

RADIOANALYTICKÉ METODY

V. Neaktivační interakční metody

J. John

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

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

Absorpce β

Absorpce se řídí vztahy:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_l \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu_l}{\rho} \cdot d} = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot d}$$

$$\mu_l \sim n = N_A \cdot \rho \cdot \frac{Z}{A}$$

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot \frac{Z}{A} \cdot \rho \cdot x} = I_0 \cdot e^{-k \cdot \frac{Z}{A} \cdot d}$$

⇒ Pro konstantní $\rho \cdot x$ závisí zeslabení pouze na Z/A .

$Z/A = 0,4 - 0,5$ pro všechny prvky kromě vodíku (absorbuje nejsilněji).

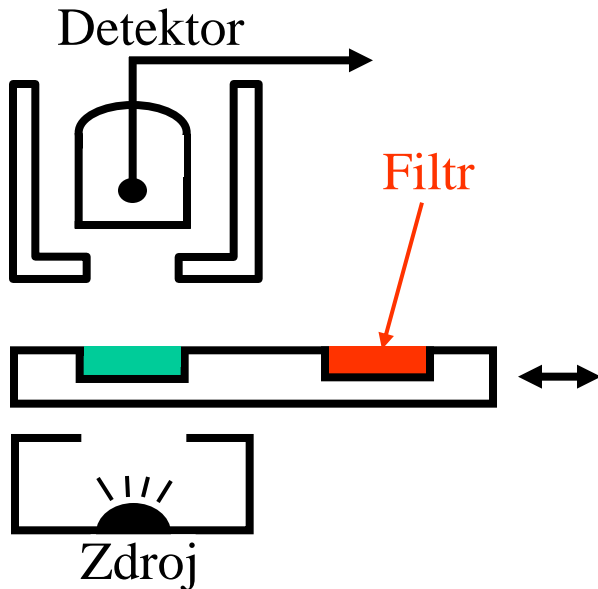
Využití: Stanovení poměru H : C u uhlovodíků

$$\mu_m = \sum_i \mu_{m_i} \cdot p_i$$

$$I = I_0 \cdot e^{-(\mu_m^H \cdot p_H + \mu_m^C \cdot p_C) \cdot d}$$

Absorpce β (2)

Uhlovodíky – stanovení H : C je kompletní analýza.



Pro stejný objem vzorku třeba znát ρ ,
lepší stejné množství (\equiv stejné $d \Rightarrow$ není
třeba měřit ρ).

Zářič – ^{90}Sr .

Místo I_0 měříme I_0' po absorpci ve
standardním filtru ($I_0' = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot x}$).

Přesnost $\pm 0,1$ % vodíku.

Vliv dalších prvků jako O_2 , N_2 či S je malý.

Např. při analýze minerálních olejů 1 % O_2 nebo N_2 způsobí
chybu 0,07 %, respektive 0,04 % H_2 .

Obráceně: Známe H : C – stanovujeme ρ .

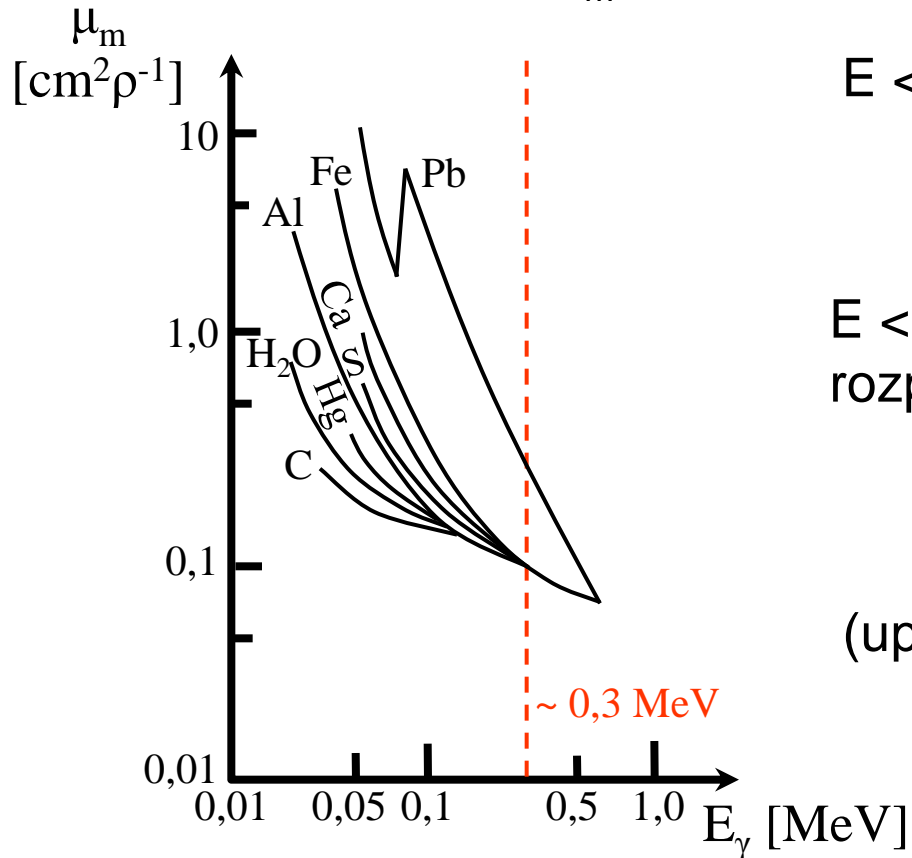
Přesnost až $\pm 0,0002$ g/cm³.

Absorpce γ

Stejný vztah jako pro β :

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{\mu_l}{\rho} \cdot d} = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot d}$$

Využití pro měření hmotnosti, hustoty, tloušťky i chemického složení.
Nejsilnější závislost μ_m na E při převládající interakci fotoefektem.



$E < 300$ keV (převládá fotoefekt):

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot \frac{Z^4}{A} \cdot f(E) \cdot d}$$

$E < 0,7 - 2$ MeV (převládá Comptonův rozptyl):

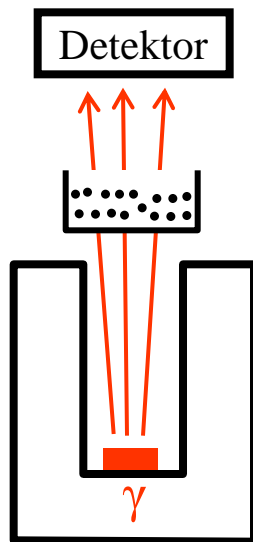
$$I = I_0 \cdot e^{-k' \cdot \frac{Z}{A} \cdot d}$$

(uplatní se jen zvýšená absorpce H).

Absorpce γ (2)

Příklady použití:

- Analýza uhlovodíků (zdroj ^{60}Co , výhody – není třeba korigovat na O a S, lze měřit i v nádobě, nevýhoda – stínění, velké vzorky).
- Stanovení vlhkosti betonu (zdroj $^{110\text{m}}\text{Ag}$ – měření v Comptonově oblasti).
- Popelnatost uhlí:
 - Uhlí – nízká Z (C, H, O, N)
 - Popel – vyšší Z (Si, Al, Fe, Ca, Mg....) \Rightarrow Nízkoenergetické záření (^{170}Tm – 129 d, β^- , IP, $E_\gamma = 84$ keV)



Kalibrace přímo v % popelnatosti.
Přesnost až 0,4 % popelnatosti.

Absorpce γ (3)

Praktické použití:

1. S tvrdým gama zářičem:

- Měření tloušťky x při konstantním Z/A a ρ .
- Měření plošné hmotnosti ρx při konstantním Z/A , případně ρ , pokud je konstantní i x .

$$I = I_0 \cdot e^{-k' \cdot \frac{Z}{A} \cdot d}$$

2. S měkkým gama zářičem:

- Určení Z/A při konstantní plošné hmotnosti ρx .

$$I = I_0 \cdot e^{-k \cdot \frac{Z^4}{A} \cdot f(E) \cdot d}$$

Použití v praxi:

- Stanovení vlhkosti
- Koncentrace roztoků
- Analýza slitin
- Popelnatost uhlí
-

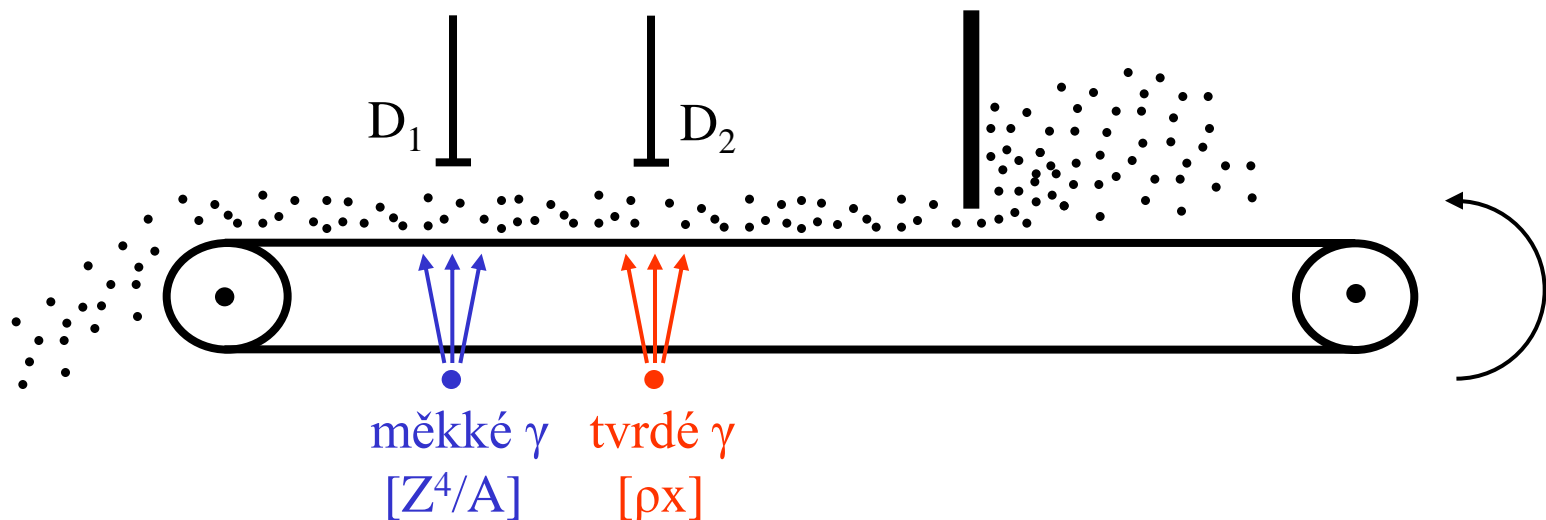
Absorpce γ (4)

Použití v technické praxi: problém – dodržení stejné vrstvy materiálu (např. na pásovém dopravníku).

⇒ Metoda $\gamma - \gamma$ (měření s měkkým a tvrdým zdrojem gama současně).

Tvrdý zdroj – malý vliv Z/A – stanovení ρx .

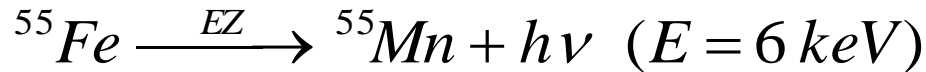
Měkký zdroj – po korekci na ρx stanovení Z/A ze závislosti Z^4/A .



Absorpce záření X

Výhodné – pouze fotoefekt, absorpce závisí na Z^4/A .

Zdroj: rentgenky nebo radionuklidové – např.



Použití:

1. Stanovení S v kapalných uhlovodících (v ropě)

$$\text{S: } \mu_m = 200 \text{ cm}^2.\text{g}$$

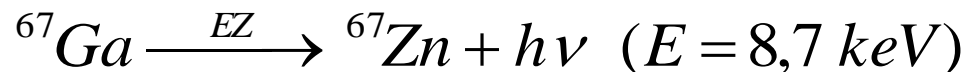
$$\text{C: } \mu_m = 10 \text{ cm}^2.\text{g}$$

$$\text{H: } \mu_m = 0,5 \text{ cm}^2.\text{g}$$

Pokud známe přibližně poměr C : H a ρ , lze stanovit až 0,01 % S.

2. Analýza slitin blízkých prvků

Př.: Analýza slitiny Cu s Ni pomocí



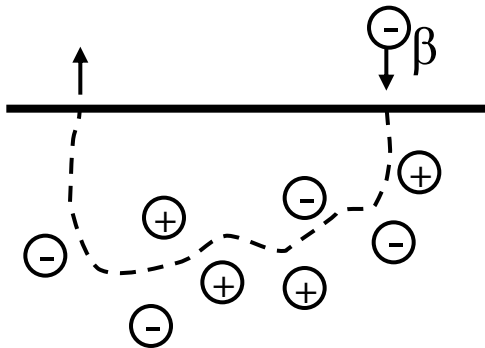
Ni: silná absorpce ($K_{\text{abs}} = 8,4 \text{ keV}$)

Cu: slabá absorpce ($K_{\text{abs}} = 9 \text{ keV}$)

Zpětný rozptyl β

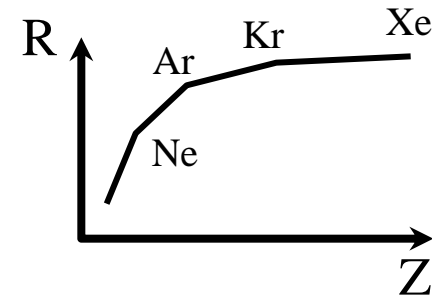
Důsledek interakce β s obaly i jádry atomů.

Popis: Koeficient zpětného rozptylu – R . R je funkcí složení látky, síly vrstvy, energie záření a geometrického uspořádání.



$$R\% = \frac{N_r}{N_0} \cdot 100$$

$$R\% = aZ + b$$



Perioda	Z	a	b
II	2-10	1,2311	-2,157
III	10-18	0,9673	+0,476
IV	18-36	0,68582	+5,556
V	36-54	0,34988	+17,664
VI	54-86	0,26225	+22,396

Zpětný rozptyl β (2)

Sloučeniny (směsi) – střední Z. Více možností výpočtu, např.

$$\bar{Z} = \sum_i p_i Z_i \qquad \bar{Z} = \frac{\sum p_i Z_i^2 / A_i}{\sum p_i Z_i / A_i}$$

$$\bar{Z} = \frac{p_1 A_1 Z_1 + p_2 A_2 Z_2 + \dots + p_k A_k Z_k}{M}$$

H – anomální chování (velká absorpce $\beta \Rightarrow$ negativní ovlivnění rozptylu). Možné korekce:

$$R = a\bar{Z} + b - 10,382x_H$$

$$Z_H = -7,434$$

$$l_{\max} \cong \frac{\sqrt{E_{\max}^3}}{10\rho}$$

$$[cm, MeV, g \cdot cm^{-3}]$$

$$l_{Tm^{170}/Al} = 10 \mu m$$

$$l_{P^{32}/Al} = 900 \mu m$$

Zpětný rozptyl β (3)

$$E_{\max}^{ODR} = 0,12Z^{0,38} \cdot E_{\max}^{DOP}$$

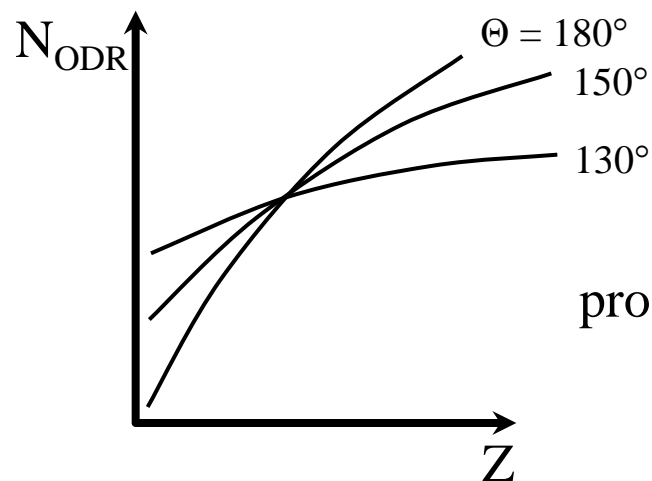
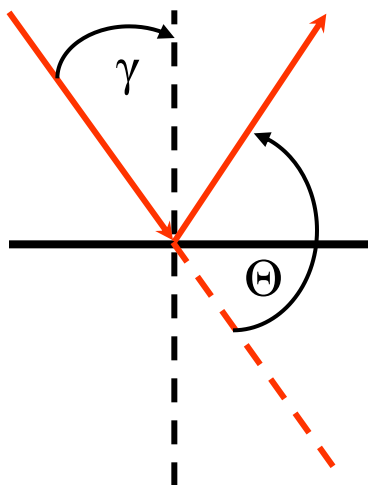
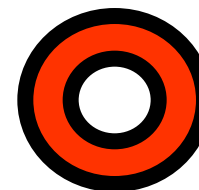
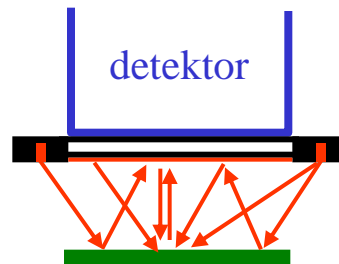
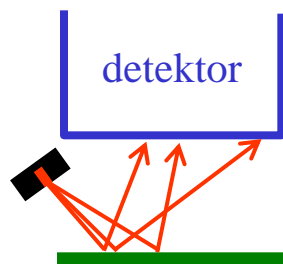
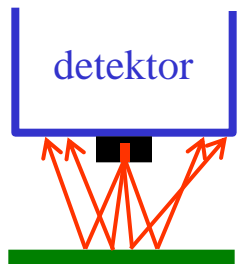
Al ($Z = 13$)

Pb ($Z = 82$)

Tl²⁰⁴

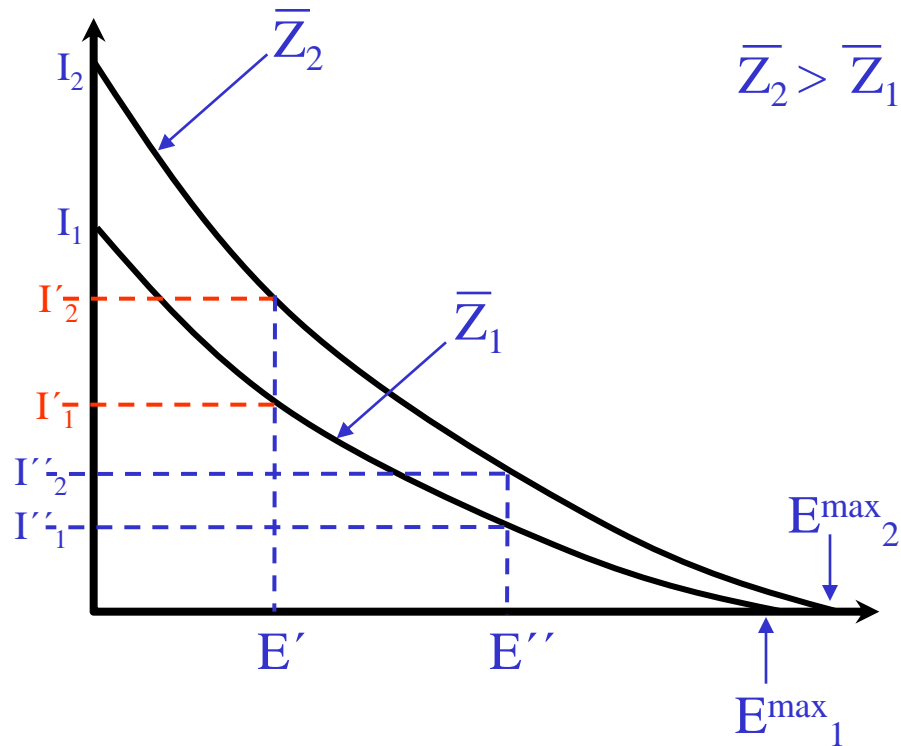
$\bar{Z}_1 = 26$ (Fe)

$\bar{Z}_2 = 46$ (Pd)

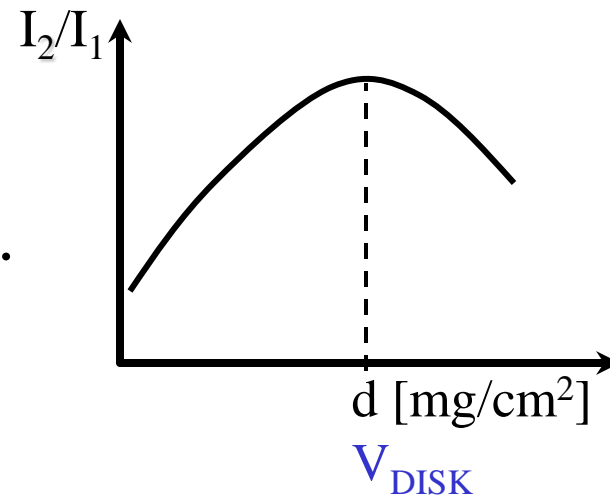


pro $\gamma = 0, Z > 10$

Zpětný rozptyl β (4)



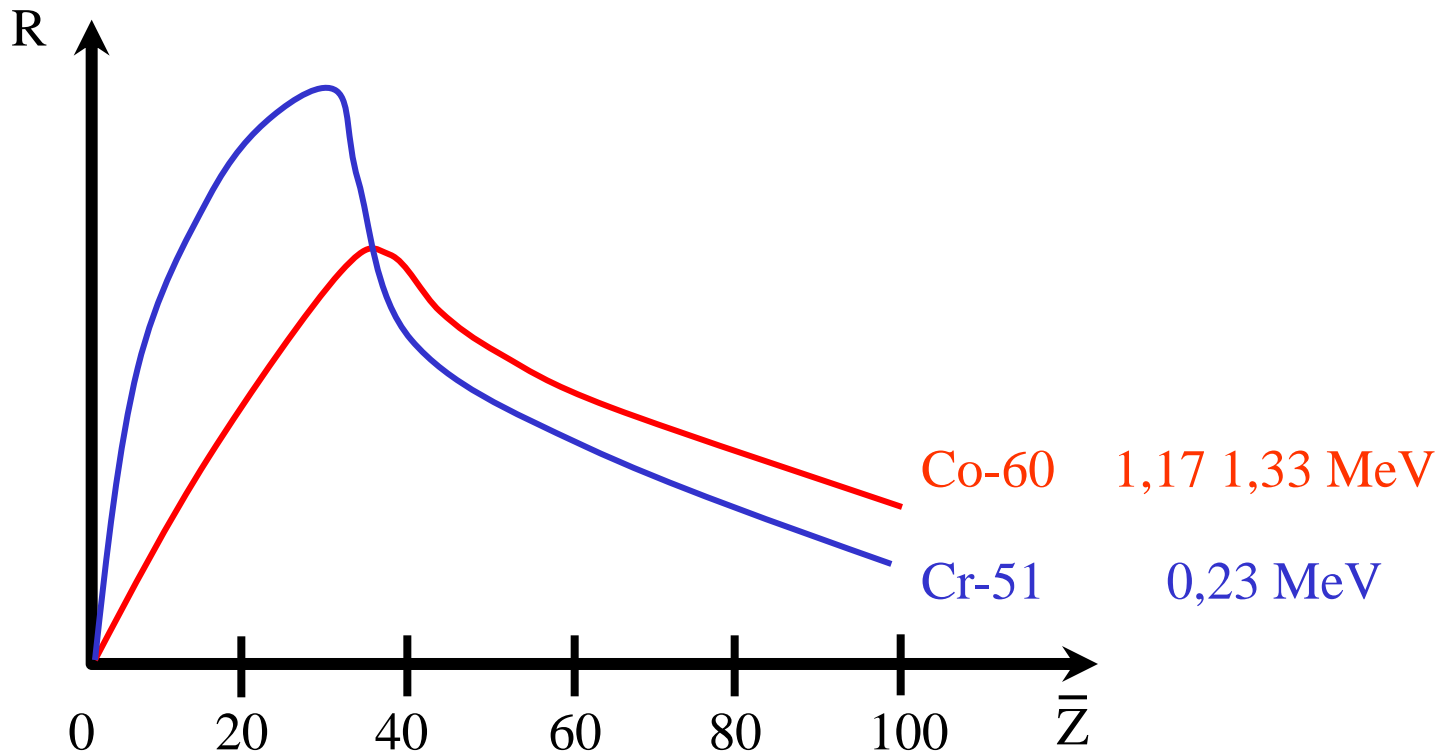
$$\frac{I_2}{I_1} < \frac{I'_2}{I'_1} < \frac{I''_2}{I''_1} \dots$$



Zpětný rozptyl γ

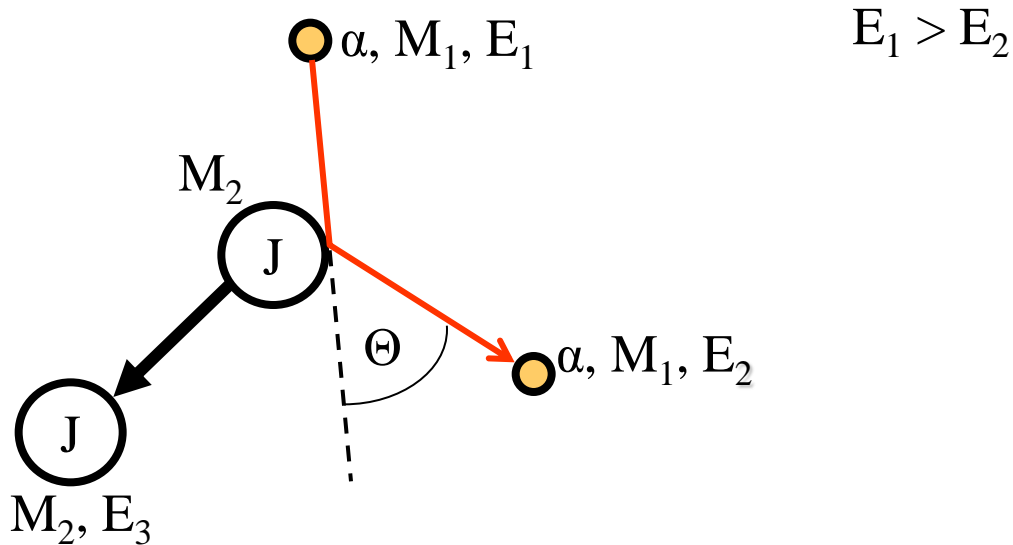
Komplikovanější než pro β . – změna směru Comptonovým rozptylem, ale pak fotoefekt....

Závislost na energii záření



Zpětný rozptyl α

Rutherford Back Scattering (RBS).

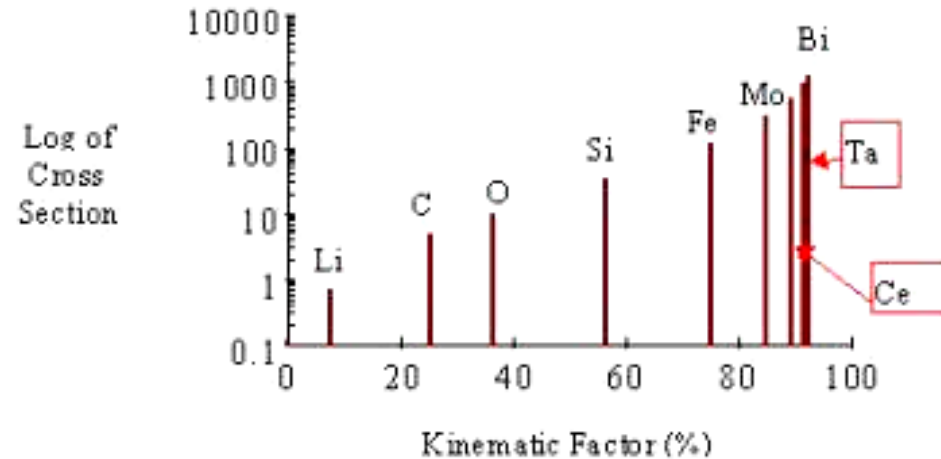


$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{\left(M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} \right)^2}{(M_2 + M_1)^2}$$

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{(M_2 - M_1)^2}{(M_2 + M_1)^2}, \quad \Theta = 180^\circ$$

Rutherford Back Scattering (2)

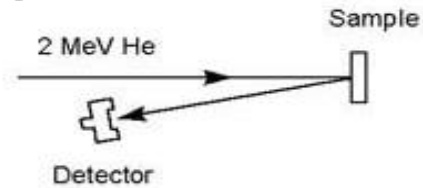
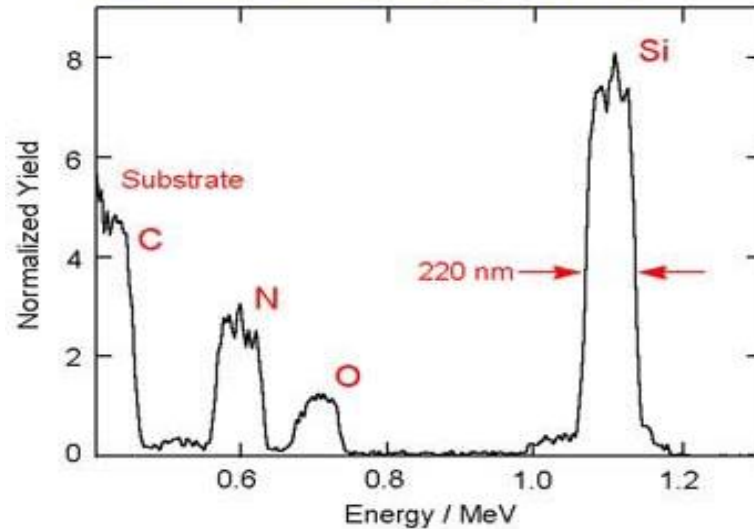
- high energy particles directed toward a sample
- bombarding particles are detected
 - Energy
 - Angle
- technique used for determining depth distributions of elements based on the energy of the backscattered particle
- He+ or H+ particles are used at energies in the order of 100 keV to MeV
 - backscattered energy related to the mass of the target element
 - number of backscattered ions proportional to the square of Z
 - heavy target (W)
 - backscattered energy is high, almost as high as the incident energy
 - light target atoms (O)
 - backscattered energy is low, less than 15% of the incident energy
 - » Relationship kinematic factor
 - » M2 is scatter



$$K = \frac{E_1}{E_0} = \frac{\left(M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta} \right)^2}{\left(M_2 + M_1 \right)^2}$$

Rutherford Back Scattering (3)

2 MeV He RBS of a $\text{Si}_3\text{N}_{4.1}\text{O}_{1.4}\text{H}$ layer



Elements: Be - U

Precision:

Stoichiometry: < 1% relative

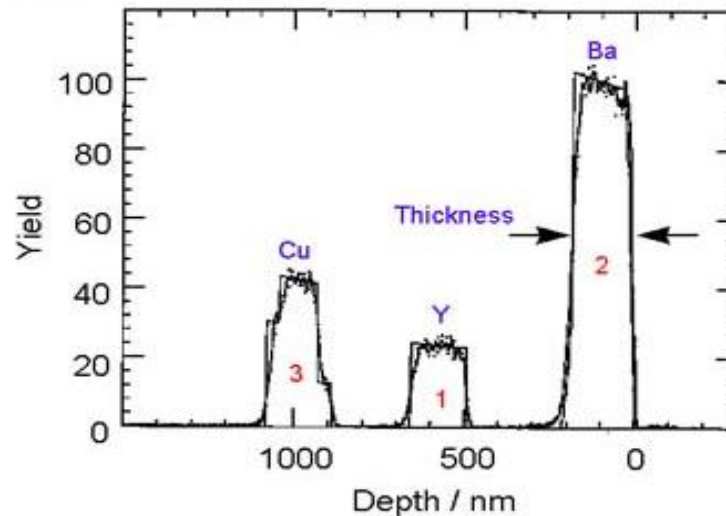
Thickness: 5%

Sensitivity:

Bulk: % to 10^{-4}

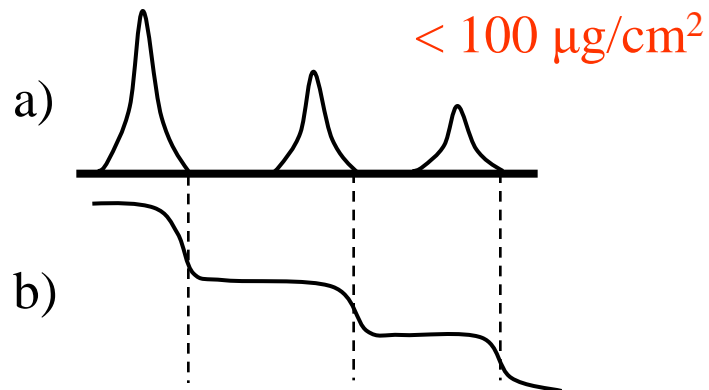
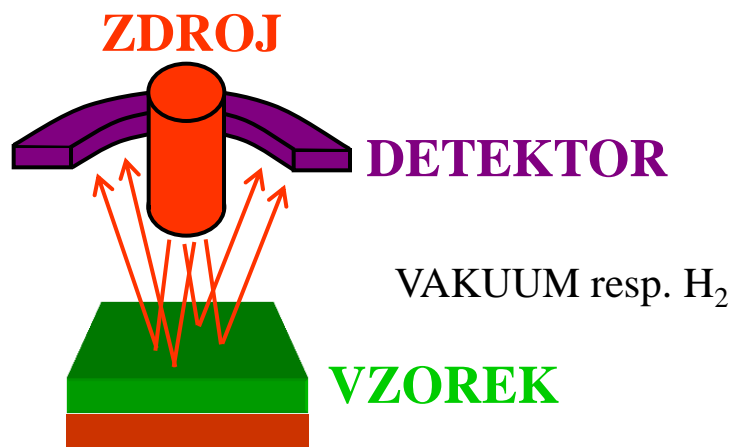
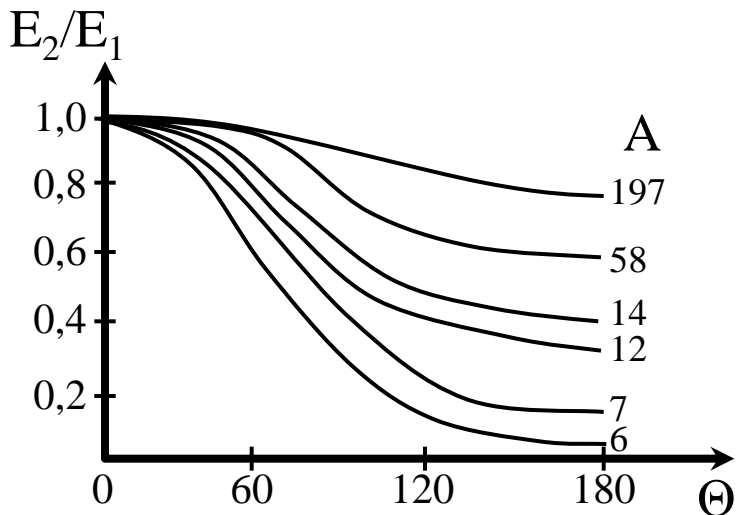
Surface: 1 to 10^{-4} Monolayers

RBS Spectrum of a Superconducting $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ Layer



16 MeV ^{16}O

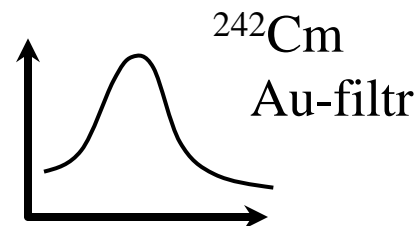
Zpětný rozptyl α (2)



Pro $\Theta = 160^\circ$, $E_1 = 6 \text{ MeV}$, $Z = 12$, $\sigma = 11 \cdot 10^{-31} \text{ m}^2$

$Z < 15$: (α, α')

(α, p) : [B, N, F, Na, Mg, Al, Si]



Absorpce a rozptyl neutronů

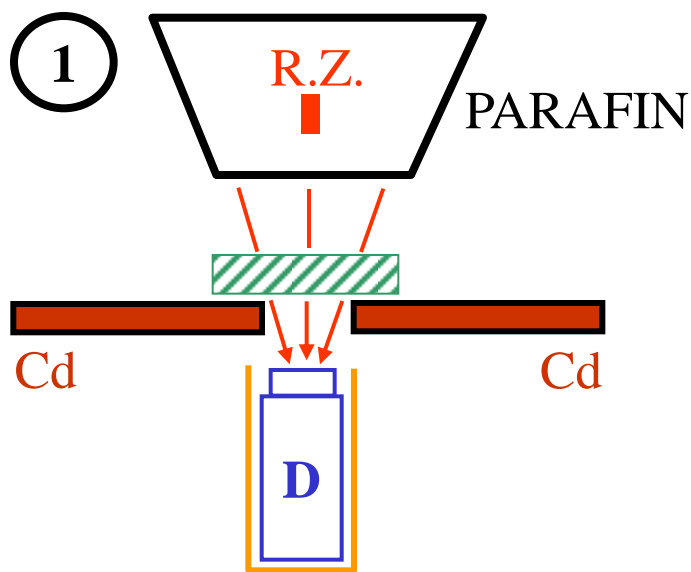
PRVEK	σ_{ABS} [10^{-28}m^2]	$\sigma_{\text{ROZPT.}}$ [10^{-28}m^2]	PRVEK	σ_{ABS} [10^{-28}m^2]	$\sigma_{\text{ROZPT.}}$ [10^{-28}m^2]
H	0,33	38,0	K	1,97	2,0
Li	70	1,2	Ca	0,43	3,2
B	753	4,4	Mn	12,6	2,0
C	0,0045	5,5	Fe	2,43	11,8
N	1,78	11,4	Cd	2400	
O	$2 \cdot 10^{-4}$	4,24	In	190	
Na	0,49	3,6	Sm	5500	
Mg	0,06	3,7	Eu	4600	
Al	0,21	1,5	Gd	44000	
Si	0,13	2,4	Dy	1100	
P	0,19	3,6	Hg	380	
S	0,49	1,2	Pb	0,17	11,4
Cl	31,6	15	Ir	430	
			Hf	105	

Absorpce a rozptyl neutronů (2)

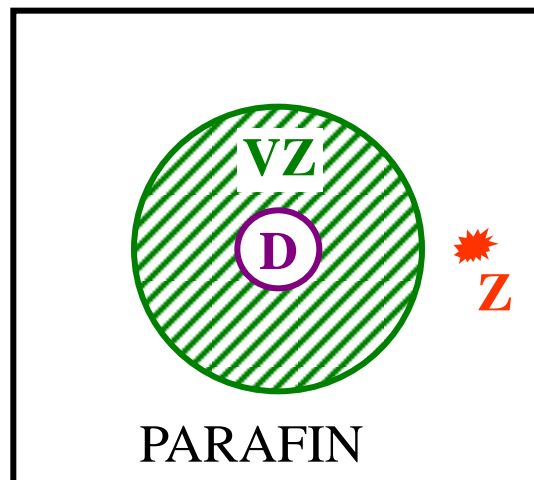
Obsah prvků ekvivalentní 0,1 % B:

PRVEK	Li	Cl	Mn	Cd	Hg	In	TR-GD
OBSAH [%]	0,6	6,8	27	0,3	3,4	4	0,02

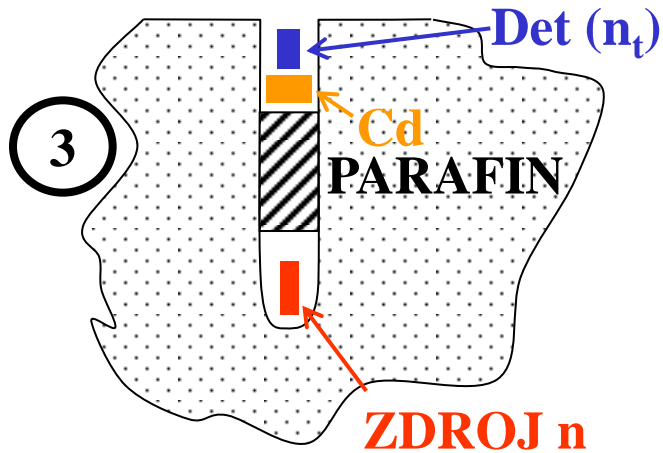
$$I = I_0 \cdot e^{-n\sigma x} \quad n = \frac{m}{M} N_A$$



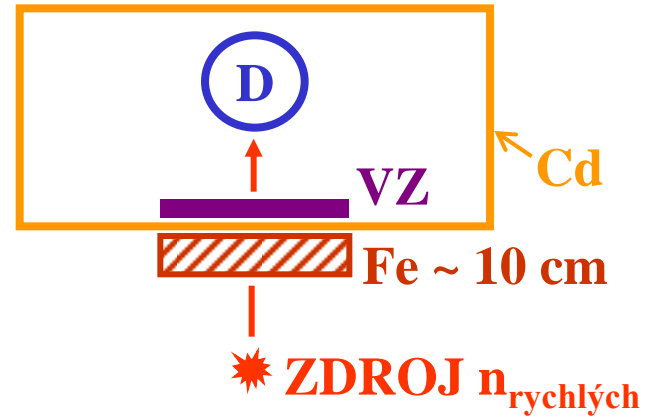
② roztok H_3BO_3
 $L_D = 50 \text{ mg/L}$



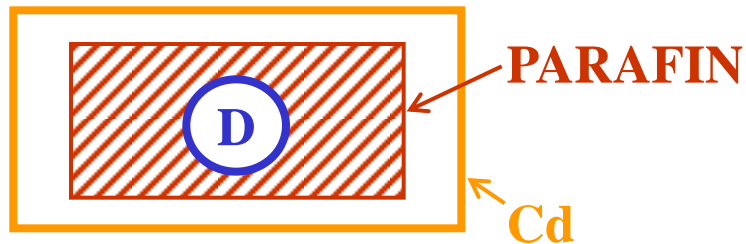
Absorpce a rozptyl neutronů (3)



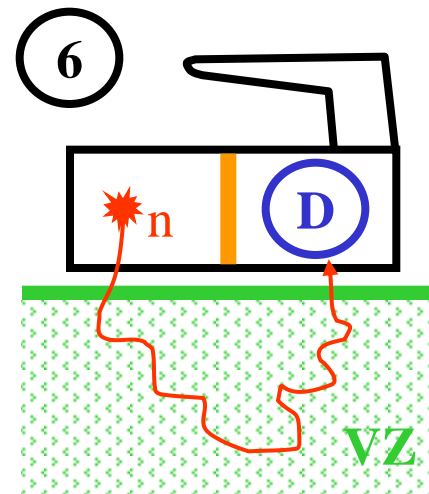
4 Registrace rychlých neutronů



5 Registrace rychlých neutronů



\star ZDROJ $n_{\text{rychlých}}$



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**

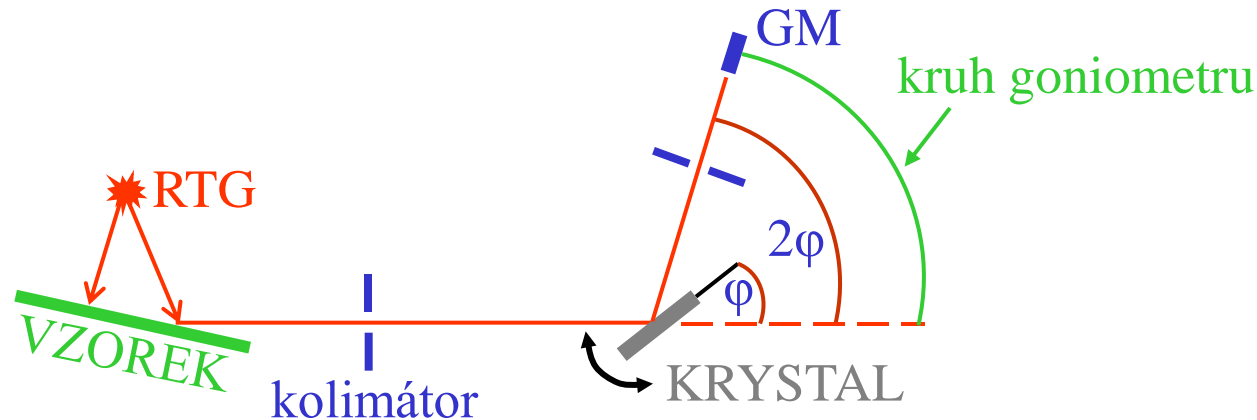
Rentgenfluorescenční analýza

- 1) Rentgenová spektrální emisní analýza
- 2) Rentgenová spektrální analýza sekundární emisí
= Rentgenfluorescenční analýza

(X-ray Fluorescence Analysis, XRF)

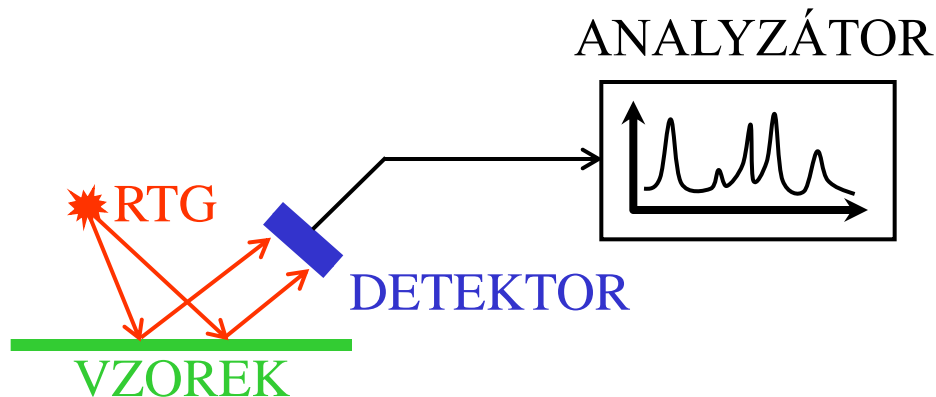
Rentgenfluorescenční analýza (1)

WLDXRF = wavelength dispersive X-ray spectrometry:

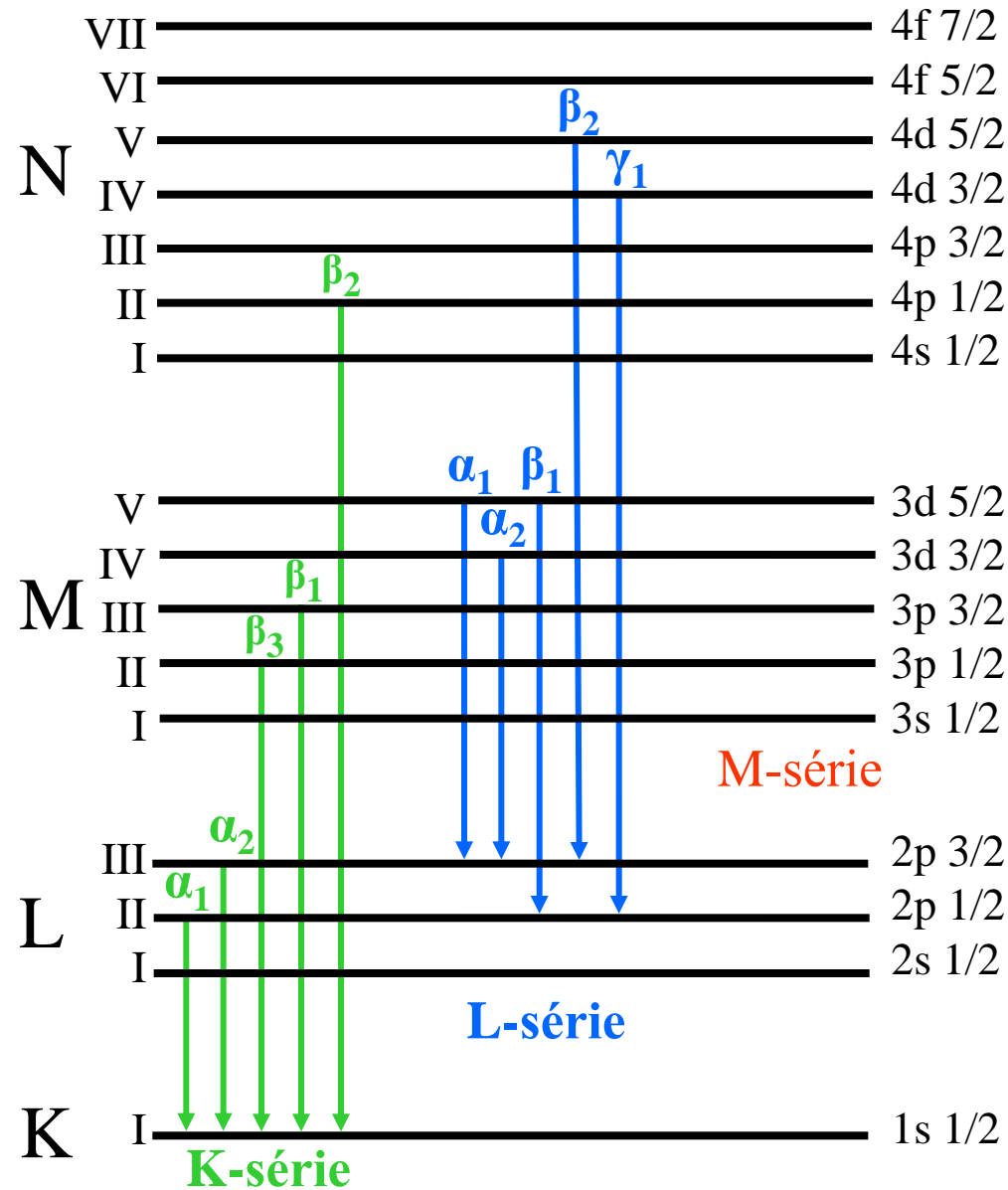


$$N\lambda = 2d \sin \varphi$$

EDXRF = energy dispersive X-ray spektrometry:



Rentgenfluorescenční analýza (2)



$j_1 = l + \frac{1}{2}$	$\Delta l = \pm 1$	$m = 2l + 1$
$j_2 = l - \frac{1}{2}$	$\Delta j = 0, 1$	$2(2l+1)$

Rentgenfluorescenční analýza (3)

$$K\alpha_1 : K\alpha_2 : K\beta_1 : K\beta_2 = 100 : 50 : 25 : 5$$

$$L\alpha_1 : L\alpha_2 : L\beta_1 : L\beta_2 : L\gamma_1 = 100 : 10 : 80 : 60 : 40$$

PRO STEJNÉ λ $K\alpha_1 : L\alpha_1 = 10 : 1$

PRO K-serii: $E\beta_2 > E\beta_1 > E\alpha_2 > E\alpha_1$

$E_K \sim 7-8$ krát E_L

$E_{K_\alpha} : Al (1,487 \text{ keV}) - U (98,428 \text{ keV})$

Rentgenfluorescenční analýza (4)

MOSELEY:

$$\sqrt{\rho} = A(Z - a)$$

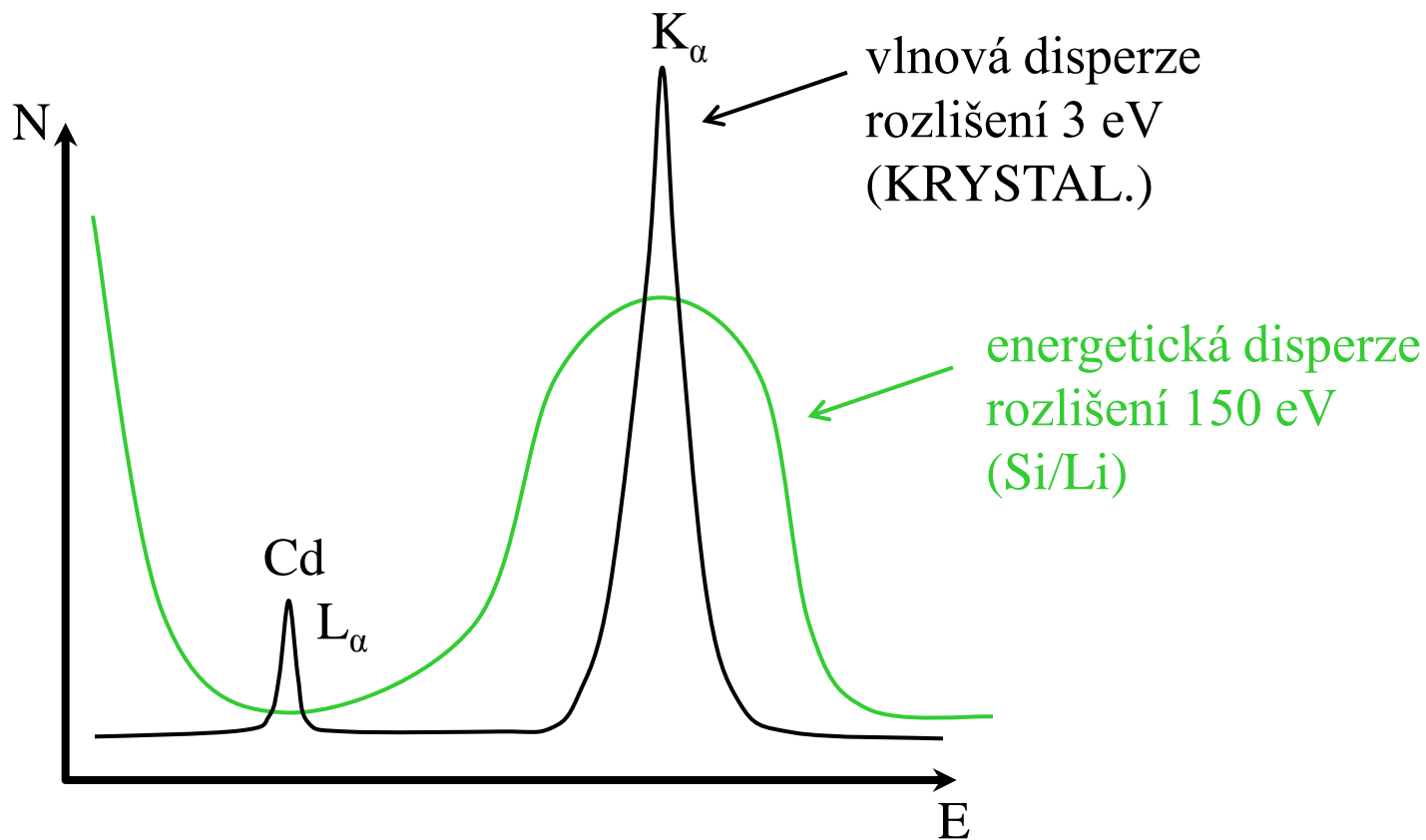
$$\rho = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad - \text{ vlnočet}$$

$$\nu_{k_\alpha} = R(Z - 1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right)$$

$$\nu_L = R(Z - k)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)$$

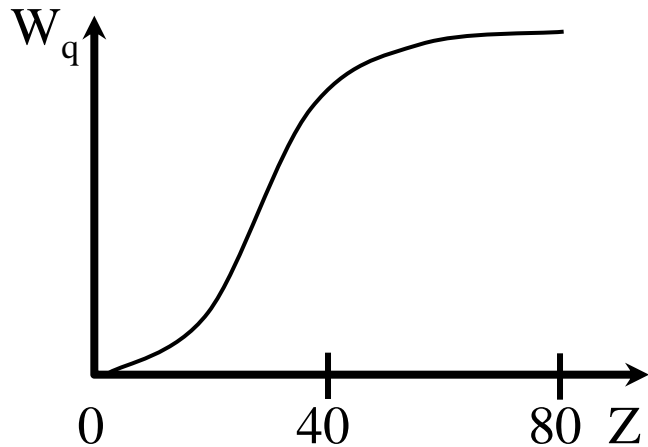
Rentgenfluorescenční analýza (5)

DRASLÍK



NaI(Tl) rozlišení 60 keV !!!

Rentgenfluorescenční analýza (6)



$$\beta_i = \frac{n_x}{n_i} = \text{fluorescenční účinnost}$$

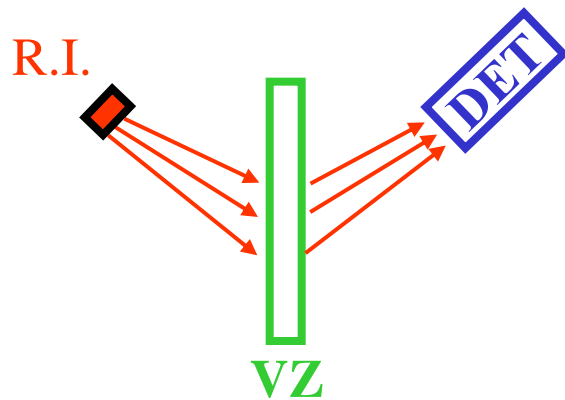
Pro K-serii:

$$\beta_k = \frac{Z^4}{Z^4 + 34,2^4}$$

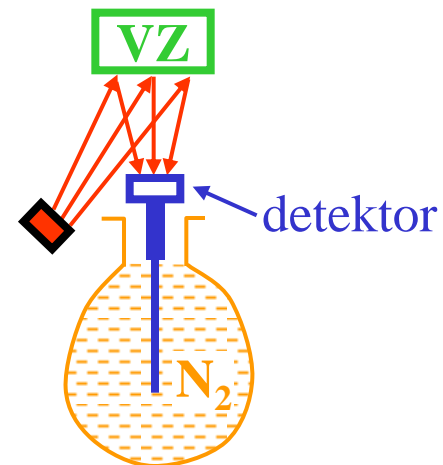
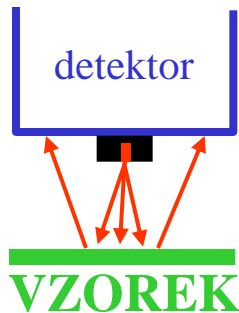
Rentgenfluorescenční analýza (7)

XRF – měření vzorku

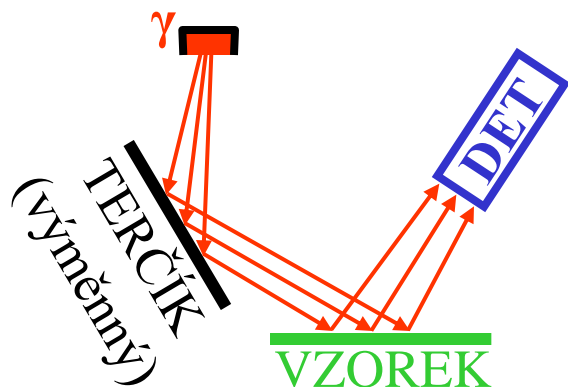
uspořádání: a) na průchod



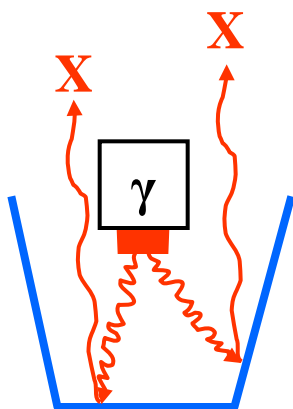
b) na odraz



Rentgenfluorescenční analýza (8)



DVOUSTUPŇOVÉ
BUZENÍ



- ROZPTÝLENÉ Z. X:
minimum při 90°
- MATRICOVÝ EFEKT

Rentgenfluorescenční analýza (9)

ZÁŘIČE PRO XRF	$T_{1/2}$	záření	ENERGIE [keV]
<u>A) X a měkké γ</u>			
^{55}Fe	2,7 r	X (^{55}Mn)	5,7
^{109}Cd	470 d	X (^{109}Ag)	22
^{241}Am	470 r	γ	87,5
		X (Np)	17,7
		γ	26,4
^{170}Tm	127 d	γ	59,6
		BREMS	až 1000
^{57}Co	270 d	γ	84
		γ	14, 122, 136
<u>B) γ tvrdé</u>			
^{192}Ir	74,5 d	γ	308, 468, 600
^{137}Cs	33 r	X (Ba)	32,2
		γ (Ba)	662

Rentgenfluorescenční analýza (10)

ZÁŘIČE PRO XRF	$T_{1/2}$	záření	ENERGIE [keV]
<u>C) čisté β</u>			
^3H	11,3 r	β^-	18 *) (Ti, Zr, Sc, Zr, BREMS)
^{147}Pm	2,6 r	β	230 **) (Al, Ag, BREMS)

*) $E = 4,510 \text{ keV (Ti)K}_\alpha$

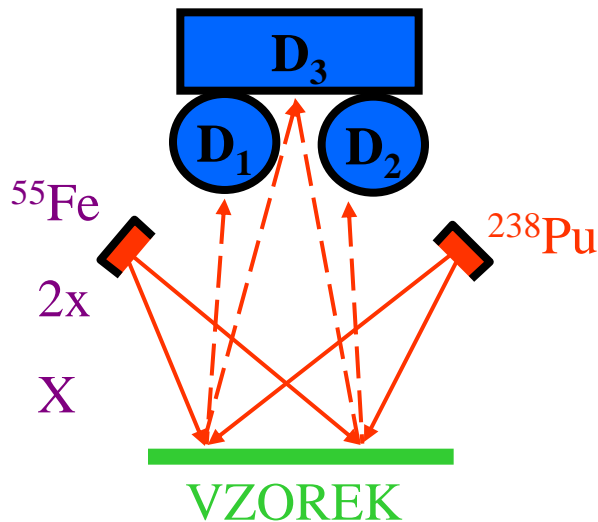
$E = 2,042 \text{ keV (Zr)L}_\alpha$

**) $^{147}\text{Pm/Al}$ pro $Z = 19 - 92$

Rentgenfluorescenční analýza (11)

APOLLO 15 7 kanál 0,5 – 2,75 keV
(Měsíc) 1 – 5,5 keV Al : Si

VENĚRA 13, 14 ANAL. CHEM 54, 957A (1982)
450 °C, ~ 90 atm (~ 9 MPa)

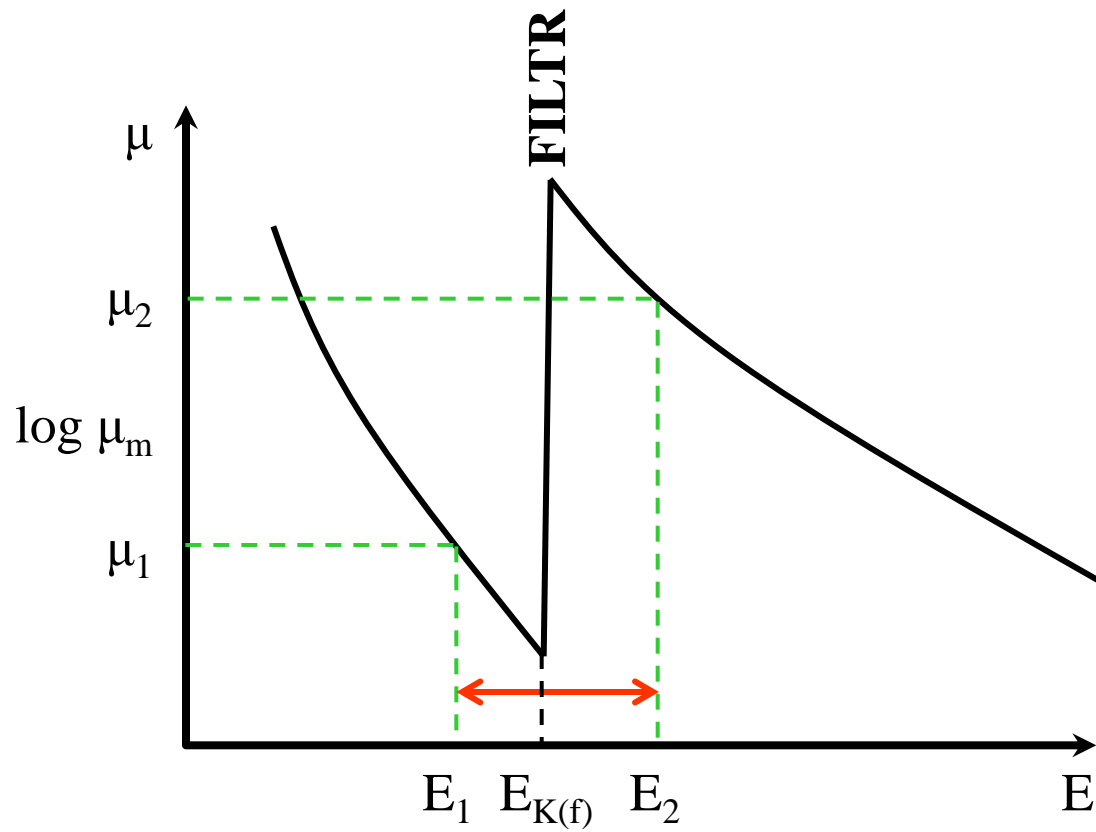


D – proporc. dat. (4x) (90 % Kr + 10 % CO₂)
256-kanál 1,1 – 8 keV Mg-Fe
9 W, 8 kg

Rentgenfluorescenční analýza (12)

% (Veněra 14)	
MgO	8,1 ± 3,3
Al ₂ O ₃	17,9 ± 2,6
SiO ₂	48,7 ± 3,6
K ₂ O	0,2 ± 0,07
CaO	10,3 ± 1,2
TiO ₂	1,25 ± 0,41
MnO	0,16 ± 0,08
FeO	9,1 ± 1,9
Σ	~ 96 %

Rentgenfluorescenční analýza (13)

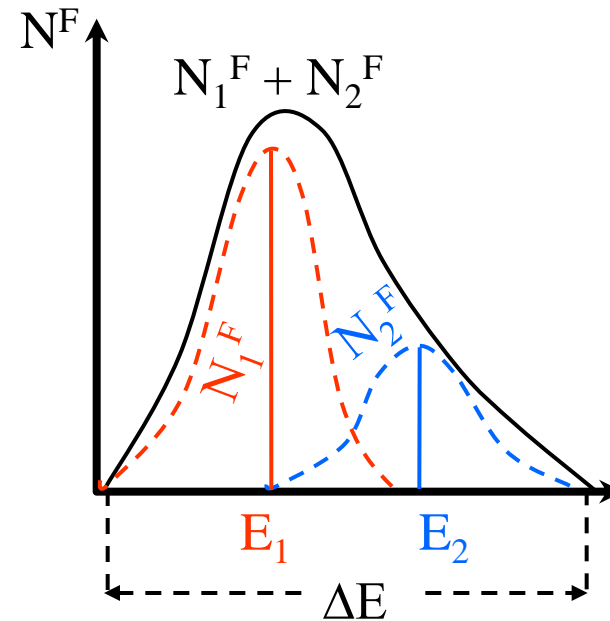
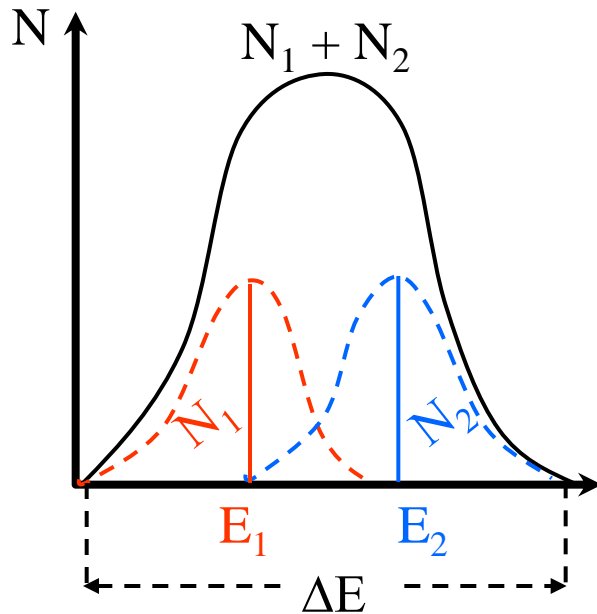


Rentgenfluorescenční analýza (14)

PRO MĚŘENÍ V OBLASTI ΔE

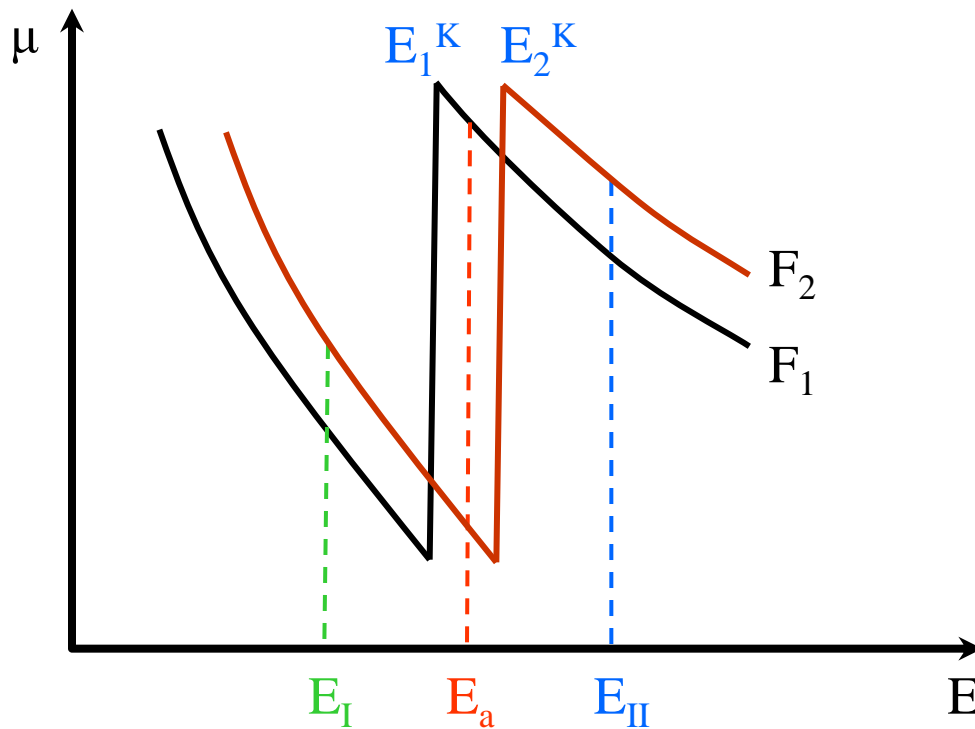
$$N = N_1 + N_2$$

$$N_f = N_1 e^{-\mu_1 d} + N_2 e^{-\mu_2 d}$$



Rentgenfluorescenční analýza (15)

DIFERENCIÁLNÍ VYVÁŽENÉ FILTRY (ROSSOVY)



**ANALYTICKÁ
LINKA**

$$E_1^K < \textcircled{E_a} < E_2^K$$

(F_1) (F_2)

Rentgenfluorescenční analýza (16)

MĚŘENÍ:

$$F_1: N_1 = N_I e^{-\mu_1(E_I)d_1} + N_a e^{-\mu_1(E_a)d_1} + N_{II} e^{-\mu_1(E_{II})d_1}$$

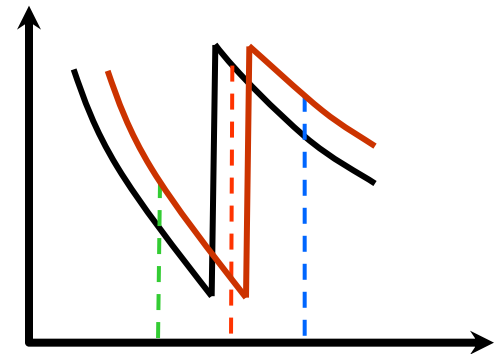
$$F_2: N_2 = N_I e^{-\mu_2(E_I)d_2} + N_a e^{-\mu_2(E_a)d_2} + N_{II} e^{-\mu_2(E_{II})d_2}$$

$$\begin{aligned} \mu_1(E_I)d_1 &= \mu_2(E_I)d_2 \\ \mu_1(E_{II})d_1 &= \mu_2(E_{II})d_2 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \mu_1(E_I)d_1 &= \mu_2(E_I)d_2 \\ \mu_1(E_{II})d_1 &= \mu_2(E_{II})d_2 \end{aligned}} \right\} \text{VYVÁŽENÍ}$$

$$\Delta = N_2 - N_1 = N_a (e^{-\mu_2(E_a)d_2} - e^{-\mu_1(E_a)d_1})$$

$$\Delta = N_2 - N_1 = kN_a$$

$$N_a = \frac{N_2 - N_1}{k}$$



Rentgenfluorescenční analýza (17)

RIXE – RADIOACTIVE IMPLANT INDUCED X-RAY EMISSION

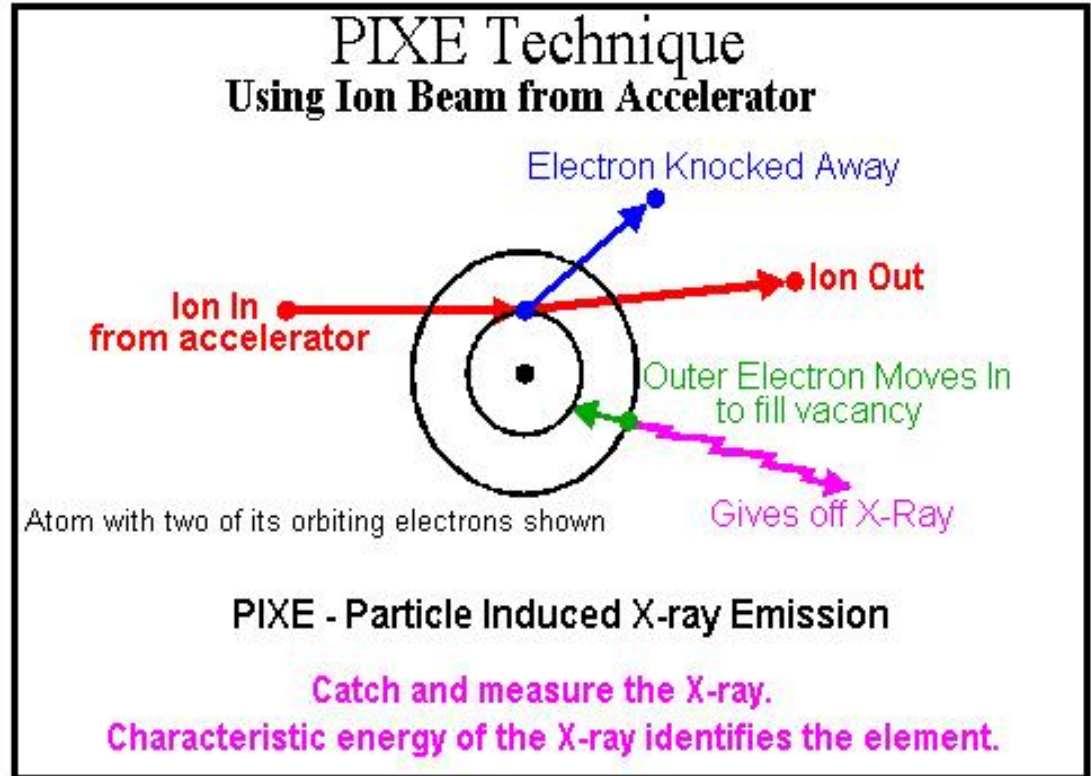
Např.: ^{57}Co , ^{67}Ga , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{111}In , ^{125}I , ^{201}Tl
se inkorporuje do analyzovaného vzorku...

- stanovení kovů v orgánech **in vivo**
budící radionuklid ve formě radiofarmaka

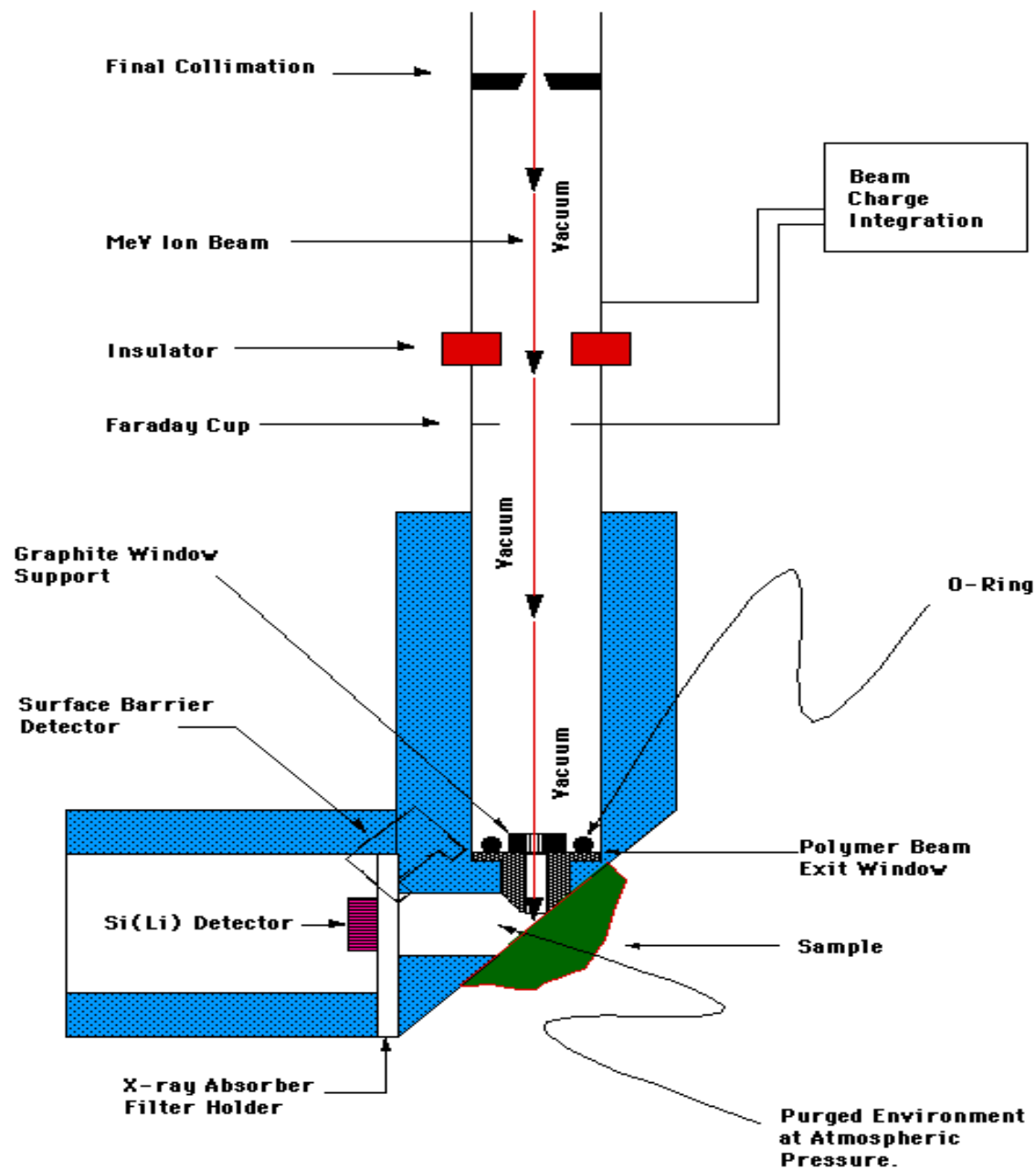
J. RADIOANALYTICAL AND NUCLEAR CHEMISTRY
Articles 148 Vol.1 (1991) 33-41

Particle Induced X-Ray Emission (PIXE)

- Particle-induced x-ray emission (PIXE)
 - Observing and detecting fluorescent x-rays
- charged particles from an accelerator hits a thin sample in a vacuum chamber
 - typically 2-4 MeV protons
- particles collide with the electrons in the material
 - Inner shell electrons ejected
 - Faraday cup is used to collect the charge deposited by the particle
 - Determine beam current
- characteristic x-rays from the sample are detected



PIXE (2) – uspořádání (Harvard PIXE system)



PIXE (3) – spektra

- spectrum consists of discrete x-ray peaks superimposed on a continuous bremsstrahlung spectrum
 - K_{α} and K_{β} lines of lighter elements
→ from the filling of the K shell vacancies
 - L lines of the heavier elements
 - peaks corresponding to a given element are integrated to provide peak areas
→ amounts of element obtained from
 - * knowledge of the absolute ionization cross sections
 - * fluorescence yields
 - * beam current geometry
 - comparison to the results obtained from a thin elemental standard
- Elemental not isotopic composition
- Sensitivity 10 to 100 ppm

PIXE

Particle Induced X-ray Emission

