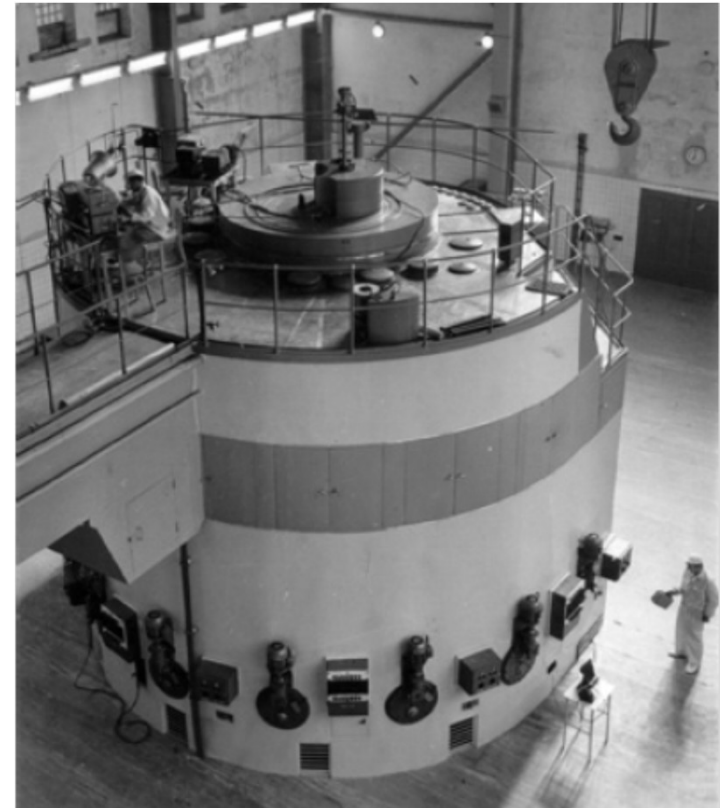
Neutrónová aktivačná analýza - NAA

- aktivačná analýza okamžitých γ fotónov
 - meranie počas aktivácie
- aktivačná analýza oneskorených γ fotónov
 - meranie po prvotnom rádioaktívnom rozpade
 - rozšírenejšia



Experimentálne usporiadanie

- výskumný reaktor
 - tepelné neutróny
 - menšie reaktory (výkon 0.1 až 10 MW)
 - tok tepelných neutrónov s hustotou 10^{16} až $10^{18} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 - ožarovanie vzoriek rôzne dlhý čas (zlomky sekúnd až dni)
 - vytvorenie homogénnych podmienok ožarovania:
 - rotácia počas ožarovania
 - chladenie vzorky



Postup merania

- aktivácia vzorky neutrónmi
- transport vzorky do laboratória
 - vymieranie vzorky (ochladzovanie)
- zmeranie gama spektra
 - po rôznych časoch chladnutia
- analýza spektra
 - kvalitatívna
 - kvantitatívna

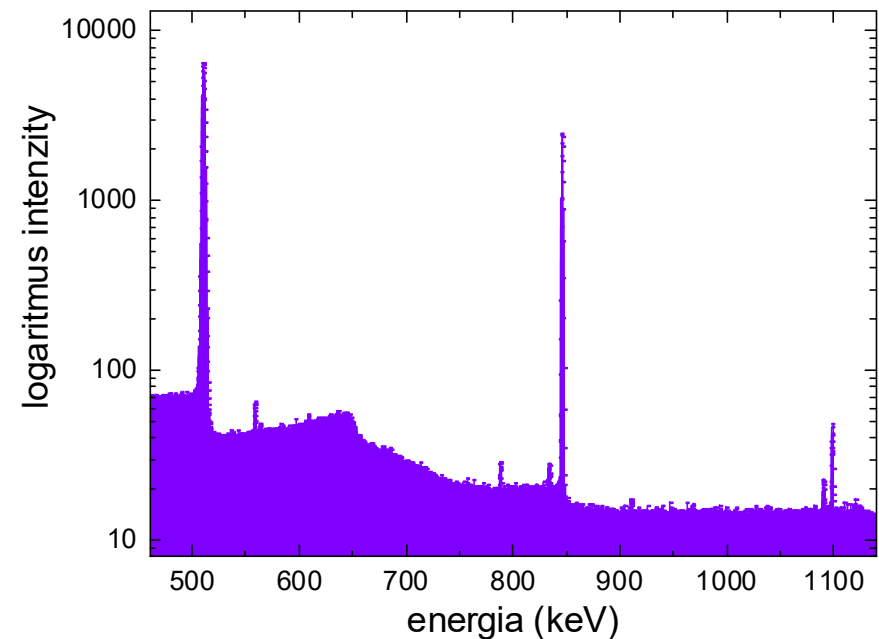
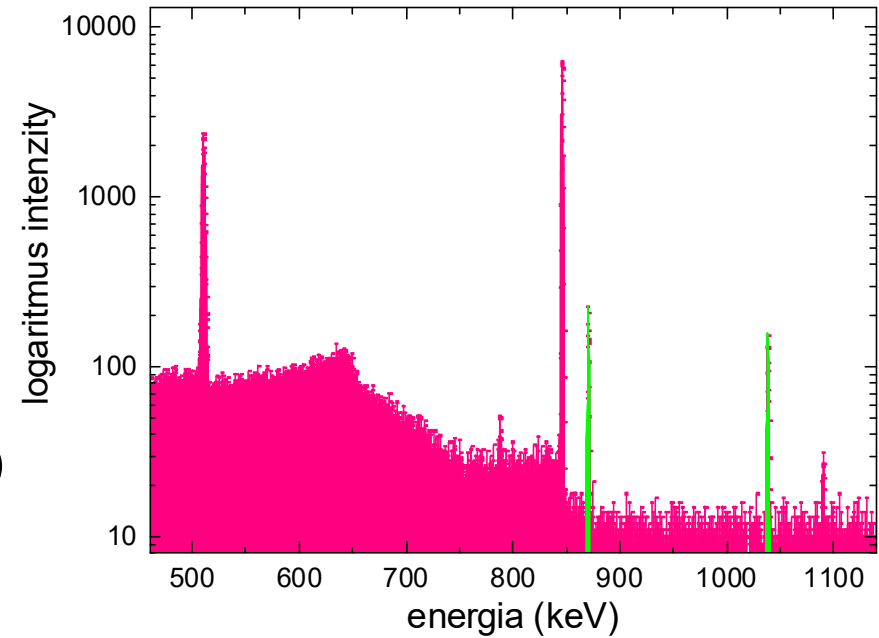
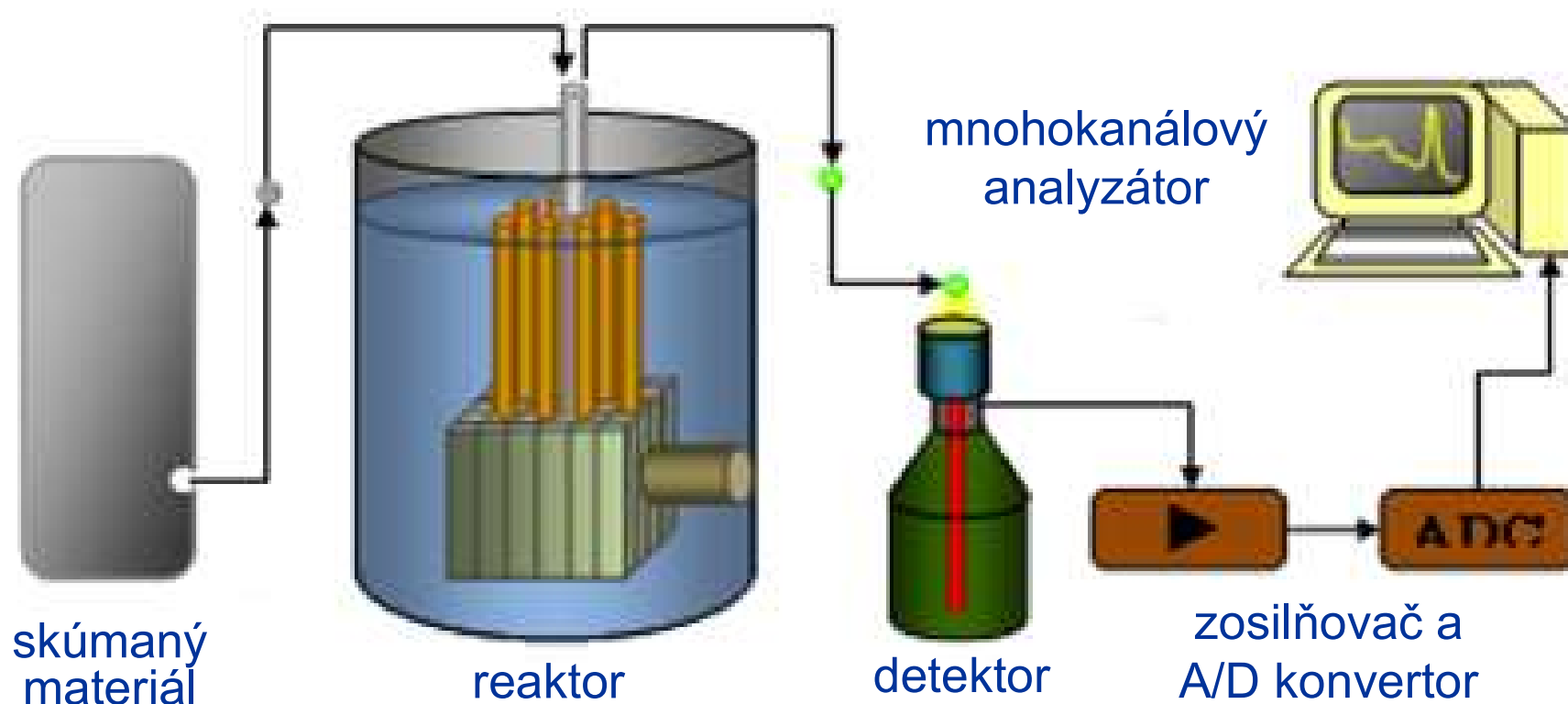


Schéma merania

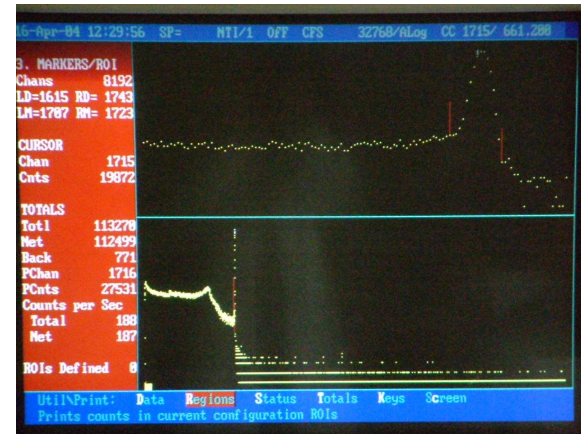
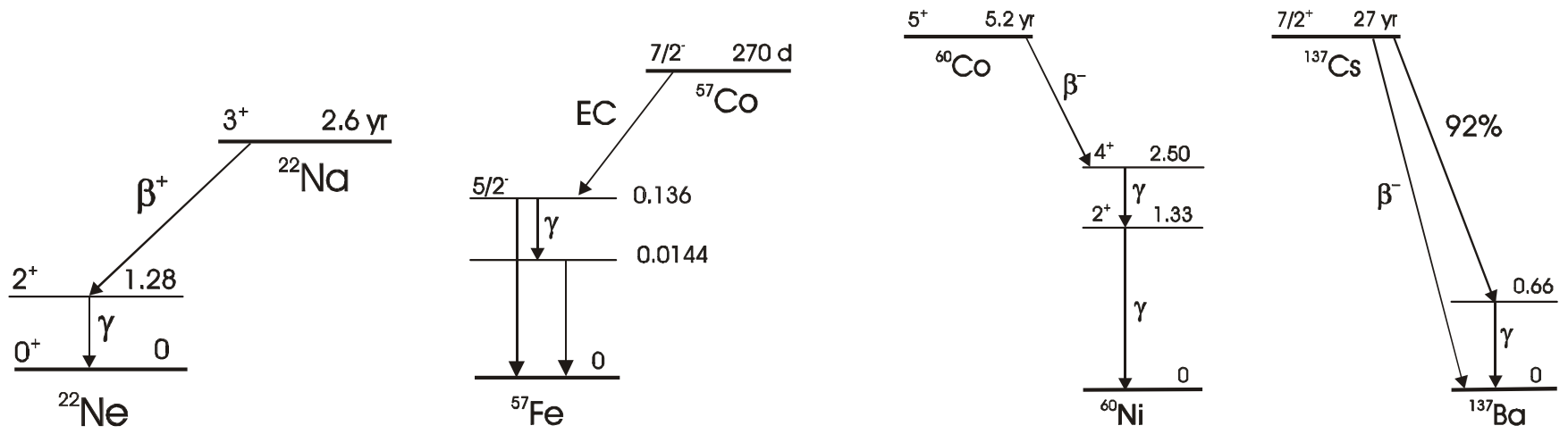


držiak vzoriek

Príklady jadrových reakcií

terčové jadro	jadrová reakcia
Na ₂ CO ₃	$^{23}\text{Na} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{24}\text{Na} + \gamma$
K ₂ CO ₃	$^{41}\text{K} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{42}\text{K} + \gamma$
Ca ₂ CO ₃	$^{46}\text{Ca} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{47}\text{Ca} + \gamma$
Cr ₂ O ₃	$^{50}\text{Cr} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{51}\text{Cr} + \gamma$
Fe ₂ O ₃	$^{58}\text{Fe} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{59}\text{Fe} + \gamma$
Se	$^{74}\text{Se} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{75}\text{Se} + \gamma$
MoO ₃	$^{98}\text{Mo} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{99}\text{Mo} + \gamma$
Sn	$^{112}\text{Sn} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{113}\text{Sn} + \gamma$
HgO	$^{196}\text{Hg} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{197}\text{Hg} + \gamma$
SrCO ₃	$^{84}\text{Sr} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{85}\text{Sr} + \gamma$
Au	$^{197}\text{Au} + ^1_0\text{n} \rightarrow ^{198}\text{Au} + \gamma$

Bloková schéma γ spektrometra



Vyhodnotenie

- analýza gama spektra
 - stanovenie energie gama čiar → **kvalitatívna** analýza
 - polčas premeny, druh a energia žiarenia → typ nuklidu
 - meranie intenzít čiar (plochy) → **kvantitatívna** analýza
 - aktivita ↔ hmotnosť

$$A_t = \frac{N_A \cdot \phi \cdot \sigma_T \cdot a \cdot m}{M} (1 - e^{-\lambda_p t_0}) e^{-\lambda_p t_r}$$

pre t_0 dostatočne dlhé:

$$A_t = A_S e^{-\lambda_p t_r}$$

A_t – aktivita

t_r – čas od konca ožarovania [s]

t_0 – doba ožarovania [s]

N_A – Avogadrova konštanta [mol^{-1}]

m – hmotnosť terčových jadier [kg]

M – mólová hmotnosť [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

ϕ – hustota neutrónového toku [$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

σ_T – účinný prierez reakcie [m^2]

λ_p – rozpadová konštanta [s^{-1}]

a – relatívny izotopický výskyt

A_S – saturačná aktivita

Citlivosť metódy

- závisí na jadrových vlastnostiach
 - účinný prierez,
 - izotopický výskyt

$$N_P(t_0, t_r) = \frac{N_T \phi \sigma_T}{\lambda_P} (1 - e^{-\lambda_P t_0}) e^{-\lambda_P t_r}$$

N_P – počet jadier produktu P
 t_r – čas od konca ožarovania
 t_0 – doba ožarovania
 N_T – počet terčových jadier
 ϕ - hustota neutrónového toku
 σ_T - účinný prierez reakcie
 λ_P – rozpadová konštanta produktu

prvok	medza určenia (g)
Eu, Dy	$< 10^{-13}$
Mn, Co, Rh, Ag, In, Sm, Ho, Lu, Re, Au, Ir	10^{-12} - 10^{-11}
Na, Sc, V, Cu, Ga, As, Br, Kr, I, Hg, Sb, Pd, La, Pr, Tb, Yb, W, Th	10^{-11} - 10^{-10}
Al, Cl, Ar, K, Cr, Zn, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Cs, U, Cd, Gd, Er, Hf, Ta, Os	10^{-10} - 10^{-9}
P, Ni, Mo, Ru, Sn, Te, Xe, Ba, Ce, Nd, Pt, Tl	10^{-9} - 10^{-8}
Mg, Si, Ca, Ti, Bi	10^{-8} - 10^{-7}
S, Fe, Zr, Pb	10^{-7} - 10^{-6}

Príprava vzoriek pre NAA



Príklady vzoriek



meteorit



minerály



archeologické artefakty



historické artefakty



mince

Príklady vzoriek



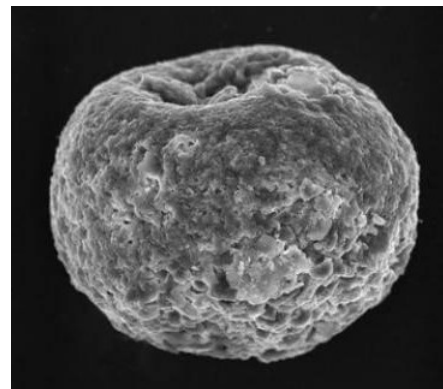
organický materiál



kozmičný prach v ľade



uhlie



atmosferický aerosol



mach a huby

Izotopy vhodné pre NAA

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	¹ La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 ² Ac	104 Rf	105 Db													

¹ Lanthanide	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
² Actinide series	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

reakcia (n, γ) neexistuje

rádionuklidy existujú, obmedzením je ich krátky poločas

prvky rutinne stanovované pomocou NAA

Analytické metódy NAA

- porovnávacia
 - relatívna metóda
 - použitie štandardov
 - viacprvkové štandardy

- poloporovnávacia
 - jeden štandard, tzv. komparátor

- absolútna
 - tabelárne hodnoty + meranie hustoty neutrónového toku
 - veľké nároky na meranie hustoty neutrónového toku a spoľahlivosť jadrových údajov

Porovnávacia metóda NAA

- vzorka
 - obsahuje neznáme množstvo vyšetřovaného materiálu
 - vieme však, ktoré dominantné prvky sú vo vzorke
- štandardná aktivačná fólia
 - vysoko čistá kovová fólia so známou hmotnosťou a prvkovým zložením
- ožarovanie vzorky a aktivačnej fólie za tých istých experimentálnych podmienok

- kvantitatívna analýza:
$$m = m_0 \cdot \frac{A_x}{A_0}$$

m_0, A_0 – kalibračný materiál

Spôsob výkonu NAA

- nedeštruktívna (inštrumentálna) NAA
 - nevyžaduje deštrukciu vzorky
 - automatizácia
 - analýza aerosolov, popolčiekov, uhlia, hornín, rúd, minerálov
- deštruktívna NAA s rádiochemickou separáciou
 - možnosť dosiahnutia najnižších limitov analýzy
 - rádiochemická separácia umožňuje separátne merať vybrané rádionuklidy
 - analýzy vysoko čistých kovov, geologické a biologické vzorky

Aktivácia

- časový vývoj rádionuklidov v aktivačnej fólii obsahujúcej N_0 jadier:

$$\frac{dN(t)}{dt} = N_0 R_R - \lambda N(t)$$

produkcia rozpad

- keďže pre $t = 0 \rightarrow N(t) = 0$, v čase t_a :

$$R_R = \int_{E_{threshold}}^{E_{max}} \sigma(E_n) \phi(E_n) dE_n$$

$$N(t_a) = N_0 R_R \frac{(1 - e^{-\lambda t_a})}{\lambda}$$

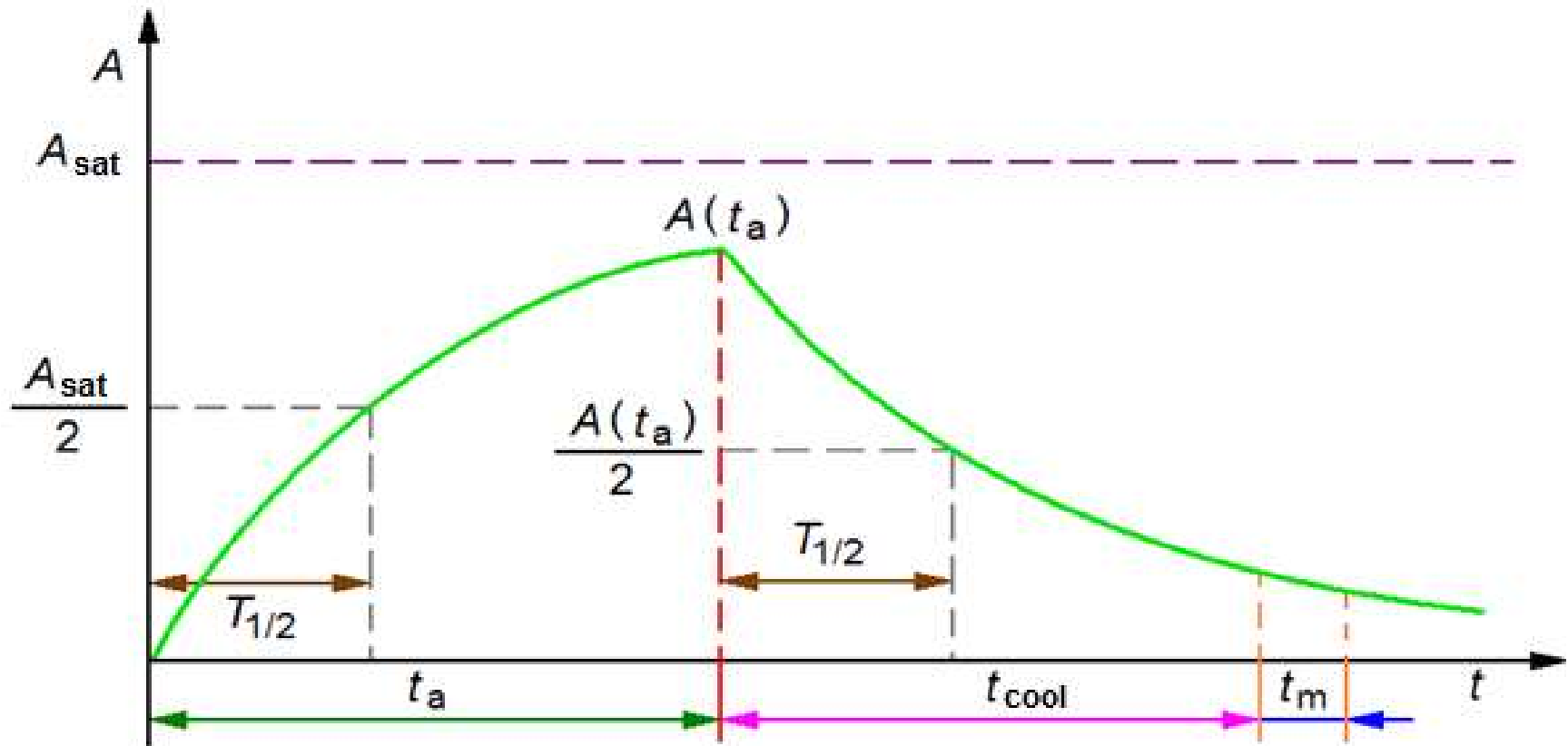
$$A(t_a) = N_0 R_R (1 - e^{-\lambda t_a})$$

R_R – rýchlosť reakcie
na 1 terčové jadro
 t_a – doba ožarovania
 λ – rozpadová konštanta

Meranie rádioaktivity

- počet rozpadov N_d počas doby merania t_m :

$$N_d = N_0 R_R (1 - e^{-\lambda t_a}) e^{-\lambda t_{cool}} \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda}$$



Aplikácie NAA

- archeológia
- biomedicína – organické tkanivá
- environmentálne vedy – atmosféra, biosféra
- forénzne vedy - pyrotechnika
- geológia a geochemia – kozmické vzorky
- priemyselné produkty
- výživa – potraviny, farbivá
- referenčné materiály – certifikácia obsahu prvkov

