

0386 15 849 - 15 866

INIS-mf--10574

ÚJV

**ÚSTAV JADERNÉHO VÝZKUMU  
ŘEŽ**

30

ÚJV

1955 --- 1985

**SBORNÍK  
VĚDECKÉ KONFERENCE**

**Sekce 4: IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ**

**Řež, 6. a 7. června 1985**

**Informační středisko**

# **NUCLEAR RESEARCH INSTITUTE**

ŘEŽ – CZECHOSLOVAKIA

INFORMATION CENTRE

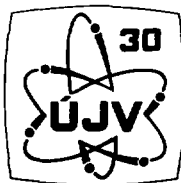
Ústav jaderného výzkumu

V Ě D E C K Á K O N F E R E N C E

u příležitosti

30. VÝROČÍ ZALOŽENÍ ÚJV

Sekce 4: Ionizující záření



Řež, 6. a 7. června 1985

Sborník referátů sekce Z: IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ  
přednesených na vědeckotechnické konferenci pořádané  
ve dnech 6. a 7. června 1985 v ÚJV Řež u příležitosti  
30. výročí založení Ústavu jaderného výzkumu ČSKAE

Vydalo C Informační středisko ÚJV

Editor: RNDr. Václav Bartošek, CSc.

Technický redaktor: Ivo Míšek

Zasedání sekce 4 IONIZUJÍCÍ ZÁŘENÍ  
se koná od 9,00 hodin v pátek dne 7. 6. 1985  
v zasedací místnosti v budově požární stanice,  
1. poschodí

Odborný garant sekce: Ing. František Melichar, CSc.

### Program

Anna Habersbergerová, Igor Janovský, ÚJV RADIOLÝZA SPRCHOVÝCH ROZTOKŮ . . . . .	5
Bohumil Bartoníček, ÚJV ÚLOHA RADIAČNÍ CHEMIE PŘI ROZVOJI JADERNÉ ENERGETIKY A RADIAČNÍCH TECHNOLOGIÍ . . . . .	9
Jiří Teplý, Bohumil Bartoníček, ÚJV ČINNOST KONZULTAČNÍHO STŘEDISKA PRO APLIKACE IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ . . .	13
Bohumil Bartoníček, Anna Habersbergerová, Robert Pejša, ÚJV RADIAČNÍ TVORBA METYLIJODIDU . . . . .	19
Antonín Vokál, Pavel Černocho, Pavel Kouřím, ÚJV RADIAČNĚ SIŤOVATELNÁ IZOLAČNÍ SMĚS NA BÁZI POLYETYLÉNU . . . . .	23
Igor Janovský, ÚJV DOZIMETRIE ELEKTRONOVÉHO ZÁŘENÍ . . . . .	25
Leo Kronrád, Pavel Hradílek, Karel Kopečka, ÚJV TECHNOLOGIE VÝROBY <sup>125</sup> I - JODIDU SODNÉHO . . . . .	29
Petr Kopecký, Karel Zdražil, Petr Švihla, ÚJV INJEKCE CHLORIDU THALNÉHO- <sup>201</sup> Tl PRO KARDIOLOGICKÉ APLIKACE . . . . .	33
Karel Kopečka, Pavel Hradílek, Leo Kronrád, ÚJV JADERNÍ DIAGNOSTIKA NA BÁZI BROMSULFOFTALEINU ZNAČENÉHO RADIONUKLIDY JODU . . . . .	37
František Budský, Blažena Kopecká, Jiří Prokop, Ivan Šístek, ÚJV RADIONUKLIDOVÉ GENERÁTORY PRO POUŽITÍ V LÉKAŘSTVÍ . . . . .	41
František Sus, Elena Klosová, Jaromír Moravec, ÚJV ZPŮSOBY VYUŽITÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE V ÚJV . . . . .	45

Josef Krtil, Viliam Kuvik, ÚJV PROBLEMATIKA STANOVENÍ URANU A PLUTONIA . . . . .	51
Jaromír Moravec, Václav Šára, Ludmila Šourková, ÚJV APLIKACE INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE NA CHEMICKÉ PROBLÉMY V ÚJV . . . . .	57
Jan Kučera, Ladislav Soukal, ÚJV NEUTRONOVÁ AKTIVAČNÍ ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ . . . . .	61
Ivan Obrušník, ÚJV INSTRUMENTÁLNÍ NEUTRONOVÁ AKTIVAČNÍ ANALÝZA POPÍLKŮ A AERC SOLŮ . . . . .	71
Jan Lukavský, ČSKAE ANALYTICKÉ METODY POUŽÍVANÉ PRO POTŘEBY ZÁRUK . . . . .	77
Věra Spěváčková, FJFI ČVUT, Severín Pošta, ÚJV STANOVENÍ VYBRANÝCH PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMÍ V TECHNOLOGICKÝCH MATERIÁLECH NEUTRONOVOU AKTIVAČNÍ ANALÝZOU A ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ . . . . .	79

## RADIOLÝZA SPRCHOVÝCH ROZTOKŮ

Anna Habersbergerová, Igor Janovský, ÚJV

Byly sledovány faktory ovlivňující radiolýzu sirnatanu v tzv. sprchovém roztoku pro kontejnmenty jaderných elektráren. Pulsní radiolýzou byl stanoven reakční mechanismus primárních radiolytických reakcí vedoucích k rozkladu sirnatanu. Dále byly změřeny výtěžky úbytku hydrazinu při ozařování barbotážního roztoku určeného pro zachyt tekavých chemických forem radiojodu. Pulsní radiolýzou byla sledována kinetika reakce hydrazinu s elementárním jodem.

Při úvahách o bezpečnosti provozu jaderných elektráren stojí v popředí zájmu problémy vzniku a zachytu tekavých chemických forem radioaktivních izotopů jodu, který je jedním z produktů štěpení uranu. V posledních letech bylo experimentálně prokázáno /1/, že po určité době provozu reaktoru jod existuje v palivových článcích nejpravděpodobněji jako CsI, a ne v elementární formě, jak se soudilo dříve. Při úniku CsI z porušených palivových článků by v chladivu nemělo docházet k oxidaci jodidu (chladivo je zbaveno kyslíku a kromě toho obsahuje poměrně velké koncentrace vodíku). Při provozu tlakovodních reaktorů však bylo zjištěno, že ve vzduchu odebíraném z různých prostor jaderné elektrárny jsou přítomny tekavé formy radiojodu, I<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>I /2,3/, popřípadě i HIO /3/, přičemž v řadě případů je nejvíce zastoupen CH<sub>3</sub>I.

Pro zachyt těchto chemických forem jodu v případě havárie spojené s únikem chladiva do ochranné obálky reaktoru byly navrženy tzv. sprchové roztoky, které obsahují látky reagující s I<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub>I za vzniku anorganického jodidu.

Pro odstranění I<sub>2</sub> z plynné fáze ochranné obálky byl doporučen roztok obsahující 0,28 mol H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+0,153 mol NaOH/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O; pro zvýšení účinnosti a hlavně pro zachyt CH<sub>3</sub>I je do tohoto roztoku přidáván Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v koncentraci 0,06 mol/dm<sup>3</sup> /4/. Během své funkce jsou sprchové roztoky vystaveny působení záření gama a zvýšené teploty.

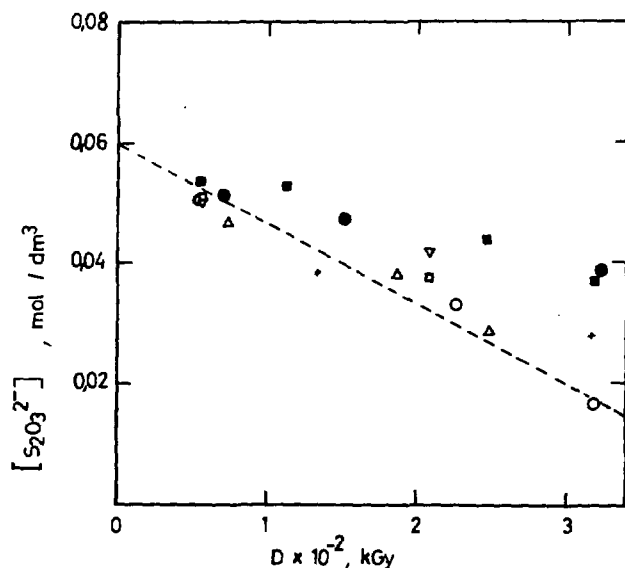
Při radiolýze sprchového roztoku obsahujícího sirnatan zářením gama <sup>60</sup>Co při teplotě místnosti byl sledován vznik různých radiolytických produktů obsahujících síru a závislost jejich radiačně chemických výtěžků na absorbované dávce. Rozklad sirnatanu vede nejprve ke vzniku S<sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, se zvyšováním dávky je postupně veškerý sirnatan převeden na síran /5/. Zastoupení produktů a výtěžek rozkladu sirnatanu výrazně závisí na přítomnosti kyslíku /5/. Výtěžek úbytku sirnatanu je tím větší, čím je nižší hladina kapaliny v ozařovací ampuli a čím je nižší dávkový příkon /6/. Tyto pokusy ukazují, které faktory ovlivňují celkový průběh radiolýzy, neumožňují však činit závěry o mechanismu primárních radiolytických procesů. Z rozboru výsledků je totiž patrné, že vedle vlastních radiačně chemických reakcí probíhá i hydrolýza a oxidace reakčních produktů a jejich další chemické reakce navzájem i reakce s dosud nezreagovaným sirnatanem.

Pro úvahy o možnosti případného snížení poměrně vysokého výtěžku rozkladu sirnatanu a tudíž zajištění funkce sprchového roztoku i po ozařování očekávanými vysokými dávkami (max. 3 MGy) je však znalost reakčního mechanismu radiolýzy nezbytná. K tomuto účelu byla využita metoda pulsni radiolýzy /7/. Touto metodou byly stanoveny rychlostní konstanty reakcí nestá-

lých produktů radiolýzy vody (hydratovaných elektronů a hydroxylových radikálů) se sirtanatem. Dále byly identifikovány nestálé meziproducty vzniklé reakcí radikálů OH se sirtanatem, stanoveny jejich spektrální charakteristiky a sledována kinetika jejich reakcí /7/. Navržený reakční mechanismus a identifikace nestálých meziproductů byly ověřeny pulsní radiolýzou vodných roztoků tetrathionanu /8/.

Je zřejmé, že primární radiačně chemické procesy jsou následovány řadou paralelních chemických reakcí a že průběh radiolýzy při vyšších dávkách je příliš složitý na to, aby bylo možno stanovit přímý vztah mezi reakcemi probíhajícími v počátečních stadiích radiolýzy a výslednými produkty.

Ze studia mechanismu radiolýzy vyplývá, že pro rozklad sirtanatu je rozhodujícím procesem jeho reakce s radikály OH /7/; zvýšení jeho stability by tedy mohlo být dosaženo přidávkem účinných vychytávačů radikálů OH do sirtanového roztoku. Z řady zkoušených látek se jako nejvhodnější jeví benzoan a salicylan sodný, jejichž produkty reakce s radikály OH zřejmě nereagují se sirtanatem /6/. Výsledky těchto pokusů jsou shrnuty na obr. 1; čárkovaná přímka udává dávkovou závislost koncentrace sirtanatu v roztoku bez přísad.



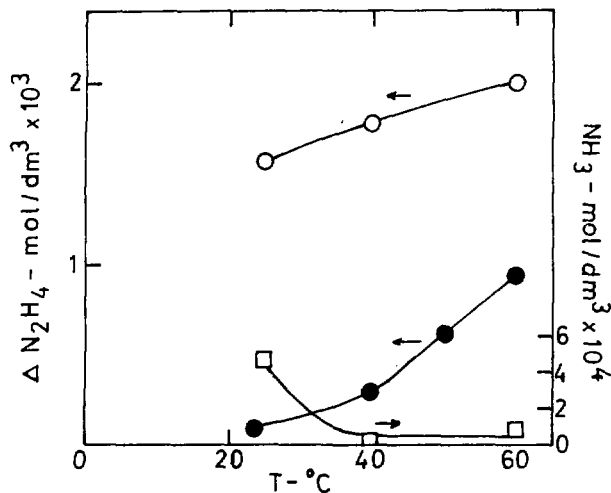
Obr. 1

Závislost koncentrace sirtanatu ve sprchovém roztoku na absorbované dávce záření gama. (O) bez přísady, (□) 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> HCOONa, (▽) 0,5 mol.dm<sup>-3</sup> HCOONa, (Δ) 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, (●) 0,1 mol.dm<sup>-3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, (■) 0,2 mol.dm<sup>-3</sup> o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH.COONa, (+) 0,2 mol.dm<sup>-3</sup> Chelaton 3

Na elektrárně V-2 byl pro záchyt těkavých forem jódu navržen barbotážní roztok obsahující 12 g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 1 g N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O (pH 6,8). K získání informací o chování tohoto roztoku byla nejprve sledována jeho oxidace vzdušným kyslíkem /9/, která je při teplotě místnosti celkem pomalá, ale při uvažované provozní teplotě (40 - 60 °C) poměrně značná (obr. 2). Radiolýza v přítomnosti vzduchu poskytuje jako produkty žpavek a vodík. Radiačně chemické výtěžky G(-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) a G(NH<sub>3</sub>) závisejí na výchozí koncentraci N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, absorbované dávce, výšce sloupce



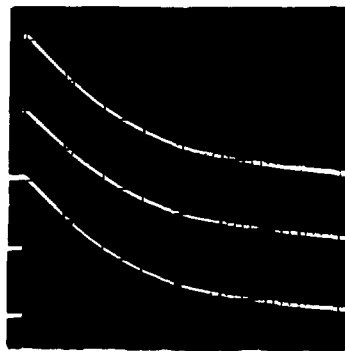
ozařované kapaliny a dávkovém příkonu. Rozklad  $N_2H_4$  a tvorba  $NH_3$  jsou výrazně ovlivněny teplotou při ozařování (obr. 2). Provedené pokusy ukazují, že doporučené koncentrace  $N_2H_4$  se rozloží již při dávkách řádu  $10^3$  Gy [9].



Obr. 2

Závislost koncentrace  $N_2H_4$  a  $NH_3$  na teplotě. (●)  $3,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} N_2H_4$  po 18 hodinách, (○)  $3,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} N_2H_4$  ozařovaný 18 hodin dávkovým příkonem  $0,04 \text{ Gy/s}$ , (■)  $NH_3$  vznikly při ozařování  $N_2H_4$

Kinetika reakce hydrazinu s jódem ve vodném roztoku byla studována řadou autorů [10], ovšem při nízkých hodnotách pH, kdy reakce probíhá dostatečně pomalu, takže není třeba aplikovat speciální experimentální metody. Byla proto vypracována metodika využívající pulsní radiolýzu, umožňující sledování kinetiky i v neutrálních roztocích [11]. Ve vodném roztoku obsahujícím jodid a  $N_2O$  se tvoří reakcemi, indukovanými radiolytickými vzniklými hydratovanými elektrony a radikály OH, stabilní jod - jodidový komplex  $I_3^-$  (charakterizovaný intenzivním absorpčním spektrem s maximem při 353 nm), který je v rovnováze s molekulárním jódem. Přítomnost hydrazinu při vhodné volbě jeho koncentrace a vhodné volbě koncentrace jodidu neovlivňuje relativně rychlé "radiačně chemické" reakce; po jejich proběhnutí lze prostřednictvím absorbance  $I_3^-$  sledovat kinetiku reakce hydrazinu s jódem, a to za zjednodušených podmínek pseudomonomolekulární reakce. Příklady záznamu kinetických osciloskopických stop příslušejících  $I_3^-$  jsou na obr. 3.



Obr. 3

Fotografický záznam osciloskopických stop příslušejících rozpadu absorbance  $I_3^-$  při 355 nm v roztoku obsahujícím  $0,08 \text{ M NaI}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{ M } N_2H_4$ ,  $\text{pH} \sim 7$ ; časová škála dělena po  $0,001 \text{ s}$ .

Doposud zjištěné výsledky stacionární radiolýzy roztoků sirtanatu a hydrazinu jsou podkladem pro další pokusy vedoucí k získání informací o jejich chování při radiolýze v průtokovém uspořádání.

## Literatura

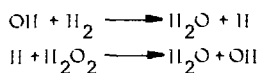
1. D. O. Campbell, A. P. Malinauskas, W. R. Stratton, Nucl. Technology 53, 111 (1981)
2. H. Deuber: Die physikalisch-chemischen Radioiodkomponenten in der Abluft eines Druckwasserreaktors (DWR 3), Bericht KfK 3207, 1981
3. J. Kühne, I. Pietrik, J. Blažek, B. Dehnke, Kernenergie 24, 231 (1981)
4. H. E. Zittel, T. H. Row, Nucl. Technology 10, 436 (1971)
5. A. Habersbergerová, Radiochem. Radioanal. Letters 47, 157 (1981)
6. I. Janovský, A. Habersbergerová: Studium mechanismu radiolýzy sprchových roztoku. Zpráva ÚJV 6746-D, CII, prosinec 1983
7. R. Mehnert, O. Brede, I. Janovský, Radiat. Phys. Chem. 23, 463 (1984)
8. R. Mehnert, O. Brede, I. Janovský, Radiochem. Radioanal. Letters 53, 299 (1982)
9. A. Habersbergerová: Radiolýza vodných roztoku hydrazinu. 19. Brdičkovy dny radiační chemie, Valtice, říjen 1984
10. I. Janovský: Reaktivita a stabilita hydrazinu z hlediska jeho použití ve sprchových roztocích. Zpráva ÚJV 6863-CH, březen 1984
11. I. Janovský: Studium kinetiky reakce hydrazinu s jódem metodou pulsní radiolýzy. 19. Brdičkovy dny radiační chemie, Valtice, říjen 1984

## ÚLOHA RADIAČNÍ CHEMIE PŘI ROZVOJI JADERNÉ ENERGETIKY A RADIAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Bohumil Bartoníček, ÚJV

Jsou uvedeny perspektivní směry radiačních technologií a hlavní úkoly radiační chemie spojené s provozem jaderných elektráren.

Rozvoj radiační chemie jako vědní disciplíny nastal zhruba před 30 – 40 lety a byl inspirován praktickými potřebami jaderné energetiky. V té době se totiž stalo zřejmé, že k projekci jaderných elektráren je nutné znát vedle jaderných, teplofyzikálních a dalších vlastností teplosměnných prostředí také radiační stabilitu uvažovaných chladiv. Skutečnost, že voda (lehká nebo těžká) zvítězila v konkurenci celé řady navrhovaných reaktorových chladiv a moderátoru, byla výsledkem komplexního výzkumu, v němž otázka její radiační stálosti v uzavřeném systému patřila mezi rozhodující kritéria. Poznalo se totiž, že ve vodním systému je v průběhu ozařování ionizujícím zářením dosaženo chemické rovnováhy díky řetězovanému mechanismu molekulární rekombinace



kde  $\text{H}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$  jsou molekulární produkty radiolýzy vody,  $\text{H}$  a  $\text{OH}$  volné radikály vznikající při radiolýze vody.

V následujících letech pak probíhalo intenzivní a systematické studium vlivu ionizujícího záření na různé chemické systémy spojené s výstavbou unikátních ozařovacích zdrojů, především s radioizotopem  $^{60}\text{Co}$ , později urychlovačů elektronů vysokých energií. Postupně se vytvářela specifická radiačně chemická pracovní metodika, využívající vakuové a nízkoteplotní techniky s vlastními originálními dozimetrickými metodami. Radiační chemie se tak stala interdisciplinárním oborem. Hromadění obrovského množství informací o kvalitě a kvantitě radiačních změn v jednotlivých chemických systémech se postupně uzavíralo a bylo jasné, že existuje řada záření vyvolaných efektů, které se nabízejí k praktickému využití v průmyslovém měřítku. Vznikl tak dnes nejperspektivnější obor radiační chemie – radiační technologie.

Jako technicky a ekonomicky perspektivní se ukazují radiační technologie v těchto průmyslových aplikacích:

1. Vulkanizace elastomerů a síťování plastů
2. Sterilizace materiálu a potřeb pro humánní a veterinární lékařství
3. Polyme rizace, kopolymerizace a roubování
4. Ošetření potravin a zemědělských produktů
5. Čištění průmyslových a odpadních vod a plynů

Vývoj každé radiační technologie zásadně a vždy vychází z radiačně chemického studia vlastního procesu s cílem získání podkladů pro jeho optimalizaci, zejména s ohledem na minimalizaci dávky, a tím dosažení co možná nejekonomičtějšího efektu procesu.

Radiační vulkanizace elastomerů pro kabelářský průmysl v Kablech Vrchlabí doznala své realizace jako první průmyslová radiační technologie v ČSSR s urychlovačem elektronů. Radiační sterilizace lékařských materiálů a potřeb v ÚJV má dnes již servisní charakter. O budoucnosti radiačního síťování plastů není pochyb, jak je patmo z vývoje v této oblasti ve světě a jak potvrzují

výsledky výzkumu radiačního sítování polyetylénu v ÚJV. V této souvislosti je nutno zduraznit velké perspektivy radiačně technologických aplikací nízkoenergetického urychlovače elektronů, umožňujících vysoké výrobní rychlosti s vysokým koeficientem využití energie a vysokou účinností přeměny elektrického příkonu na energii elektronového svazku, možnosti instalace urychlovače přímo ve stávajících výrobních linkách apod. Radiačním roubováním tak lze modifikovat povrchové vlastnosti fólií, vláken a plošných textilních materiálů za účelem vytvoření speciálních vlastností, např. antistatických, hydrofobních či hydrofilních. Předmětem výzkumu je dále radiační vytvrzování bezrozpuštědlových nátěrových hmot a povjiv na různých površích, jehož principem je adiční kopolymerace nenasyčeného prepolymeru s reaktivním ředidlem typu vícefunkčního akrylátového oligomeru a jehož možnosti upotřebení v tiskařství, reprodukční, obalové a dekorační technice jsou značné. Bohužel zavedení této aplikace v ČSSR brání v současné době nedostatečná surovinná základna. Na druhé straně této technologii účinně konkuruje využívání energie UV-záření.

Vážnou otázkou je zavádění radiačního ošetřování potravin. Z hygienického hlediska je aplikace dřívek v potravinách do 1 Mrad výhodná. Ozářením potravin se zamezí jejímu mikrobiálnímu znehodnocení, sníží se škody způsobené hmyzem, infekcí a fyziologickým kažením. Je tak možno podstatně prodloužit dobu skladovatelnosti potravin bez výrazných organoleptických změn potravin. V porovnání s tepelným zpracováním a zmrazováním je výrazně nižší spotřeba energie.

Ekologická situace naší země je stále tíživější a je nejvyšší čas využívat radiačních technologií ke zlepšení této neutešné situace. Jde zejména o čištění exhalátů, kde příklad Japonska ukazuje možnost odstranění  $SO_2$  a  $NO_x$  použitím urychlovače elektronů.

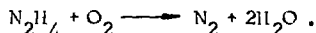
Celosvětově je věnována největší pozornost v této oblasti radiačnímu čištění odpadních vod. Ionizačním zářením lze rozložit ve vodách kyanidy, fenoly, biologicky neodbouratelné povrchově aktivní látky atd. Ekonomika tohoto procesu je nepříznivá, protože ceny mohlutých Co-zářičů jsou stále vysoké a využití urychlovačů v této oblasti není praktické. Na druhé straně se jeví efektivní radiační hygienizace kalu za účelem jejich použití ke hnojení.

ÚJV jako koordinační pracoviště průmyslových radiačních technologií s řadou unikátních ozařovacích zdrojů včetně urychlovačů elektronů, s širokým experimentálním zázemím a s řadou zkušených odborníků, prakticky ve všech oblastech radiační chemie, provádí systematický vyhledávací výzkum v řadě nových oblastí. Jedním z nejnovějších je příprava vývoje mobilního ozařovače s radioizotopem  $^{137}Cs$  pro potřeby záchrany památkových objektů napadených dřevokazným hmyzem a dřevomorkou, pro účely radiačního ošetření potravin a zemědělských produktů.

Vztah radiační chemie a jaderné energetiky vždy byl a zůstává i nadále velmi těsný. I když čs. jaderná energetika vstoupila již do 2. desetiletí plánovitého rozvoje a ve světě se provozují jaderné elektrárny více než 20 let, stále existují radiačně chemické problémy provozu JE, protože každá konkrétní jaderná elektrárna předstává určitou individualitu se specifickými problémy, budování JE v hustě osídlených lokalitách vyžaduje zvýšené nároky na spolehlivost a bezpečnost provozu, některé otázky mají dlouhodobý charakter (zejména bezpečné ukládání radioaktivních odpadů) a nakonec vstupujeme do období, kdy životnost některých jaderných elektráren končí a musí se řešit zcela nové problémy spojené s jejich likvidací.

Z radiačně chemických prací vyplynulo a praxe to potvrdila, že přítomnost kyslíku má v primárním okruhu velmi negativní dopad, zejména z hlediska zvýšení korozivního působení chladiva na konstrukční materiály. Kyslík se tvoří v chladivu při jeho radiolýze a částečně přichází do okruhu v napájecí vodě. Jeho vliv je možno odstranit přidáním vodíku do chladiva a tím lze posunout rovnovážný stav reakce  $2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$  doprava. V reaktorech typu VVER je vodík generován z radiolytického rozkladu čpavku.

Velmi účinný a užívaný, zejména při spouštění jaderných reaktorů, je chemický způsob likvidace kyslíku reakcí s hydrazinem



Poločas této reakce je 15 minut při  $150^\circ C$  a její rychlost je zvyšována ionizačním zářením.

Výstavba JE v hustě osídlených lokalitách vyžaduje maximální spolehlivost provozu. Pro případ havárie jaderného reaktoru se budují ochranné obálky, které likvidují následky havárie – radioaktivní zamoření, zvýšené teploty a tlak.

Jedním z hlavních úkolů radiační chemie je výběr složení sprechového, resp. barbotážního roztoku, který je v kontejmentu používán a který podléhá v průběhu likvidace havárie zvýšeným teplotám do  $150^\circ C$  a dávkám do 300 – 500 Mrad.

Další úkoly radiační chemie souvisejí se snahou maximálně snížit obsah organických forem radiojodu, které v různých částech ochranných bariér jaderných elektráren tvoří 20 – 90 % veškerého radiojodu. Nabízí se otázka, co je předchůdcem organické části alkyljodidu. Radiačně chemické práce daly částečnou odpověď, že se jedná o produkty radiačního rozkladu oleju přítomných v chladivu, iontoměničů sloužících k čištění chladiva v pomocných okruzích JE, organické nátěry v radiačně exponovaných prostorech. Také vlastní koncentrace všudypřítomných uhlovodíků není zanedbatelným zdrojem (řádově  $10^{-8}$  mol/l).

Při zpracování radioaktivního odpadu jsou hlediska radiační chemie často omezujícím faktorem. Uvažuje se o používání syntetických anorganických ionexů vzhledem k jejich vyšší radiační stabilitě oproti organickým ionexům. U organických ionexů, což jsou makromolekulární látky (kopolymery styrenu a divinylbenzenu) totiž ionizující záření způsobuje rozklad funkčních skupin a při vyšších dávkách dochází k polymeraci, která vede ke změnám výměnných schopností iontoměničů.

Radiační chemie má dnes pevné místo v čs. vědeckovýzkumné základně zejména pro perspektivní aplikační směry radiačních technologií, z nichž o některé začíná mít zájem průmyslová oblast (zejména kabelářství a obalová technika), a pro potřeby jaderné energetiky. Navíc široký okruh zájmu o vyhledávací výzkum v nových oblastech vědy a techniky jistě přinese v příštích letech další úspěchy i v jiných oblastech národního hospodářství.

## ČINNOST KONZULTAČNÍHO STŘEDISKA PRO APLIKACE IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ

Jiří Teplý, Bohumil Bartoněček, ÚJV

Konzultační středisko pro aplikace ionizujícího záření je zřízeno v rámci oddělení radiační chemie v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži. Je vybaveno dvěma gama-ozařovači studnového typu s  $^{60}\text{Co}$  o aktivitě asi 300 a 280 TBq, urychlovačem elektronu pro pulsní radiolýzu a urychlovačem pro technické ozařování (3 MeV/1,2 kW), oba výrobky Tesla, k.p. Středisko poskytuje ozařovací servis, vypracovává chemicko-technické expertizy a řeší samostatně nebo ve spolupráci s jinými institucemi výzkumné problémy.

### Úvod

Začátkem 70. let se začaly objevovat nové trendy v radiační chemii a technice, a sice využívání ionizujícího záření v rozmanitých oblastech vědy, techniky a v průmyslu. V průběhu těchto let se vytvořila v rámci oddělení radiační chemie pracovní skupina "Konzultační středisko pro aplikace ionizujícího záření" s vlastním programem. Program zahrnoval systematické budování a provoz ozařovacích zařízení, vyvíjení potřebné experimentální metodiky a techniky, poskytování vyžádaných nebo nabídnutých konzultací a expertiz a přímou účast na řešení úkolů RVT na základě hospodářských smluv s příslušnými řešitelskými organizacemi.

### Ozařovací a metodické vybavení střediska

Vybavení střediska unikátními zdroji záření, experimentální a vyhodnocovací technikou bylo samozřejmým předpokladem jeho úspěšné činnosti; provozování těchto zařízení je technicky náročné a většinou vyžaduje vysokou technickou a vědeckou kvalifikaci. Ozařovací zařízení sestávají z kobaltové ozařovny a laboratoře urychlovače.

1. Kobaltová ozařovna je osazena dvěma ozařovacími zařízeními studnového typu se zářičem  $^{60}\text{Co}$ . Rotační OZAřovač (ROZA) /1-3/ je vybaven čtyřmi rotujícími válcovými nádobami o užitečném obsahu asi 50 l s osovým zářičem o efektivní aktivitě asi 300 TBq, to jest asi 8 kCi, který se periodicky pohybuje ve směru osy v délce asi 80 cm; v nádobách je průměrná dávková rychlost asi 0,9 kGy.h<sup>-1</sup>. Ozařovač je využíván především pro rutinní servisní ozařování rozmanitých materiálů a ke sterilizaci zdravotnického materiálu. Ozařovač Prazdroj je obdobné konstrukce. Je vybaven dvěma rotujícími válci, ostatní prostor je využíván pro ozařování materiálu v proměnlivých nádobách a pro ozařování průtokových smyček v kontinuálním režimu. Zářič je uložen v ose ozařovače, ozařuje se ve stacionárních podmínkách; délka složeného zářiče je asi 32 cm a aktivita asi 280 TBq, to jest asi 7,5 kCi, dávkové rychlosti jsou v rozsahu asi 0,1 - 2 kGy.h<sup>-1</sup>.

2. Laboratoř urychlovačů (LAURA) je vybavena dvěma lineárními vysokofrekvenčními urychlovači elektronů pracujícími v pulsním provozu, jejichž výrobcem je dřívější Výzkumný ústav vakuové elektroniky v Praze. Urychlovače jsou umístěny v samostatných kobkách a pracují v nezávislých režimech /1,4/. LUPUR (Lineární Urychlovač pro Pulsní Radiolýzu) má střední energii elektronů asi 4 MeV a maximální střední výkon 100 W. Trvání pulsu je 2,5 μs nebo přibližně 0,1 μs; opakování pulsu je volitelné; proud v pulsu je přibližně 0,2 A. Dávka v radiolytické cele (1 cm<sup>3</sup>) jedním pulsem je asi 100 Gy. Radiolytické změny a jejich kinetika se vyhodnocují spektrofotometricky v časové škále od zlomků mikrosekund až do sekund; časový průběh změn se zaznamenává na osciloskopu a registruje fotograficky. Ve stejném časovém rozsahu lze

matériky, dosahují účinnosti 20%. Metoda je používána v kombinaci s  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . LUPUR je adaptován pro techniku ozarovacího servisu (S), tj. pro urychlovač OZ. P. (OZarovací Urychlovač) s  $^{60}\text{Co}$  na desetkrát větší spotřebičí frekvence  $10^5$  s a nižší výšce statorní výkon než LUPUR, je s výkonem 1,2 kW. Elektrický svazek je rozváděn na sítku 50 cm. Materiál je posouván napříč ve směru svazekem dopravníkovým systémem, který umožňuje vkládat a vyjmout materiál vne koleček, možností ovládnutí. Materiál se ozařuje na paletách velikosti 0,7 x 0,5 m. Při rychlosti dopravníku  $0,3 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$  se materiál o jednotkové hustotě ozařuje dávkou max. 100 kGy.

3. Speciální metody. Středisko je vybaveno spektrometrem elektronové paramagnetické rezonance (EPR); tato metoda má v obřech dlouhou tradici a je vypracována na velmi dobré úrovni. Na spektrometru ER5 200 lze studovat tvorbu volných radikálů při radiolýze pevných látek v rozsahu teplot 770–77 K s plynulou regulací; je vybaven jednotkou off-line pro napájení na plyn, možností ovládnutí záznamu spektra a možnosti ozarování UV světlem v měřící dutině. Pro numerické vyhodnocování experimentálních prací a modelové výpočty má středisko k dispozici stolní počítač IBC 666/B s dorovaceím a čtečkou černé pásky, psacím strojem, digitalem a sledovaceím grafem.

#### Některé výsledky výzkumné a expertizní činnosti

Konzultací, expertizní a výzkumná činnost střediska zasahuje do mnoha oborů. Některé konzultace byly pouze malého rozsahu, jiné prošly v rozsáhlejší práce. Pro jejich četnost vyjímáme jen některé.

Výsledkem dlouholeté systematické činnosti komplexní racionalizační brigády, která se vyvíjela ze specialistu ÚJV a Středočeského muzea v Rezekách u Prahy, bylo uvedení do provozu konzervertorského ozarovacího pracoviště při Středočeském muzeu a zavedení radiační metody osvětlení dřevěných památkových a muzejních předmětů využitím bionegativního účinku ionizujícího záření. ÚJV přitom zajišťoval konstrukční a výrobní činnost kobaltového ozarováče a koordinoval větší činnosti ke konečnému kolaudačnímu řízení (10). ÚJV průběžně i nadále poskytuje odbornou a technickou pomoc, zajišťuje doplňování ozarováče kobaltovými zářiči a pomáhá řešit otázky dozimetrického charakteru.

Úspěšnou a ekonomicky výhodnou byla aplikace záření pro uchování velkých studní pitné vody před zaskrytím (zavážením oxidy manganu a železa). Pro n.p. Vodní zdroje byla poskytnuta v tomto směru rozsáhlá expertiza, která byla ukončena zabudováním zářičů do studní ve Veselí nad Lužnicí a nyní v Brčlovci (11).

Rozsáhlá je spolupráce s Výzkumným ústavem vodohospodářským v Praze na úkolu "Radiační hygienizace čistírenských kalů"; byly provedeny experimentální studie změny filtračních odporů kalů po ozaření (12–14), degradace tenzidu ozařením (15), studovány možnosti využití kalů hygienizovaných zářením pro kmenů hospodářských zvířat (16) a pro úpravu zemědělské půdy (17). V současné době je zpracována ekonomická analýza pro zavedení této technologie do výstavby čistírenské stanice.

Společně s Institutem hygieny a epidemiologie v Praze se řešila možnost čištění pitné a užitkové vody kontaminovaných mykobakteriemi. Bylo dosaženo příznivých i ekonomicky příhodných výsledků (18). Ty se nyní posuzují na ministerstvu zdravotnictví ČSR.

Ve spolupráci se Státním veterinárním ústavem v Terešíně byla vypracována studie radiační dekontaminace salmonel v dováženém vybí moučce pro krmné účely. Studie vyústila v návrh protokolu ozarovací stanice s urychlovačem elektronu, který se nyní projednává na ministerstvu zemědělství ČSR (19).

Pro potřeby skobárenského průmyslu byla vypracována studie radiačního odbourání škrobu pro textilní aplikace. Studie ukazuje zajímavé technologické aspekty a je předmětem jednání zainteresovaných institucí (20).

Expertizní činnost je poskytována také při výstavbě nových ozarovacích pracovišť. Byl posouzen projekt výstavby ozarovací stanice s urychlovačem elektronu pro dezinfekci obilí (21) a vypracovány podklady pro projekt laboratorní urychlovači VÚKI (22) a ČKD Praha (23). Experimentální studie vzniku brzléhoho záření urychlených elektronů byla provedena na urychlovači LUPUR (22). Obecný pohled zastření bezpečného provozu urychlovače elektronu do 2 MeV byl publikován v Jaderné energii (25). Pro potřeby analýzy radiačních polí kobaltových ozarovacích byla uskutečněna výpočetní a dozimetrická studie (3).

Rozsáhlé experimentální studie byly provedeny pro potřeby československé jaderné energetiky prostorovými spolupráce s VÚJE Jaslovské Bohunice. Podrobně byla studována radiační stálost bitumenových matic pro fixace radionuklidových materiálů (výtoky plyných produktů radiolýzy v závislosti na dávce, dávkové rychlosti, teplotě a dalších faktorech); fyzikálně che-

radikální reakcí  $1/200-2000$ . Pro potřeby kinetiky chemických parametrů chladiva reaktoru VVER-2202 se v režimě kontinuální analýzy dle, omezeněji v naprogramovaném režimu stanovovat koncentrace vodíku, kyslíku, plaměných uhlohydrátů, éterů, dusičnanů, dusitanů a hodnot pH. Jeho funkce byla úspěšně otestována v provozních podmínkách prvního bloku jaderné elektrárny V-1 v Jáchymovské dolině (307,32).

Pulsný radiolýtický aparátura byla využita k řadě studií pro potřeby znalostí mechanismů radiolýzy chemických procesů vodného roztoku používaných při provozu jaderných reaktorů (viz 33, 34) ve spolupráci s Ústavem fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV a Zenitním ústavem für Isotopen und Strahlenforschung AdW v Lipsku byly studovány radiolýtické produkty v čístečném a benzolovém roztoku fenantrolinu a přenos energie tripletního stavu (34,35).

Ve systematicky probíhající výzkum dozimetrie urychlených elektronů; výsledky jsou podány ve druhé části tohoto sborníku (36).

Sociální expertizní činnosti střediska je vypracování vyžádaných inerganických studií; v poslední době to je vypracování studie zabývající se radiačním ošetřením potravin a zemědělských produktů (37); radiačním vytvářením laku (38) a využitím záření při zpracování odpadu (39).

### Výzkum ozarování

Úroveň ozarování je prakticky stále rostoucí a má stále vzestupný trend, zejména využíváním ozarovacího zařízení urychlovačů elektronů. Dlouhodobé zavedením servisu je ozarování drávacích a dezinfekčních prostředků a účelem jeho sterilizace pro široké okruh nemocničních a jiných zdravotnických zařízení v oblasti středních Čech, ale i pro vzdálenější místa. Materiál se ozaruje dávkou 25-42 kGy namoživěním  $^{60}\text{Co}$ . Ve spolupráci s pracovníky ministerstva zdravotnictví ČSR byly vypracovány pokusy pro radiační sterilizaci v ÚJV (40).

Velice významná a rozšířená je ozarovací služba na urychlovačích elektronech. Je obtížné dle ní vyjasnit detaily materiálu, které jsou pro různé instituce ozarovány. Podrobnější výčet ozarování je v příloze ÚJV (1,2,7).

### ÚJV

Ústav rad 25 let vědecký vývoj oddělení radiační chemie v ÚJV umožnil soustředěným kvalitativním pracovníkům vybudování laboratorně poměrně dobře zařízené pro práci s ionizujícím zářením. Tím vznikly předpoklady pro využívání moderních poznatků z tohoto oboru v technice ozarování potravin v dalších vědeckých ústavech v ČSSR. Vznik konzultativního střediska pro aplikace ionizujícího záření dal této tendenci organizační základ. V minulých letech pracovalo toto středisko v řadě aplikací, zavedením ozarovacího servisu se rozvíjí kapacitně a poskytuje poměrně rozsáhlé expertizní a konzultativní činnosti. Práce střediska umožňují rozvíjet vyhledávací výzkum v perspektivních oblastech radiačních technologií. Některá témata se stále základem úkolu RVF, má jsou pro vyšší formu plánů výzkumných prací připravována. Tímto střediskem plánuje jeden z hlavních úkolů výzkumu - rychlý přenos výsledků výzkumu do praxe.

### Referencie

1. J. Šebek, J. Fojtík: Příkladová zpráva pro průběžné epizodní řízení ústavního úkolu ÚJV 199 "Konzultativní středisko pro aplikace ionizujícího záření" za období 1973-1976, zpráva ÚJV, 1977.
2. J. Fojtík: Úprava laboratorní ozarovny, závěrečná zpráva za období 1973-1975, zpráva ÚJV, 1975.
3. J. Teplý, I. Dypota: Analýza rozložení dávkových rychlostí v rotačním ozarovací, ÚJV 7053-CH, 1; zasláno do Jaderné energie.
4. J. Teplý, B. Sojka, I. Janovský, J. Vočílka, V. Hubáček, V. Váňa, A. Fojtík: Laboratorní urychlovač elektronech, Nukleon 1977(1), str. 3-11.
5. J. Teplý, A. Fojtík, I. Janovský, B. Sojka, J. Vočílka: Zařízení pro pulsní radiolýzu v ÚJV, Chem. listy 77, 758 (1981).
6. J. Teplý: Pulsní radiolýza - metoda studia rychlých chemických reakcí, Čs. časopis pro fyziku, A 30, 90 (1980).



7. J. Teplý, B. Bartoníček: Konzultační středisko pro aplikace ionizujícího záření, zpráva za období 1981-1983, ÚJV, 1984
8. J. Teplý, B. Sojka, J. Vocílka: Využití lineárního urychlovače elektronu Tesla 4 MeV/100 W pro radiačně technické účely a experimenty, Jaderná energie 29(7), 254, 1983
9. M. Halousek, J. Teplý: Linear High Frequency 1 kW Accelerator Tesla in Institute of Nuclear Research in Řež, Nukleonika 26, 797, 1981
10. J. Urban a kol.: Studie o nové radiační metodě ošetření muzejních a památkových předmětů a jejím praktickém uplatnění při návrhu Konzervačního ozařovacího pracoviště pro Středočeské muzeum v Roztokách, OT ČVTS, Praha, 1977
11. F. Pastuszek, K. Vacek: Cleaning and Maintenance of Water Wells by Ionizing Radiation, Mezinárodní konference ESNA 1982, ÚJV 6268-CII
12. K. Vacek, K. Voříšek, J. Sedláčková, M. Koubík, I. Pardus: Sewage sludge hygienization by ionizing radiation, I. Lowering of microbial concentration in differently irradiated sludge, Nukleonika 26, 855, 1981
13. J. Sedláčková, K. Vacek, K. Voříšek, I. Pardus: Sewage sludge hygienization by ionizing radiation. II. Water content influence on sludge hygienization, Nukleonika 26, 861, 1981
14. J. Sedláčková, K. Vacek: Vliv ion. záření na filtrovatelnost anaerobně stabilizovaných kalů, zpráva ÚJV 6187-B
15. M. Sedláček, M. Koubík, K. Vacek, J. Rejholec: Sludge treatment technology and ionizing radiation, Int. Assoc. on Water Pollution Research and Control, Amsterdam, 1984
16. I. Pardus, D. Veselý, K. Voříšek, K. Vacek: Sewage sludge as additive to animal food mixtures hygienized by electron beam, Mezin. konf. ESNA, zpráva ÚJV 6266-CII
17. J. Hojovec, M. Nerudová, E. Šroubková, D. Vágner, M. Koubík, M. Sedláček, J. Sedláčková, K. Vacek: Irradiation of sewage sludge for soil application, Mezin. konf. ESNA, zpráva ÚJV 6267-CII
18. M. Kubín, J. Sedláčková, K. Vacek: Ionizing radiation on the disinfection of water contaminated with potentially pathogenic mycobacteria, ref. na konf. ESNA, zpráva ÚJV 6265-B
19. J. Rejholec, I. Brandejská, I. Müllerová, K. Vacek: Hygienizace rybí moučky ion. zářením, zpráva ÚJV 6796-CII
20. K. Vacek: Radiační odbourání škrobu, technicko-ekonomická studie, ÚJV 1984
21. J. Teplý, P. Kouřim: Využití urychlovačů elektronu k desinsekci obilí, ÚJV 4108-ABDCII, 1977
22. J. Teplý, I. Santar: Laboratoř urychlovače VÚK1; podklady pro projekt, ÚJV, 1978
23. J. Teplý: Ozařovna součástí - laboratoř urychlovače; podklady pro projekt ČKD-Polovodiče, Praha, ÚJV 5762-D, 1981
24. J. Teplý, J. Vocílka: Bremsstrahlung produced by the linear accelerator of electrons with the energy 4 MeV, Radiochem. Radioanal. Letters 38, 15 (1979)
25. J. Teplý, J. Vocílka: Podmínky bezpečného provozu lineárního urychlovače elektronu s energií 4 MeV a jejich zajištění v ÚJV, Jaderná energie 26, 67 (1980)
26. A. Habersbergerová: Radiační stabilita směsí bitumenu s ionexy, zpráva ÚJV 6389-CII
27. A. Habersbergerová, J. Vachuška: Vliv záření gama na stabilitu bitumenu a bitumenových produktů, zpráva ÚJV 6730-D, CII
28. A. Habersbergerová: Plyné produkty radiolýzy bitumenu, zpráva ÚJV 6581-CII
29. A. Habersbergerová: Radiolýza bitumenových produktů, ÚJV 7049-CII, 1984
30. R. Pejša, R. Štětka, B. Bartoníček: Analyzátor pro kontinuální analýzu plynů, II. Aplikační zkoušky, zpráva ÚJV 6007-A
31. R. Pejša, R. Štětka, A. Habersbergerová, B. Bartoníček: Analyzátor pro kontinuální analýzu plynů. III. Možnosti použití na jaderné elektrárně, zpráva ÚJV 6333-A
32. R. Pejša, R. Štětka, B. Bartoníček: Analyzátor pro kontinuální analýzu plynů. IV. Optimalizace parametrů měření, ÚJV 6823-A, 1984

33. A. Habersbergerová, I. Janovský: Radiolýza sprchových roztoků, viz tento sborník
34. J. Teplý, I. Janovský, R. Mehnert, O. Brede: Pulse radiolytic study of unstable intermediates in the radiolysis of 1,10-phenanthroline, *Radiat. Phys. Chem.* 15, 169 (1980)
35. J. Teplý, R. Mehnert, O. Brede, A. Fojtík: Triplet states of 1,10-phenanthroline and benzophenone in benzene studied by pulse radiolysis, *Radiochem. Radioanal. Letters* 53, 141 (1982)
36. I. Janovský: Dozimetric elektronového záření, viz tento sborník
37. J. Sedláčková: Ozařování potravin a zemědělských produktů, *ÚJV 6897-CH, B*, 1984
38. J. Pipota: Radiační vytvrzování láků, *ÚJV 7052-CH*, 1984
39. K. Vacek: Využití účinků ionizujícího záření při zpracování odpadů, *ÚJV*, 1984
40. J. Teplý: Informace a pokyny pro uživatele ozařovacího servisu ze zdravotnických zařízení, *Informační bulletin hlavního hygienika ČSR, č. 4*, str. 91-95 (1982)

## RADIAČNÍ TVORBA METYLIJODIDU

Bohumil Bartonůček, Anna Habersbergerová, Robert Pejša, ÚJV

V referátu jsou shrnuty výsledky sledování tvorby metyljodidu jednak při radiolýze a pyrolýze směsí metanu, jodu, vzduchu a vodní páry, jednak při ozařování dvofázového systému, kde kapalná fáze obsahovala vodný roztok jodidu draselného, plynná fáze metan, vodní páru a vzduch nebo argon.

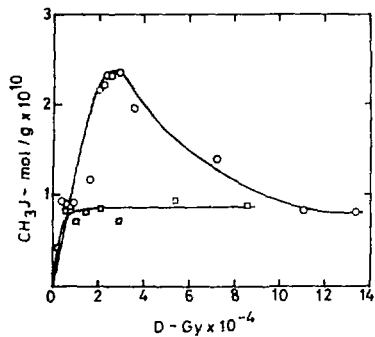
Vznik metyljodidu (případně dalších alkyljodidů) při havárii jaderného reaktoru spojené s únikem radiojodu z poškozených palivových článků se předpokládá na základě experimentu a výpočtu v celé řadě prací; očekávaný podíl  $\text{CH}_3\text{I}$  z celkového množství uvolněného jodu se pohybuje mezi 1 - 18 % /1,2/. Za zdroj alkyljodidů se považují radiolytické a pyrolytické reakce elementárního jodu s uhlovodíky, probíhající zejména v ochranné obálce energetického reaktoru.

Z tohoto důvodu byla nejprve sledována tvorba metyljodidu při radiolýze a pyrolýze směsí  $\text{CH}_4 + \text{I}_2$ , resp.  $\text{CH}_4 + \text{I}_2 + \text{vzduch}$  při teplotě 20 - 450 °C /3/. Další pokusy byly zaměřeny na studium vzniku  $\text{CH}_3\text{I}$  ve směsi plynu obsahující vzduch ( $\sim 2,5 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>), vodní páru ( $\sim 1,2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, metan ( $2,1 \cdot 10^{-8}$  -  $5,4 \cdot 10^{-7}$  mol/dm<sup>3</sup>) a jód ( $1 \cdot 10^{-11}$  -  $3 \cdot 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup>). Složení směsi v tomto případě odpovídá tomu, které by přicházelo v úvalu v ochranné obálce po havárii reaktoru. Při radiolýze vzniká opět  $\text{CH}_3\text{I}$ , a to s počátečními výtěžky řádu  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  /4/. Průběhy závislosti koncentrace  $\text{CH}_3\text{I}$  na absorbované dávce záření gama se liší podle poměru koncentrací metanu a jodu. Pro ilustraci jsou na obr. 1 uvedeny dávkové závislosti pro dvě sledované směsi s nejmenším obsahem jodu /5/. Jak je vidět, vzniklý  $\text{CH}_3\text{I}$  se během dalšího ozařování opět rozkládá až do dosažení určité rovnovážné koncentrace. Výtěžky tvorby i úbytku  $\text{CH}_3\text{I}$  rostou se zvyšováním teploty /6/.

Koncentrace metanu, vždy přítomná ve vzduchu ( $4,5 \cdot 10^{-8}$  mol/dm<sup>3</sup> /7/), bude v různých prostorách jaderné elektrárny podstatně vyšší v důsledku působení záření na různé organické materiály, např. ionexy /8/, oleje /8/ atd. Méně jasný je vznik elementárního jodu, druhého předpokládaného reakčního partnera pro tvorbu metyljodidu. Jód totiž po určité době provozu reaktoru existuje v palivových článcích ve formě  $\text{CsI}$  a dá se očekávat, že se při přechodu do chladiva nebude oxidovat na elementární jód /9,10/. Vzdor tomu při provozu reaktoru VVER-440 byly na selektivních filtrech, kterými procházel vzduch odčerpávaný z různých prostorů jaderné elektrárny, zachyceny téžové formy radiojodu -  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$  a hlavně  $\text{CH}_3\text{I}$  /11/. To by nasvědčovalo tomu, že vodný roztok jodidu musí být při odpouštění chladiva oxidován vzdušným kyslíkem. Uvádí se, že tato oxidace je při nízké koncentraci  $\text{I}^-$  a neutrálním pH pomalá, ale že je urychlována světlem s vlnovou délkou  $< 300$  nm a přítomností stop  $\text{Cu}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$  /10/.

Pro objasnění otázky, zda metyljodid může vznikat v systému, který na počátku neobsahuje elementární jód, ale pouze anorganický jodid, byla sledována radiolýza roztoku obsahujícího  $0,1$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \sim 2$  mmol/dm<sup>3</sup>  $\text{NH}_3 + 10^{-5}$  -  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{KI}$  (pH = 7), který byl ozařován ve styku s plynnou fází obsahující  $\sim 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> vodní páru +  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>  $\text{CH}_4 + \sim 4 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> vzduch nebo argon. Dávkové závislosti koncentrací  $\text{CH}_3\text{I}$  nalezených v plynné fázi jsou uvedeny na obr. 2. Jejich průběh se podobá závislosti koncentrace  $\text{CH}_3\text{I}$  na absorbované dávce při radiolýze směsi s velmi nízkým obsahem jodu (viz obr. 1). Pro zjištění oblasti koncentrací  $\text{CH}_3\text{I}$  je rozdělovací koeficient  $[\text{CH}_3\text{I}]_{\text{kap}} / [\text{CH}_3\text{I}]_{\text{pl}} = 6,5$  /12/, většina metyljodidu tedy zůstává rozpuštěna v kapalině. Z pokusu je vidět, že přítomnost kyslíku podporuje tvorbu metyljodidu, nelze však jednoznačně určit, ve které z obou fází  $\text{CH}_3\text{I}$  vzniká.

Obr. 1

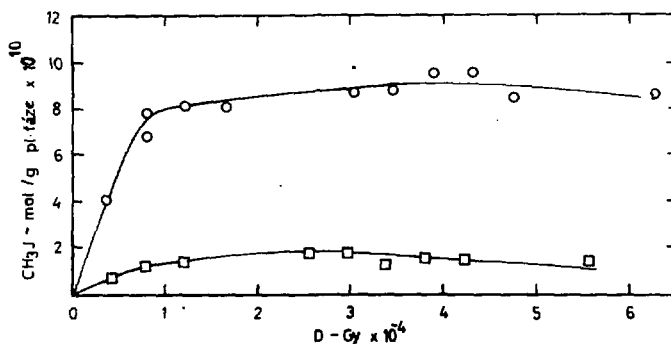


Závislost koncentrace  $\text{CH}_3\text{I}$  na absorbované dávce

(O) -  $4,17 \cdot 10^{-10} \text{ mol/dm}^3 \text{ I}_2$ ,  
 $3,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_4$ ;

(□) -  $1,04 \cdot 10^{-11} \text{ mol/dm}^3 \text{ I}_2$ ,  
 $3,55 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_4$

Koncentrace vzduchu  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ , koncentrace vodní páry  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$



Obr. 2

Závislost koncentrace  $\text{CH}_3\text{I}$  v plyné fázi na absorbované dávce

Kapalná fáze:  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ I}_2$ ,  $(3,0 - 3,2) \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_4$ ;

plynná fáze:  $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_4$ ,  $(1,1 - 1,3) \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$

vodní pára. (O)  $4,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  vzduch, (□)  $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3 \text{ Ar}$

Srovnání rozdělovacích koeficientů a rychlostí hydrolyzy  $I_2$  a  $CH_3I$  svědčí spíše pro tvorbu metyljodidu v kapalně fázi. Metodou pulsní radiolýzy byl pozorován úbytek jódu v roztoku obsahujícím  $C_2H_6$  [13], což potvrzuje možnost reakce alkylových radikálů s jodem.

Z doposud provedených pokusů vyplývá, že radiolytickými i fotolytickými reakcemi se  $CH_3I$  tvoří, i když se během dalšího ozařování částečně opět rozkládá. Existence určité nezanedbatelné koncentrace  $CH_3I$  v systému znamená v praxi možnost úniku radiojódu mimo ochranné bariéry jaderné elektrárny, kterému by bylo možno zabránit použitím sprechových a barbotážních roztoků obsahujících látky účinně reagující s metyljodidem. V tomto směru se připravují další pokusy s radiolýzou pomocí záření gama při použití modelu sprechovacího zařízení.

### Literatura

1. A. K. Postma, R. W. Zawadoski: Review of Organic Iodide Formation Under Accident Conditions in Water-Cooled Reactors. WASH-1233, 1972
2. G. Nishio, M. Tanaka, J. Nucl. Sci. Tech. 16, 823 (1979)
3. B. Bartoníček, A. Habersbergerová, J. Bednář, Jad. energie 21, 176 (1975)
4. B. Bartoníček, A. Habersbergerová, Jad. energie 26, 181 (1980)
5. B. Bartoníček a spol.: Výzkum záchytu fyzikálně chemických forem jódu sprechovými roztoky a tvorby metyljodidu při havarijních podmínkách ochranné obálky. Zpráva ÚJV 2578-D, CH, 1978
6. A. Habersbergerová, B. Bartoníček, R. Pejša, M. Melenová: Vliv sloučenin jódu na radiolýzu sprechových roztoků a plynné fáze v kontejneru. Zpráva ÚJV 5078-D, CH, 1979
7. L. F. Parsly: Chemical and Physical Properties of Methyl Iodide and Its Occurrence Under Reactor Accident Conditions. ORNL-NSIC-82, 1971
8. B. Bartoníček, A. Habersbergerová, I. Janovský, R. Pejša: Radiační stabilita iontoměníčů jaderné kvality II. Zpráva ÚJV 6711-D, CH, 1983
9. D. O. Campbell, A. P. Malinauskas, W. R. Stratton, Nucl. Technology 73, 111 (1981)
10. J. Paquette a spol.: The Chemistry of Iodine and Cesium Under Reactor Accident Conditions. International Conference on Water Chemistry of Nuclear Reactor Systems, Bournemouth, England, 1983
11. J. Kühne, I. Pietrik, J. Blažek, B. Dehnke, Kernenergie 22, 231 (1981)
12. Y. Nishizawa, Y. Kigoshi, S. Oshima, Y. Osawa, T. Maekawa, J. at. Energy Soc. Japan 11, 205 (1969)
13. A. Habersbergerová, R. Pejša, I. Janovský, B. Bartoníček: Prutokové ozařování systémů iontoměníč-chladivo reaktoru VVER. Zpráva ÚJV 5955-D, CH, 1981

## RADIACNĚ ŠIFOVATELNÁ IZOLAČNÍ SMĚS NA BÁZI POLYETYLENŮ

Antonín Vokál, Pavel Černošch, Pavel Kosař, ÚV

Uvedení do souvislosti s 1. stadiem výhy různých přísad - antioxidantů, retardérů hoření, stabilizátorů a pigmentů - na účinnost radiačního šifování a vlastnosti stabilizované vysokotlakého polyetylénu se zaměřením na vývoj izolační směsi pro propozační vodiče.

Pro širokou škálu vysokohodnotových aplikací polyetylénu je jeho použití v kabelářství, kde jako izolace - zejména u drátů a kabelů - žádáno vysokou teplotnou odolností 80 - 90 °C. Při teplotách nad teplotou skelného přechodu polyetylénu zcela ztrácí elastické vlastnosti a při působení mechanického napětí teče.

Pro dosažení požadované teplotné odolnosti polyetylénu k teplotám 105 - 150 °C a tím i možnost rozšíření jeho aplikace v měřiču za dražší izolační materiály lze dosáhnout jeho zesítním, jedním ze způsobů zesítnění, zohledněn rozšíření v kabelářské výrobě má vzestupný trend, je vystavení heterochemické křížování působením ionizujících elektronů. Při zesítnění se vytváří trojrozměrná struktura, která závisí na poměru makromolekul a umožňuje využít polyetylén i při teplotách značně převyšujících jeho teplotu tání. Deformační chování zesítněného polyetylénu nad teplotou tání závisí na koncentraci příčných vazeb, které vzniknou působením ionizujícího záření. Tato koncentrace a tím i stabilita proti nasobení napětí při teplotách nad teplotou tání je možno regulovat dávkou záření, kterým odolnost proti deformaci nad teplotou tání, kterou polyetylén získá po ozáření, musí nepochybně souviset s jeho dostatečnou odolností vůči dlouhodobému působení vyšších teplot, dosažených například použitím vhodných inhibitorů oxidace.

Předmětem tohoto sdělení je vývoj stabilizované radiačně šifovatelné směsi na bázi polyetylénu skelného polyetylénu, určené pro izolaci vodičů.

### Experimentální část

Jako základní materiál byl použit polyetylén typu Bralen KB-2-11.

Vzorky ve formě fólie o tloušťce cca 0,5 mm byly vytlačovány přes vytlačovací nástroj - extruder - vysokého typu, který byl připojen k základní pohonné jednotce *Plasti-Corlor Brabender* typu FV 1.1. Tímto způsobem byly ozářovány na vysokofrekvenčním urychlovači Tesla 2 MeV o výkonu 1,2 kW.

Koncentrace vzniklých elasticky aktivních jednotek síte byla stanovena měřením stupně nasobení při ozáření vzorků v xylenu při 110 °C a vyhodnocením podle Floryho-Rehnerovy rovnice [1].

Indukční perioda oxidace byla stanovena na automatickém stabilimetru PVC Q3 (výrobce Chemoprojekt Satalive) při teplotách 220, 210 a 200 °C.

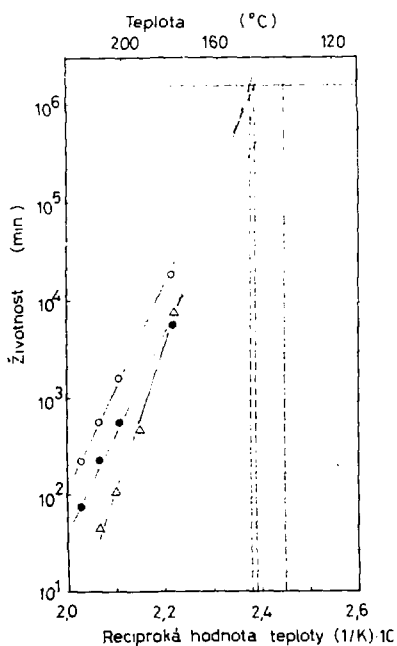
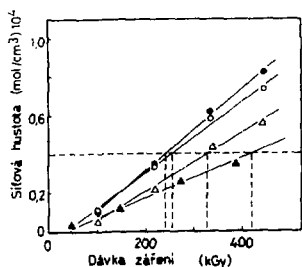
Teplotové vlastnosti vzorku před stárnutím i po stárnutí v cirkulační sušárně při teplotách 200, 190, 180, 170 a 160 °C byly měřeny při laboratorní teplotě na trihačce Fu 1000c (výrobce Hühnerwerke Industriewerk Ramstein).

### Výsledky a diskuse

Na obr. 1 je uvedena závislost koncentrace elasticky aktivních jednotek síte na dávce záření pro směs polyetylénu s antioxidanty, které byly vybrány na základě našich předchozích prací [2,3], tedy se o následující antioxidanty - polymerovaný 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydrochinolin (Flectol II), 2,2-bis[*n*-oktylthio]-6-(2-hydroxy-3,5-diterc, butylanilino)-1,3,5-triazin (Irganox 565) a N,N'-bis[3,5-diterc, butyl-2-hydroxyfenyl)propionyl)hydrazin (Irganox 1024). Koncentrace anti-

oxidantu se pohybovala kolem 1,25 mmol na 100 g polyetylénu. Z obr. 1 plyne, že kromě Irganoxu 1022 všechny sledované inhibitory oxidační snižují účinnosti radiačního síťování.

Obr. 1 Závislost síťové hustoty na dávce záření pro směsi polyetylénu s antioxidanty. (▲) Irganox 565, (●) Irganox 1022, (Δ) Flectol II



Obr. 2 Životnostní čáry pro směsi polyetylénu s antioxidanty. (○) Irganox 565, (●) Irganox 1022, (Δ) Flectol II

### Závěr

Na základě výše uvedených výsledků byla zformulována radiačně síťovatelná izolační směs na bázi tuzemského polyetylénu. Z této směsi byly v závodě Kabely Vrchlabí vyrobeny a ozářeny vodiče, které budou použity pro průzkum zájmu odběratelů. Získané výsledky a jejich rozšíření, na němž se v současné době pracuje, jsou určeny k průmyslovému využití v Kabely Vrchlabí, kde se v příští pětiletce počítá se spuštěním další radiačně technologické linky.

### Literatura

1. P. J. Flory, J. Rehner: J. Chem. Phys. 11, 521, 1943
2. A. Vokál a j.: Zpráva ÚJV 6557-CII, 1982
3. J. Šišsmilchová a j.: Zpráva ÚJV 6871-CII, 1983

Je známo, že termooxidační stabilita ozářeného polyetylénu se snižuje s rostoucí koncentrací terciárních uhlíků v polymeru a tím i rostoucí koncentrací příčných vazeb. Proto pro vzorky určené k odhadu termooxidační odolnosti ozářených směsí polyetylénu s antioxidanty byla zvolena stejná koncentrace elasticky aktivních jednotek sítě, a to  $0,2 \cdot 10^{-2}$  mol/cm<sup>3</sup>. Tato koncentraci odpovídá protažení 100 %, měřené při 150 °C, a zatížení 20 N/cm<sup>2</sup> podle normy IEC 520. Dávky záření potřebné k jejímu dosažení jsou vyznačeny na obr. 1.

Na obr. 2 jsou uvedeny čáry životnosti výše uvedených směsí polyetylénu s antioxidanty. Z obrázku plyne, že přidávkou vhodných antioxidantů je možno z radiačně síťovaného polyetylénu získat materiál, který dosahuje při tepelném stárnutí při 200 °C životnost několika hodin, při 175 °C stovky hodin a při 150 °C tisíce hodin.

Jedním z požadavků na izolace vodičů je barevná stálost – barva izolace musí být rozeznatelná po celou dobu životnosti. Bylo zjištěno, že přidávkou pigmentu typu Sicolen od firmy BASF se nemění barva izolační směsi ani po ozáření, ani po stárnutí při zvýšených teplotách. Přidávkou těchto pigmentů však zvyšuje nároky na dávku záření potřebnou k dosažení požadované termomechanické odolnosti.

Pro některé aplikace vodičů s radiačně síťovanou izolací je požadována i samozhášivost. Samozhášivost síťovaného polyetylénu je možno dosáhnout přidávkou retardéru hoření. Bylo potvrzeno, že přidávkou dekabromdifenyloxydu v kombinaci s kyslíčným antimonitým je možno dosáhnout samozhášivosti síťovaného polyetylénu. I v tomto případě to však zvyšují nároky na potřebnou dávku záření. Snižování této dávky je možno naopak dosáhnout přidávkou tzv. senzibilizátoru. Bylo zjištěno, že jedním z nejúčinnějších senzibilizátorů je triallylkyanurát, jehož přidávkou se potřebná dávka záření snižuje až o 50 %.

## DOZIMETRIE ELEKTRONOVÉHO ZÁŘENÍ

Igor Janovský

K dozimetrickým měřením v elektronových svazcích slouží dozimetry typu tenkých fólií, jakož i chemické systémy. Jejich kalibrace se provádí kalorimetrickou metodou.

Oddělení radiační chemie ÚJV je vybaveno dvěma lineárními vysokofrekvenčními urychlovači elektronu Tesla - 4 MeV (výrobky Výzkumného ústavu pro vakuovou elektrotechniku, k.p. Tesla v Praze) o výkonech 0,1 a 1 kW. Urychlovače pracují v pulsním režimu a dávkový příkon v pulsu dosahuje hodnot až  $10^7 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (u izotopových ozařovacích zdrojů užívaných v oddělení dosahuje dávkový příkon hodnot jen  $10^{-1} - 10^0 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ ). Urychlovač o výkonu 0,1 kW je využíván jednak k pulsní radiolýze, jednak k ozařovacím experimentům, zatímco urychlovač o výkonu 1 kW je určen výhradně k ozařování materiálu. Ozařují se převážně polymerní materiály, elektronické komponenty, textilie, vzorky kalu aj.

Pro účely dozimetrie byla zavedena kalorimetrická kalibrační technika a byly studovány dozimetrické vlastnosti několika dozimetrů pro vysoké dávky záření ( $\sim 10^1 \text{ kGy}$ ), a to jak typu tenkých fólií, tak kapalných chemických systémů.

Ke kalibraci dozimetrických fólií ve svazku urychlovače o nižším výkonu byl zhotoven jednoduchý grafitový diferenciální kalorimetr, vhodný k měření dávek  $\sim 1 - 7 \text{ kGy} / 1/$ .

Ve svazku urychlovače o vyšším výkonu jsou užívány vodní kalorimetry, umožňující měření dávek  $\sim 5 - 70 \text{ kGy} / 2/$ . Absorbátor tvoří polystyrénová Petriho miska naplněná vodou, do níž je zaveden termistor. Dozimetrické fólie se při kalibraci ozařují přímo na povrchu absorbátoru kalorimetru a faktor pro převod průměrné dávky měřeně kalorimetrem na dávku povrchovou se určuje experimentálně. Kapalně chemické dozimetry se ozařují za podmínek imitujících kalorimetr.

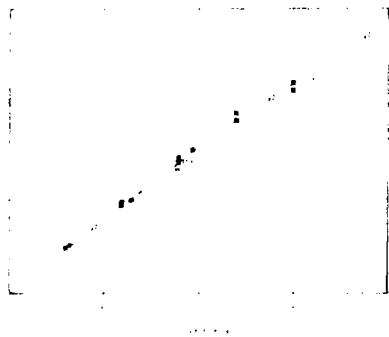
Dozimetrické fólie se vyhodnocují spektrofotometricky (při homogenním ozáření) nebo densitometricky (při nehomogenním ozáření). K densitometrickému vyhodnocování slouží modifikovaný "Schnellphotometer G II" (Carl Zeiss, Jena) s vysokou rozlišovací schopností a záznamem signálu a modifikovaný digitální densitometr "Meodenzi TRD 4" (Meopta, n.p., Brno).

K ověření spolehlivosti metodiky kalorimetrických kalibrací byly užity komerčně dostupné radiochromní fólie FWT-60-20 (Far West Technology, Inc., USA), které byly současně kalibrovány v elektronovém svazku a ve zdroji  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$  /3/. Srovnávací měření byla provedena v Risø National Laboratory v Dánsku /4/. Shoda výsledků jednotlivých kalibrací ukázaných na obr. 1 je v souladu s nezávislostí odezvy tohoto dozimetru na dávkovém příkonu.

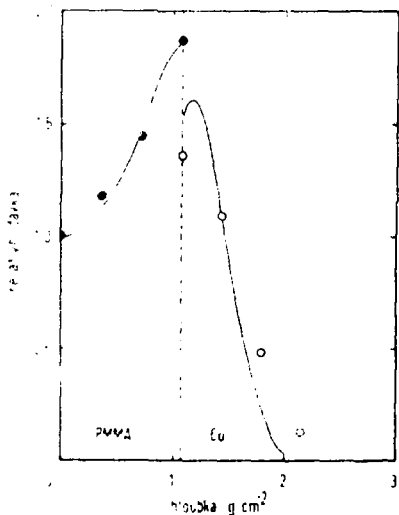
Zevrubně byly studovány dozimetrické vlastnosti dalších dozimetrických fólií - triacetátu celulózy (TAC, výrobce firmy Numelec, Francie) a PVC (Kunststoffwerke GmbH, Staufen, NSR) /3/. U TAC se projevuje vliv dávkového příkonu, resp. i frakcionace dávky na odezvu a probíhají i její poradiační změny; vliv teploty při ozařování není významný /5/. U PVC se po ozáření indukované optické změny stabilizují vyhřátím fólie, ovšem i tak dochází k významnému fadingu, jehož rozsah závisí na dávce. U obou typů fólií je dodržován jak při kalibraci, tak při běžném užívání standardní postup.

Fólie TAC jsou užívány nejčastěji k rutinní kontrole dávek, zejména při ozařování polymerních materiálů, ale byly užity i k proměření homogenity podélného a příčného rozmítání svazku urychlovače elektronů ELV-1 na experimentální lince v závodě Kablo Vrchlabí. Fólie





Obr. 1 Kalibrace radionukleárních fólií  
 (O)  $e^- - 2 \text{ MeV}$  (ČJV),  
 (●)  $\gamma - {}^{60}\text{Co}$  (ČJV), (□)  $e^- - 10 \text{ MeV}$  (RiSv),  
 (■)  $\gamma - {}^{60}\text{Co}$  (RiSv)



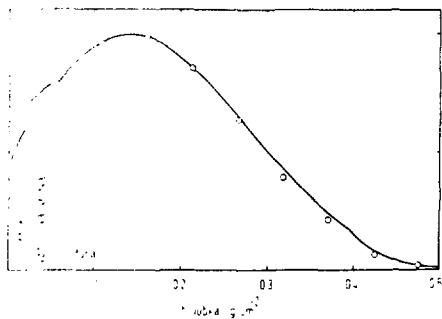
Obr. 2 Hloubková distribuce dávky ve dvouvrstevném materiálu (polymethylmetakrylát-měď), stanovená metodou "stack" pomocí fólie TAC; experimentální hodnoty jsou srovnány s křivkou vypočtenou pro energii 3,8 MeV; normalizováno k povrchové dávce

PVC slouží především ke stanovení profilu elektronového svazku, a to jak rozmiřtaného, tak nerozmiřtaného a ke kontrole homogeneity ozářovacího pole urychlovače Tesla - 2 MeV [6]. Fólie PVC i fólie radiochromní byly užity též k simulaci izolace elektrických vodičů při řešení problému homogenního ozáření při radiční vulkanizaci [7]. Všechny uvedené typy fólií slouží ke stanovení hloubkové distribuce dávky v materiálech - jak homogenních, tak heterogenních a výsledky jsou kontrolovány s výpočty dle algoritmu pro energii depenovanou monoenergetickými elektrony [8,9]. Užívá se tzv. metody "stack", kdy vrstvy materiálu jsou proloženy dozimetrickými fóliemi, které se po ozáření vyhodnotí spektrofotometricky, anebo metody "wedge", kdy absorbující materiál má tvar klínu a hloubková dávková křivka se deteguje pomocí jediné dozimetrické fólie, která se vyhodnotí densitometricky. Metodika byla vyzkoušena i u elektronového svazku urychlovače ELT-1,5 Ústavu technologie vláken Akademie věd NDR v Drážďanech. Příklady jsou ukázány na obr. 2 a 3.

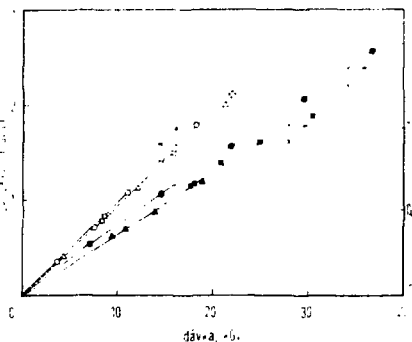
Z kapalných systémů, které jsou běžně užívány k dozimetrii záření  $\gamma$ , nikoliv však záření elektronového, byl vyzkoušen dozimetr etanol-chlórbenzénový (2% chlórbenzenu, 4% vody a 0,02% acetonu v etanolu) a dozimetr dvojechromanový ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  v  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HClO}_4$ ). Srovnání kalibrací v elektronovém svazku a ve záření  $\gamma - {}^{60}\text{Co}$  ukázané na obr. 2 naznačuje bezvýznamný vliv dávkového příkonu u prvního systému a jen relativně malý vliv u druhého [3,10].

Takovéto chemické dozimetry naprosto uplatnění při stanovení průměrné dávky především při ozářování kapalných vzorků (např. v ampulích), kdy vzhledem k relativně nízké energii elektronu je dávka značně nehomogenní a převod z údaje kalorimetru či dozimetrické fólie je problematický.

Další chemický dozimetr - "super" Frickeho - umožnil přímé stanovení celkového obsahu energie elektronu v jednotlivých pulzech produkovaných urychlovačem a při současném měření středního proudu urychlených elektronů i výpočet střední energie elektronu [6]. Vzhledem k nižšímu dávkovému rozsahu se ukázal jako vhodný i ke stanovení dávek při radiční hygienizaci kapalných kalů.



Obr. 3 Hloubková distribuce dávky v dura-  
lu při ozařování elektrony o energii 1 MeV  
(urychlovač ELT-1,5), stanovená metodou  
"wedge" pomocí radiochromní fólie; experi-  
mentální hodnoty jsou srovnány s vypočtenou  
křivkou; normalizováno k hodnotě maxima



Obr. 4 Tvorba  $\text{Cl}^-$  v etanol-chlórbenzénovém  
dozimetru: (O, plná příčka)  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$ ,  $7 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  
( $\Delta$ ,  $\square$ , čárkovaná příčka)  $e^-$  - 4 MeV, proud  
ve svazku 100 a 200  $\mu\text{A}$ . Redukce dvojechromanu:  
( $\bullet$ )  $\gamma$ - $^{60}\text{Co}$ ,  $7 \text{ kGy} \cdot \text{h}^{-1}$ , ( $\blacktriangle$ ,  $\blacksquare$ )  $e^-$  - 4 MeV,  
proud ve svazku 100 a 200  $\mu\text{A}$

#### Literatura

1. I. Janovský, R. Štětka, *Jaderná energie* **26**, 444 (1980)
2. I. Janovský: Jednoduchý vodní kalorimetr k měření absorbovaných dávek při ozařování lineárním urychlovačem elektronu Tesla - 4 MeV. VI. celostátní symposium dozimetrie záření, Mariánské Lázně, listopad 1983
3. I. Janovský: The Dosimetry Methods Applied on Irradiation with Tesla - 4 MeV Linear Electron Accelerator. International Symposium on High-Dose Dosimetry, Vídeň, říjen 1982
4. I. Janovský, A. Müller: nepublikované výsledky, *Risø*, 1983.
5. I. Janovský, *Radiochem. Radioanal. Letters* **47**, 251 (1981)
6. I. Janovský, *Jaderná energie* **28**, 249 (1982)
7. A. Vekál, M. Kalousek, P. Kouřím, I. Řmot, I. Santar, I. Janovský: Radiacionnaja vulkanizacija provodov i kabelej v ČSSR. 3, vsesojuznoje sovesščanije po primeneniju uskori-telej zarjazenijev častie v narodnom chozjajstve, Leningrad, červen 1979
8. T. Tabata, R. Ito, *Nucl. Sci. Eng.* **53**, 226 (1974)
9. T. Tabata, R. Ito: EDMULT - a Code for Evaluating Electron Depth-Dose Distributions in Multilayer Slab Absorbers. Radiation Center of Osaka Prefecture Technical Report 1, říjen 1981
10. I. Janovský: *Radiochem. Radioanal. Letters* **57**, 197 (1983)

## TECHNOLOGIE VÝROBY $^{125}\text{I}$ -JODIDU SODNÉHO

Leo Kronrád, Pavel Hradílek, Karel Koptička, ÚJV

( $^{125}\text{I}$ )-jodid sodný je v postupně vzrůstajícím množství využíván ke značení organických látek pro experimentální účely a radioimunoanalýzu. V práci je popsána nová originální technologie jeho přípravy v ÚJV, která dovoluje provádět jeho výrobu i v našich podmínkách.

### 1. Úvod

$^{125}\text{I}$  jodid sodný je ve stále větším rozsahu využíván zejména pro značení organických sloučenin používaných pro experimentální studie na zvířatech a pro radioimunoanalýzu. Vzhledem k postupnému stálému nárůstu spotřeby bylo nezbytné uvažovat o zavedení jeho výroby i přes značné problémy, které rutinní zajištění výroby v našich podmínkách přináší.

Jód- $^{125}\text{I}$  vzniká rozpadem  $^{125}\text{Xe}$  připraveného ozařováním  $^{124}\text{Xe}$  neutrony v jaderném reaktoru podle schématu uvedeného na obr. 1. Dosud popsané a všemi výrobci používané metody [1-3] jsou založeny na ozařování plynného xenonu. Protože obsah  $^{124}\text{Xe}$  v přirozené izotopové směsi je značně malý (0,096%), je v takovém případě nezbytné ozařovat xenon v tlakové schránce při tlaku až 3 MPa po dobu několika týdnů až měsíců. Vzhledem k tomu, že schránka musí být opatřena pojistným ventilem, dochází k její silné aktivaci a pro její přepravu je nezbytný až několikátunový přepravník. Zvýšení množství ozařovaného xenonu je dále možné pouze zvětšením počtu ozařovacích schránek. Navíc jejich dlouhodobé až několikaměsíční ozařování není v ÚJV možné, neboť reaktor VVR-S jako výzkumné zařízení je nutně využíván i pro fyzikální a materiálové experimenty.

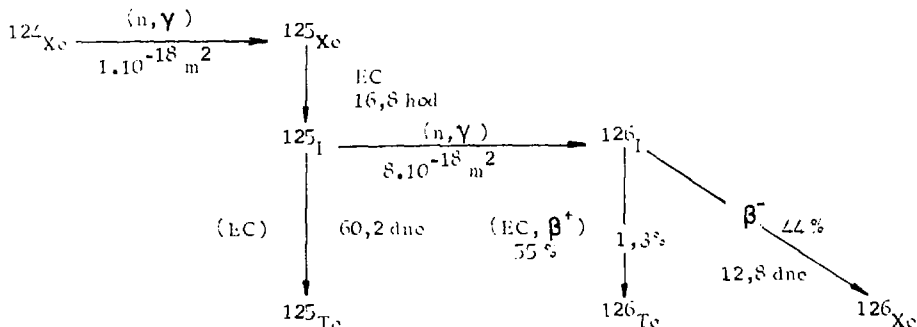
Vzhledem k těmto problémům bylo nutno zvolit jednu z dosud málo propracovaných možností přípravy jódu- $^{125}\text{I}$  a pokusit se ji dovést až do stádia rutinního provozu. V pracích některých autorů [4,5] byla popsána možnost získávat  $^{125}\text{I}$  ozařováním pevného xenondifluoridu a bylo uváděno, že nedochází k radiolytickému rozkladu této látky během ozařování. V uvedených pracích však nebyly dále uváděny postupy jeho separace z ozařovaného tečového materiálu s výjimkou možnosti rozkladu  $\text{XeF}_2$  ve vodě a následné destilace  $^{125}\text{I}_2$  ze silně kyselého roztoku. Protože při hydrolyze  $\text{XeF}_2$  vzniká velké množství kyseliny fluorovodíkové, která jednak koroduje aparatury, jednak rovněž při destilaci přechází do produktu, nebylo možné tohoto postupu technologicky využít. Bylo proto nezbytné vypracovat zcela novou původní technologii separace.

### 2. Ozařování xenondifluoridu jako tečové látky

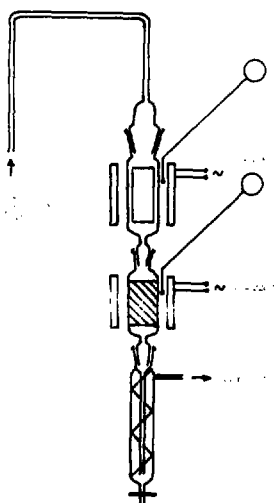
Při vývoji nové technologie výroby  $^{125}\text{I}$  jodidu sodného jsme nejprve ověřili možnost ozařování  $\text{XeF}_2$  neutrony v jaderném reaktoru. Ukázalo se, že je skutečně možné xenondifluorid ozařovat po dobu minimálně 3 týdnů bez podstatného rozkladu. Protože bod tání  $\text{XeF}_2$  je  $140^\circ\text{C}$  a k sublimaci  $\text{XeF}_2$  dochází dokonce již za laboratorní teploty, je nutné jej ozařovat v hliníkových pouzdrech o síle stěny 0,8 mm zavařených elektrickým obloukem wolframovou elektrodou v argonové atmosféře. Tato pouzdra jsou vkládána do vrtaných ozařovacích schránek umožňujících přístup chladicí vody až k pouzdru. Pouzdro z velmi čistého hliníku má v době dalšího zpracování jen nízkou radioaktivitu a lze jej transportovat v malém olověném přepravníku. Další výhodou tohoto postupu je, že je možné v poměrně malém pouzdru o průměru 0,9 cm a délce 8 cm ozařovat až 40 g  $\text{XeF}_2$  a pro získání 30 - 40 GBq  $^{125}\text{I}$  stačí ozařovat pouze 80 hodin při neutronovém toku  $5 \cdot 10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ .

### 3. Separace $^{125}\text{I}$ z ozářeného terče

Rozpad  $^{125}\text{Xe}$  na  $^{125}\text{I}$  probíhá s poločasem 16,8 hod (viz obr. 1), a proto je nutné po skončení ozařování ponechat ozářené pouzdro alespoň 4 dny "chladnout". Během této doby dojde k přeměně nejméně 98 %  $^{125}\text{Xe}$  na  $^{125}\text{I}$  a navíc k podstatnému poklesu radioaktivity krátkodobých radionuklidů vzniklých ozařováním v hliníkovém pouzdru. Současně poněkud klesá obsah  $^{126}\text{I}$  jako hlavní radionuklidické nečistoty v preparátu. Poté je možno pouzdro převézt v olověném přepravníku o váze do 80 kg k dalšímu zpracování.



Obr. 1 Schéma jaderných reakcí probíhajících při ozařování  $^{125}\text{Xe}$



Obr. 2 Schéma aparatury pro výrobu  $^{125}\text{I}$

Separace  $^{125}\text{I}$  z ozářeného terčového  $\text{XeF}_2$  probíhá v aparatuře uvedené na obr. 2. Vyhřívání části aparatury je vzhledem k vysokým používaným teplotám zhotovena z křemene, zbylá část je skleněná. Ozařovací pouzdro obsahující  $\text{XeF}_2$  je po přenesení z přepravníku do stíněné polohorké komory ochlazeno kapalným dusíkem, rychle proděravěno ve speciálním jednoúčelovém zařízení a ihned vloženo do horní části aparatury. Postupným pomalým zvyšováním teploty v horní pídce až na teplotu 923 K je z pouzdra odsublimován  $\text{XeF}_2$  a radioaktivní  $^{125}\text{I}_2$ . Proudem suchého dusíku z Dewarovy láhve je tato směs unášena do další trubice naplněné granulovaným stříbrným práškem zahřátým na teplotu 393 K a ze zadní strany. Zatímco  $\text{XeF}_2$  reaguje s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na netoxický a nestálý  $\text{AlF}_3$ ,  $^{125}\text{I}_2$  se na kyslíčnku hliníka současně s dalším zvyšováním teploty spodní pídce až na 1073 K je uvolňován a unášěn do absorberu umístěného ve spodní části aparatury. Pohlcením v 1–5 ml  $10^{-2}$  M roztoku hydroxidu sodného dochází k jeho přeměně na  $^{125}\text{I}$  jodid sodný.

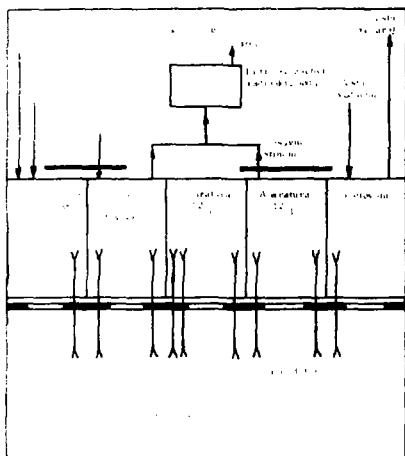
### 4. Parametry získaného produktu a jeho kontrola

Vyvinutá metoda přípravy [6] dovoluje výrobu  $^{125}\text{I}$  jodidu sodného o parametrech uvedených v Tab. 1.

Tab. 1 Parametry  $^{125}\text{I}$  jodidu sodného

Objemová aktivita	Radiometrická čistota	Radionuklidická čistota	pH
min. 3,7 GBq/ml	min. 95 % ve formě $\text{I}^-$	min. 99 % jako $^{125}\text{I}$	7–10

Objemová aktivita preparátu je měřena ionizační kamerou PICKLER srovnávaním s etalonem dodávaným ÚVVR. Radiochemická čistota je zjišťována elektrolyzou na papíře Whatman 3 v 0,1 fosfátovém pufru o pH 7,5 při napětí 300 V a době odběru 1800 s. Radionuklidická čistota je zverována jednonábojovým  $\gamma$ -spektrometrem provedením ALR. pH roztoku je měřeno skleněnou elektrodou na pH metru Radelkis.

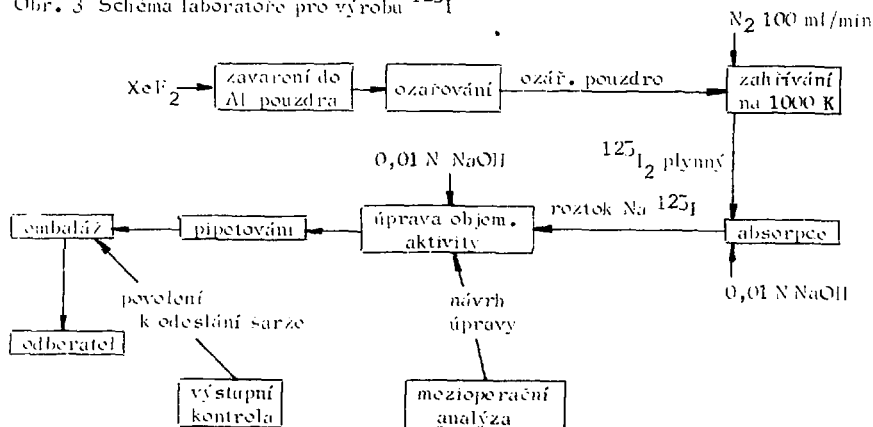


Obr. 3 Schéma laboratoru pro výrobu  $^{125}\text{I}$

### 5. Laborator pro výrobu $^{125}\text{I}$ jodidu sodného

Pro rutinní výrobu bylo nutno s ohledem na velká zpracovávaná množství aktivity rekonstruovat a jednoúčelově zařídit samostatnou laborator vybavenou polohorkým stíněným boxem. Schéma laboratoru je uvedeno na obr. 3. Uspořádání laboratoru je řešeno tak, aby jak vstup, tak výstup radioaktivity byl výhradně z tzv. "nečisté" chodby a z operátorovny se prováděla pouze obsluha aparatury během celé výroby. Stíněný box je na výstupu vzduchotechniky dále opatřen speciálním filtrem [7] zachycujícím těžký radioaktivní jód v případě jeho nepřetvářeného úniku nebo poškození aparatury.

Postupný průběh všech operací je zachycen na obr. 4, kde je znázorněno blokové schéma výroby.



Obr. 4 Blokové schéma výroby  $\text{Na } ^{125}\text{I}$

### 6. Závěr

Byla vypracována a v poloprovozním měřítku odzkoušena nová metoda výroby  $^{125}\text{I}$  jodidu sodného množstvím jeho přípravy z neutrony ozářeného  $\text{XeF}_2$ . Pro zavedení rutinní výroby byla rekonstruována a uvedena do provozu laborator vybavená stíněným boxem a potřebnými jednoúčelovými zařízeními.

### Literatura

1. H. T. Russell, USAE Report ORNL-TM-762, Oak Ridge National Laboratory, July 19, 1963
2. P. V. Harper, V. D. Siemons, K. A. Lathrop, H. Endlich, J. Nucl. Med. 4, 1963, s. 277

3. W. E. Erlebach, Sborník "Symposium Concerned with Biomedical Research and Clinical Applications of Iodine-125", Chicago, Feb. 1, 1964
4. I. Kiss, P. Groz, A. Reverz, T. Sipos, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1969, s. 1225
5. V. M. Zaitsev, I. S. Kirin, V. Tichonov, Radiochimija 10, 1968, s. 391
6. L. Kronrád, P. Hradilck, K. Kopečka, Pat. přihláška PV 8926-83
7. T. Zelinka, J. Ungr, L. Kronrád, Nukleon 1/1981, s. 17

## INJEKCE CHLORIDU THALNÉHO- $^{201}\text{Tl}$ PRO KARDIOLOGICKÉ APLIKACE

Petr Kepecký, Karel Zdražil, Petr Švihla, ÚJV

V Ústavu jaderného výzkumu v Řeži je připravována výroba kardiologicko-koronárního radiodiagnostika chloridu thalného- $^{201}\text{Tl}$ . Výroba radionuklidu  $^{201}\text{Tl}$  bude realizována ozarováním thaliového terče na cyklotronu U-120 MV Řež. K tomuto účelu byla změřena produkční rychlost  $^{201}\text{Tl}$  v oblasti energie protonu 27-31 MeV a byly optimalizovány produkční podmínky s ohledem na parazitní produkci radionuklidových kontaminantů  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$ . Byla vypracována metoda chemické separace  $^{201}\text{Tl}$  z ozářeného terče, která umožní výrobu injekce chloridu thalného- $^{201}\text{Tl}$  v potřebné kvalitě.

Svými chemickými vlastnostmi je jednoduše thalium analogem draslíku, protože je ve intracelulární aplikaci vychytáváno myokardiálními buňkami stejným mechanismem jako draselné ionty při aktivním transportu draslíku. Biologická distribuce thalia- $^{201}$  závisí na regionální perfuzi v době aplikace, a tak scintigramy porizované pomocí  $^{201}\text{Tl}$  ať v klidu nebo po zátěži ukazují v rané fázi na překryvení myokardiálního svalů. Normální myokard je zobrazen pozitivně, zatímco defekty (oblasti se sníženou aktivitou) ukazují na infarctované oblasti nebo ischemie. Defekty, které přetrvávají i v klidu, jsou považovány za infarkty myokardu. Na rozdíl od EKG umožní vyšetření pomocí  $^{201}\text{Tl}$  lokalizaci infarktu myokardu a odhad jeho velikosti. Dlouhodobým sledováním bylo zjištěno, že výsledky vyšetření pomocí  $^{201}\text{Tl}$  dobře korelují se skutečným obrazem a velikostí postižené myokardiální tkáně a v řadě případů se ukazuje, že pozitivní scintigramy lze získat i v době, kdy nejsou ještě patrné změny na EKG a dokonce ani zjištěné biochemické změny. Důležitým praktickým aspektem aplikace je relativně nízká radiační zátěž (0,3-0,4 rad), která umožňuje vyšetření thaliem- $^{201}$  opakovat a tím sledovat stav hojení (revaskularisaci), eventuálně chirurgickou léčbu (bypass operace). Pro diagnostickou nukleární medicínu je v současné době injekce chloridu thalného- $^{201}\text{Tl}$  moderním a vysoce efektivním radiodiagnostikem koronárních onemocnění. S ohledem na tuto skutečnost je v Ústavu jaderného výzkumu v rámci výzkumného úkolu stálého plánu RV řešena problematika jeho výroby.

### Výroba radionuklidu $^{201}\text{Tl}$

Radioaktivní komponentou injekce chloridu thalného je radionuklid  $^{201}\text{Tl}$  z cyklotronové produkce. V beznosičové formě jej lze vyrábět buď přímými reakcemi  $\text{Hg}(p, xn)^{201}\text{Tl}$  a  $\text{Hg}(d, xn)^{201}\text{Tl}$ , nebo nepřímo prostřednictvím radioaktivního prekurzoru  $^{201}\text{Pb}$  reakcemi  $\text{Tl}(p, xn)^{201}\text{Pb} \rightarrow ^{201}\text{Tl}$ . Přímé reakce byly testovány v letech 1974-76, kdy byly změřeny excitační funkce reakcí  $(p, xn)$  a  $(d, xn)$  při použití terčů Hg, HgO a HgCl<sub>2</sub>. Chemickým zpracováním ozářených terčů bylo získáno chemicky čisté beznosičové thalium, které však vedle  $^{201}\text{Tl}$  obsahovalo vysoké procento radionuklidových kontaminantů  $^{198\text{m}}\text{Tl}$  (1,9 hod),  $^{198}\text{Tl}$  (5,3 hod),  $^{199}\text{Tl}$  (7,4 hod),  $^{200}\text{Tl}$  (26,1 hod),  $^{202}\text{Tl}$  (12,2 dne) a  $^{204}\text{Tl}$  (3,8 roku). Rozpad většiny z těchto radionuklidů je spojen s emisí středně nebo vysoce energetického záření gama, které znehodnocuje scintigrafický záznam Angerovy kamery a neúměrně zvyšuje radiační zátěž pacienta. Přímé reakce proto nebyly pro výrobu  $^{201}\text{Tl}$  k lékařským účelům nikdy použity a v letech 1976-78 byla naopak věnována mimořádná pozornost nepřímému způsobu výroby pomocí prekurzoru  $^{201}\text{Pb}$ . Byly změřeny excitační funkce reakcí  $(p, xn)$  na přirozeném thaliu a byly stanoveny podmínky, za kterých lze vyrábět beznosičové thalium s dobrým výtěžkem tak, že produkt  $^{201}\text{Tl}$  je kontaminován pouze radionuklidy  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$ . V letech 1979-80 byla radou komerčních výrobců, jako RC Amersham, CIS, NEN, Medi Physics a Byk-Mallinckrodt, zahájena produkce injekce chloridu thalného- $^{201}\text{Tl}$ , přitom kvalita injekcí různé proveniencce se dosti

lisila a degrad. stále lisí v parametru radionuklidické čistoty (obs.  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Tl}$  v množství 200-202Tl). Drog. až více než 10 letěti zkušenosti z klinické aplikace  $^{201}\text{Tl}$  ukazují, že vysoká dávka ostřeji hodnotu má pouze taková injekce, která obsahuje množství  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Tl}$  je nižší než u kalibrace k expozici nepřevyšší aktivita referenční kalibrace (konstantnímu  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  cca 1% aktivitu  $^{201}\text{Tl}$ ). Při zavádění vysokých dávek  $^{201}\text{Tl}$  demerit. výzkum. je musí snášen uvést tuto skutečnost do souladu s požadavky na předuknutí rychlosti. Výroba  $^{201}\text{Tl}$  na záchovném cyklotronu U-120 (U-120, 30 MeV) je možná při proudění 38 MeV je možná pouze reakcí  $^{203}\text{Tl}(p,3n)^{201}\text{Pb} \rightarrow ^{201}\text{Tl}$ . Současné produkci  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  reakcemi  $^{203}\text{Tl}(p,2n)^{200}\text{Pb} \rightarrow ^{200}\text{Tl}$  a  $^{203}\text{Tl}(p,2n)^{202}\text{Pb} \rightarrow ^{202}\text{Tl}$  ( $Q = -9,1 \text{ MeV}$ ) a  $^{205}\text{Tl}(p,3n)^{202}\text{Tl}$  ( $Q = -4,5 \text{ MeV}$ ). S rostoucí incidentní energií protonů v oblasti 18-27 MeV klesá produkční rychlost  $^{201}\text{Tl}$  a zvyšuje se produkční rychlosti  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a zanedbatelně se zvyšuje produkční rychlost  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  v jeho terci protonů s energií cca 27 MeV tedy z b<sup>+</sup> disku radionuklidické čistoty  $^{201}\text{Tl}$  v klinické přípravě  $^{201}\text{Tl}$ . V oblasti 28-38 MeV je získání rychlosti  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  možná malou mez. produkci rychlosti  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$ . Ozarování thaliové složky mělo být v oblasti 27 MeV tedy zvyšuje produkční rychlost  $^{201}\text{Tl}$ , ale zároveň vede k znečištění radionuklidické čistoty preparátu a v extrémní míře může vést až ke znehodnocení výrobku  $^{201}\text{Tl}$ .  $^{201}\text{Tl}$  je také produkční podmínky optim. z hlediska změřením produkční rychlosti  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  a stanovením radionuklidické čistoty produktu  $^{201}\text{Tl}$  po zrušení účinku  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  ozarování proton s energií 28-31 MeV. Ukazuje se, že dva proudy s energií 28 MeV a 31 MeV dávky na vysokou produktivitu čistoty a vysokou kvalitu injekce, jsou vzhledem k vysoké účinnosti  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  v oblasti 28-31 MeV. V tabulce 1 jsou shrnuty předpoklady, které vycházejí z uvedených údajů a dělení cel. radionuklidu thalio typické pro výrobu  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  s  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  s energií 30 MeV.

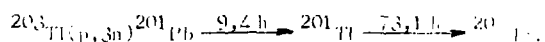
Tabulka 1. Předpokládané rychlosti  $^{200}\text{Pb}$ ,  $^{200}\text{Tl}$ ,  $^{202}\text{Pb}$ ,  $^{202}\text{Tl}$  a radionuklidické čistoty  $^{201}\text{Tl}$  v závislosti na proudění a produktu Tl

Proudění (μA)	Doba ozarování (h)	Rychlosti (mCi/h)			
		$^{200}\text{Pb}$	$^{201}\text{Pb}$	$^{202m}\text{Pb}$	$^{202}\text{Pb}$
100	32	0,021 0,36	7,36 100	1,12 21,3	0,0017 0,20
100	28	0,0070 1,38	0,707 100	0,0017 0,20	0,0017 0,20
100	28	0,0026 1,07	0,236 100	0,0012 0,33	0,0012 0,33

V tabulce 1 jsou dále uvedeny produkční rychlosti radionuklidů  $^{200}\text{Pb}$ ,  $^{201}\text{Pb}$ ,  $^{202m}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  v závislosti záchovné kvality preparátu  $^{201}\text{Tl}$  (rozpadají se na stabilní  $^{208}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Tl}$ , které by chemicky odděleny), ale podstatně zvyšují dávkový příkon pracoviště, což je způsobeno tím, že radionuklid  $^{203}\text{Pb}$  a  $^{202m}\text{Pb}$  vznikají reakcemi  $^{203}\text{Tl}(p,2n)^{203}\text{Pb}$ ,  $^{203}\text{Tl}(p,2n)^{202m}\text{Pb}$  byla tloušťka thaliového terče (cca 900 mg, cm<sup>2</sup>, tj.  $E_p \dots 30 \rightarrow 22 \text{ MeV}$ ) vzhledem k tomu, že během, aby při zachování vysoké produkční rychlosti  $^{201}\text{Tl}$  byla porazena produkce  $^{203}\text{Pb}$  a  $^{202m}\text{Pb}$  snížena na minimum. Produkční rychlosti  $^{200}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  v době 32 hod po konce ozarování  $^{201}\text{Tl}$  v době dosažení maximální aktivity  $^{201}\text{Tl}$  rozpadem prekurzoru  $^{201}\text{Pb}$ , a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Tl}$  v době 28 hod po konce ozarování, tj. v předpokládané době kalibrace, jsou vzhledem k většímu dosaženým po jednorázovém ozarování proudem 1 μA. Radionuklidové složení preparátu  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  v reálných podmínkách výroby  $^{201}\text{Tl}$  a  $^{202}\text{Tl}$  a  $^{200}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  (vzhledem k ozarování) je procentuální obsah  $^{200}\text{Tl}$  poněkud vyšší a procentuální obsah  $^{202}\text{Tl}$  poněkud nižší.

#### Výroba injekce chloridu thaliového- $^{201}\text{Tl}$

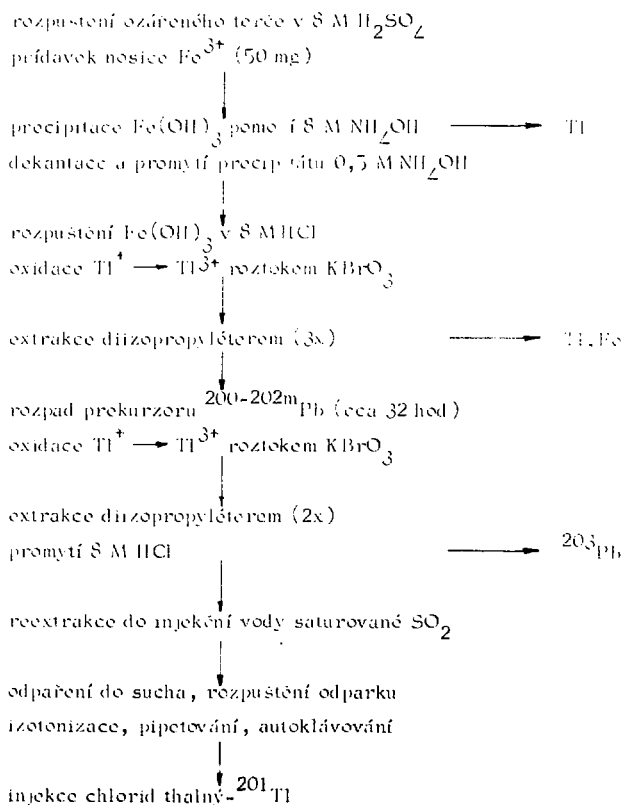
Proces výroby čistopu radionuklidu  $^{201}\text{Tl}$  je založen na schématu



kdy thalium-201 vzniká teprve rozpadem prekurzoru  $^{201}\text{Pb}$ , musí výroba  $^{201}\text{Tl}$  zahrnovat dva ř. ze chemických operací. První ř.ííí je separace bez znečištění výrobku  $^{201}\text{Tl}$



pro malé množství thallia a ditiou káží, která může proběhnout teprve po cca 32 hodinách chemického prvního, je separace radioaktivního thallia od radioaktivního olova a konverze thalliové frakce na měkký roztok. V literatuře je popsána řada metod vzájemně chemické separace thallia od olova (srlžení  $PbSO_4$  po přidání nosiče Pb, spolusrlžení s  $SrSO_4$ ,  $BaSO_4$ ,  $Fe(OH)_3$ , extrakce diethylthiokarbamylanu, extrakce iontových asociátů, ionexová chromatografie apod.), které lze při výrobě chloridu thallného- $^{201}Tl$  uplatnit. Žádná z těchto metod ani žádná z jejich kombinací nevede v praxi k výrobě thallia-201 bez nosiče, preparát vždy obsahuje určité chemické množství thallia. Vzhledem k jisté toxicitě rozpustných thallných solí byla sledována akutní a chronická toxicita thallia (akutní  $LD_{50}$  při intravenózní aplikaci člověku činí 12 mg Tl/kg váhy) a dnes se za naprosto bezpečnou považována aplikace injekce chloridu thallného- $^{201}Tl$ , ve které je obsah thallia menší než 10  $\mu g/ml$  (aplikuje se 1 – ml). Terče používané při výrobě  $^{201}Tl$  obvykle obsahují 0,5 – 2 g kovového thallia, a proto musí být chemické zpracování provedeno takovým způsobem, aby celkové množství thallia v produktu nepřevýšilo cca 0,001 % terčového množství. Jednoduchá chemická separace zde nevede k cíli, a proto jsou výrobní postupy obvykle kombinací několika následných separací. Nejčastěji používaným způsobem je spolusrlžení olovených prekurzoru s vhodným nosičem, kdy po promytí a rozpuštění precipitátu je frakce beznosičového olova zbavena neizotopického nosiče a zbytku terčového množství thallia extrakcí nebo chromatografií na iontoměniči. Takto získaný meziprodukt je po uplynutí vhodného časového intervalu (22 – 20 hodin) dále zpracováván obvykle na základě rozdílných extrakčních koeficientů  $Pb^{2+}$ ,  $Tl^+$  a  $Tl^{3+}$  nebo různé afinity k sorbentům. Výrobu injekce chloridu thallného v ÚIV připravujeme podle níže uvedeného schématu:



Kromě účinnosti chemického zpracování ozářeného terče je dalším základním faktorem zvyšujícím efektivitu výroby a kvalitu produktu chloridu thallného- $^{201}Tl$  délka časového intervalu, který uplyne mezi koncem cyklotronového ozařování a koncem první fáze chemických

speciálně. Při tvorbě těchto intervalů volte v důstředku kritického počasu rozpadu  $^{201}\text{Pb}$  (9,2 h) ke snížení aktivy  $^{201}\text{Tl}$  a v dostředku voličů rozdíly v poločasech rozpadu  $^{200}\text{Pb}$ ,  $^{201}\text{Pb}$  a  $^{202}\text{Pb}$  k současnému zvýšení procentuálního obsahu  $^{200}\text{Tl}$  (při určitém snížení obsahu  $^{202}\text{Tl}$ ), t. j. ke zlepšení kvality mléka. V podmínkách výroby v ÚIV je nutné počítat s dobou transportu oděrečeb ročně nejméně 30 minut a s časovou náročností první fáze chemických operací cca 150 minut. Pro vytvoření představy o reálných výrobních podmínkách je proto nutné představit v tabulce 1 násobit faktorem 0,80 a pro vytvoření představy o radio-nuklidovém složení mléka je nutné násobit procentuální obsah  $^{200}\text{Tl}$  faktorem 1,13 a procentuální obsah  $^{202}\text{Tl}$  faktorem 0,70.

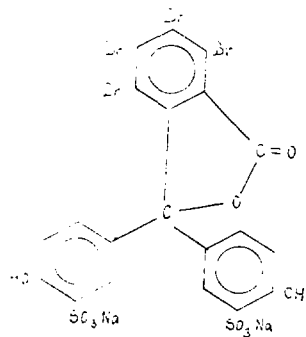
LABORNÍ DIAGNOSTIKA NA BÁZI BROMOSULFOFTALEINU  
ZNAČENÍHO RADIOAKTIVNÍM JÓDEM

Karel Koprunka, Pavel Hradilek, Leo Kocourek, J. B.

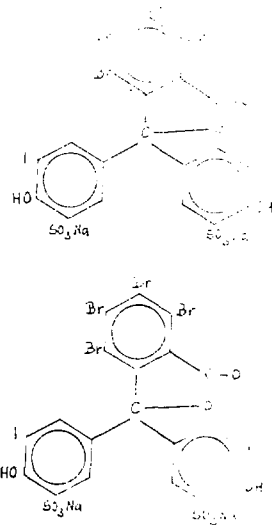
V článku je podána informace o metodách značení analitické složky bromosulfoftaleinu- $^{131}\text{I}$ , který je připravován do vysoké čistoty pro účely nukleární medicíny. Je uveden přehled doposud používaných analytických metod, který je podroben kritickému rozboru. Bromosulfoftalein- $^{131}\text{I}$  může obsahovat jak značený monojód, tak dijódderivát, byla ověřena možnost jejich vzájemného analytického dělení a vypracována metoda selektivního značení obou derivátů.

1. Úvod

Neradioaktivní bromosulfoftalein (obr. 1) je již přes 50 let využíván v klinické praxi pro diagnostiku onemocnění jater, ve formě značené radioaktivním jódem- $^{131}\text{I}$  (jak možná je význačné zejména pro zjištění diagnózy pomocí nukleární medicínských metod). Způsobu značení bromosulfoftaleinu radioaktivním jódem byla v odborné literatuře popsána celá řada (1-9), většinou však děm, z něhož vzniká smíšeného produktu. Stručný přehled popsaných metod je uveden v Tab. 1. Bromosulfoftalein se za různých podmínek joduje na mono- a dijódderivát s atomem jódu v poloze 5, respektive 5,5 (viz obr. 2).



Obr. 1 Strukturální vzorec bromosulfoftaleinu



Obr. 2 Strukturální vzorce monojodobromosulfoftaleinu a dijodobromosulfoftaleinu

Tab. 1 Publikované metody značení bromosulfoftaleinu

Autor Lit. odkaz	Radiojodová činidla	Poznámka
Lubis /11/	$^{131}\text{I}$	
Sauroz /12/	$^{131}\text{I}$	
Suwank /13/	$^{131}\text{I}$	nerozlišuje mono- a diiodderivát
Potocki /14/	$^{131}\text{I}$	
Kato /15/	$^{131}\text{I}$	velkou koncentrací BSA a KI upravené poměr mono- a diiodderivátů
Mami /16/	Chloramin T, $\text{H}_2\text{O}_2$ elektrolytické reakce s $\text{Na}^{131}\text{I}$	nerozlišuje mono- a diiodderivát
Suwank /17/	$\text{K}^{81}\text{I} + \text{KIO}_3$	
Hradilek /18/	$^{131}\text{I}^-$ při 100 °C	výměnné reakce s chromatem, rozdíl čistým diiodderivátem, produkt neobsahuje monoiodderivát
Horká /19/	$^{131}\text{I}_2$ katalyzováno za laboratorní teploty	neobsahuje monoiodderivát

Tomuto faktu se zpočátku nevěnovala pozornost, neboť neexistovala vhodná analytická metoda pro delení obou derivátů, kromě toho bylo předpokládáno, že biologické chování bromosulfoftaleinu, monoiodbromosulfoftaleinu a diiodbromosulfoftaleinu je stejné /2,17/. Později provedené distribuční studie na zvířatech však ukázaly závažné rozdíly v biologickém chování /11-14/, a proto vyvstala požadavek připravit tento preparát s definovaným složením výsledného produktu. S cílem připravit preparát jedinému a definovanému složení, obsahující jen jedno chemické individuum ve značené formě, bylo nutno nově zkoumat metody přípravy čistého značeného mono-, resp. diiodbromosulfoftaleinu, neboť dosud popsané metody nejsou schopny tento požadavek v plném rozsahu zajistit. Teoreticky se jako optimální jevíla provedení izotopově výměnné reakce mezi neradioaktivním mono- nebo diiodbromosulfoftaleinem a radioaktivním roztokem jodu sodného  $^{131}\text{I}$ . Pokud výměnné reakce probíhají, poskytnou většinou preparáty ve velmi čistém stavu, bez produktu vedlejších nebo bočních reakcí. Izotopově výměnné reakce mezi diiodbromosulfoftaleinem a  $^{131}\text{I}$  jodidem sodným vedoucí ke vzniku čistého diiodbromosulfoftaleinu  $^{131}\text{I}_2$  byla popsána ve dvou es. patentech, které byly na našem pracovišti vypracovány v letech 1978-1979 /8,9/.

Předmětem současného sdělení je jednak srovnání analytických metod pro kontrolu radiochemické čistoty, kterými lze jednoznačně oddělit a stanovit oba radioaktivní deriváty, jednak popis metody značení i monoiodderivátů pomocí izotopové výměnné reakce. Tento derivát je vzhledem k svému biologickému chování a tomu, že tvoří převážnou podíl v zahrávkových preparátech /17/, nejvhodnější pro funkční test jater, prováděný nejčastěji na pracovištích medicíny.

## 2. Analytické metody

Při analytickém stanovení radiochemické čistoty preparátu je nutno zajistit rozdělení tří základních složek:  $^{131}\text{I}$  jodu sodného,  $^{131}\text{I}$  monoiodbromosulfoftaleinu a  $^{131}\text{I}$  diiodbromosulfoftaleinu. Kromě těchto složek se v produktu mohou ještě vyskytnout produkty rozkladu preparátu, případně nečistoty obsažené ve výchozí substanci. Také tyto nečistoty mohou obsahovat ve své molekule atom jodu a při výměně mohou být označeny radioaktivním jodem.

Přehled nejdůležitějších dosud popsaných analytických metod stanovení radiochemické čistoty je uveden v Tab. 2. Z tabulky plyne, že ve většině citovaných prací se neuvádí delení monoiod- a diiod-derivátů. Ani případy, kdy je toto delení uvazováno, nejsou zdaleka ideální, protože skvrny na chromatogramech bývají značně protáhlé a vzájemně se překrývají. Z dosud navrhovaných soustav se nejlépe osvědčila soustava n-butanol- voda (50 : 30, V : V) k delení všech derivátů chromatografií na tenké vrstve na deskách (y Merck s. 5773, navrhovaná i pro Compendium medicamentorum. Z dalších asi 30 zkoušených soustav, a to jak nově navržených, tak uváděných v Tab. 2, se nejvíce osvědčila soustava sestávající z fosfátového pufru pH 6,0 dle Sørensen, která má oproti výše uvedené soustavě výhodu v tom, že je možno použít nosič es. provenience (Lucifol). Její určitá nevýhoda však spočívá v tom, že je nutno provést dříve paralelní stanovení anorganického nezreagovaného  $^{131}\text{I}$  jodidu nebo v jiné soustavě, protože pily jodidu a bromosulfoftaleinu se mohou v některých případech překrývat.

Tab. 1. Výsledky reakce 1-bromosulfófolanu se značenými deriváty 1,4-benzo-2-thiofenonu

Průtok (ml/min)	$R_f$ BSM	$R_f$ MIBSP	$R_f$ DIHSP	$R_f$ BS <sup>131</sup>
30	0,8	0,62 - 0,69	nerozlišuje	0,58
60	0,8	0,58	nerozlišuje	0,45
90	0,81	0,92 - 1,0	nerozlišuje	-
120	0,77	0,79 - 0,87	nerozlišuje	0,89
150	0,8	0,7 - 0,6	nerozlišuje	-
180	0,71	0,28	nerozlišuje	-
210	odběh	odběh	nerozlišuje	-
240	120 min	70 min	-	-
270	0,67	0,23 - 0,31	0,22 - 0,27	-
300	odběh	odběh	-	-
330	300 min	180 min	120 min	-

Průtoky jsou uvedeny v ml/min, čas v min. Odhadováno z poměru výšky pásů. <sup>131</sup>I je označeno v MIBSP. Průtoky 150, 180 a 270 min odpovídají výměně v jednotčím množství reaktantů.

#### 2.2.3.2. Vztahy mezi 1-bromosulfófolanem

1-Bromosulfófolan je značený monojodogenem 1-bromosulfófolanem výhodnější pro dynamickou kinetiku, protože jeho reakce s 1,4-benzo-2-thiofenonem je podstatně rychlejší než v případě 1,4-dibromosulfófolanu. Tato skutečnost je ovšem výhodnější pro vizuální metody. I když 1-bromosulfófolan je vzhledově odlišnější preparát s mnohdy kratší dobou trvanlivosti, zejména u vyšších dávek je možné pozorovat jeho částečnou dehalogenaci na 1,4-benzo-2-thiofenol. 1,4-dibromosulfófolan značený <sup>123</sup>I, neboť dávka 0,100 g činí 500 kBq, se rozkládá na 1,4-benzo-2-thiofenol a <sup>123</sup>I<sub>2</sub>. Metody pro získání čistého monojodogenem značeného 1,4-bromosulfófolanu byly dosud v odborné literatuře publikovány. Při studiu možnosti značení 1,4-bromosulfófolanu vypracovaly celou řadu metod, nejvíce známější z nich jsou uvedeny v tab. 1. Reakce s <sup>123</sup>I<sub>2</sub> provedené v *tert*-butanolu v kyselém prostředí dva metody izotopové výměny prováděly vzhledem ke špatné vzájemné reakci <sup>123</sup>I<sub>2</sub> a 1,4-bromosulfófolanem. Z těchto metod se osvědčily metody, které byly provedeny v přítomnosti elementárního jodu (1) a metody, ve kterých dochází k radikálové výměně stejného stupně a jako přírůstek vzniká djjodderivát (2). Vzhledem ke špatné vzájemné reakci monoaktivního 1-bromosulfófolanu pomocí elementárního jodu (1) byl zvolen způsob značení 1,4-bromosulfófolanu pomocí nezařizovaného anorganického <sup>131</sup>I

Tab. 2. Značení 1,4-bromosulfófolanu

Reakční podmínky	Postup	Poznámka
1,4-bromosulfófolan + <sup>131</sup> I <sub>2</sub>	znacení pomocí <sup>131</sup> I <sub>2</sub> a NaI	jedlice nečistot, výchozí substance, značený MIBSP není chemicky totožný s hlavní obsahovou látkou preparátu
1,4-bromosulfófolan + <sup>131</sup> I <sub>2</sub>	znacení pomocí <sup>131</sup> I <sub>2</sub> a NaI	vzniká převážně djjodderivát
1,4-bromosulfófolan + <sup>131</sup> I <sub>2</sub>	— " —	nízký výtěžek (max. 30 %)
1,4-bromosulfófolan + <sup>131</sup> I <sub>2</sub>	katalytické působení iontu těžkých kovů (Cu <sup>+</sup> ) na izotopovou výměnu s NaI	vysoké výtěžky, vysoká radiochemická čistota

Seh zkon se ukázala reakce, při níž se na nejedování bromosulfotalein působí  $^{131}\text{I}$  jodidem sodným za přítomnosti peroxidu vodíku za tepla. U výchozí suroviny fy. Pluka probíhá izolace čistě stejně již bez přidavku peroxidu, a výchozí látka převážně fy. ligu je přidavkem peroxidu vodíku zcela nezt. ný. Nedostatkem této metody je vznik jiných značených jedovatých produktů v poměrně značném množství (do 10%). Jedná se pravděpodobně o malá množství nečistot ve výchozí suštanici, která se prodnostně značí. Další nevýhodou zejména z farmakologického hlediska je skutečnost, že značený monojedobromosulfotalein není ve výsledném produktu shodný s látkou tvořící chemický obsah preparátu, neboť nejedovaný bromosulfotalein zůstává v preparátu v mnohemšobném přebytku. Tento nedostatek je v současné době společný všem desud komerčně vyráběným preparátům.

Námi nově navržená metoda tento nedostatek odstraňuje. Výchozí suštanec pro značení je chromatograficky čistý monojedobromosulfotalein, na který se působí  $^{131}\text{I}$  jodidem sodným za katalýzy ionty těžkých kovů ( $\text{Cu}^+$ ), a značení probíhá izotopovou výměnnou reakcí.

Postup používaný při značení je následující:

5 mg neradioaktivního monojedobromosulfotaleinu a 1 mg jonne třešného  $\text{CuCl}$  se rozpustí v 0,2 ml acetátového pufru o pH 4,0 a reakční směs se zahřívá po dobu 5 min při 100°C. Poté se přidá 0,2 ml (0,15 - 1,5 CBq)  $^{131}\text{I}$  jodidu sodného a roztok se zahřívá po dobu 1 hodiny na 100°C pod zpětným chladičem. Po ochlazení se roztok protře kolonkou se směsí  $\text{AgCl}$ -písek (1 : 3) nebo filtruje přes papírový filtr nasycený  $\text{AgCl}$  pro odstranění nezt. reagovaného  $^{131}\text{I}$  jodidu sodného. Preparát se upraví doředěním na požadovanou objemovou aktivitu, provede se případná úprava pH, plnění a sterilizace.

Výtěžek výsledného produktu je poměrně vysoký, produkt neobsahuje přímes výše jedovatých značených derivátů i jiných radiochemických nečistot a je chemicky jednotný. Jedním problémem zatím zůstává snížení obsahu těžkých kovů pod hodnotu stanovenou příslušnými předpisy v případě použití in vivo. Podrobným studiem vlivu katalýzy na průběh výměnné reakce je pravděpodobně možné snížit množství katalyzátoru na nezbytné minimum.

#### 4. Závěr

Uvedené výsledky jsou prvním příspěvkem k vývoji metody přípravy a kontroly  $^{131}\text{I}$  monojedobromosulfotaleinu, který má být v nukleární medicíně používán jako jaterní diagnostikum. Preparáty získané podle navržené a dále zpracované metody budou podrobeny praktickému a klinickému zkoušení a na základě získaných výsledků bude upraven definitivní technologický postup výroby.

#### Literatura

1. M. Tubis a spol., J. Nucl. Med., 2 (1961), s. 282
2. A. F. de Suarez a j., Radiachim. Acta 12, 1969, s. 172
3. R. Suwanik, M. Tubis, Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 10, 1968, s. 833
4. J. Potocki a j., Nukleonika 21, 1976, s. 1074
5. S. Kato a j., Chem. Pharm. Bull. 20, 1972, s. 581
6. R. S. Mani, T. P. Prabhu, Isotopenpraxis 2, 1969, s. 277
7. R. Suwanik a j., Nucl. Med. 9, 1970, s. 268
8. P. Hradilek, L. Kronrád, I. Horká: Čs. autorské osvědčení č. 201/211
9. I. Horká, P. Hradilek, L. Kronrád: Čs. autorské osvědčení č. 207/921
10. J. Cífková, B. Angelis: Zpráva 51-01-17 úkolu st. plánu P09-159-208, ÚV Řez, 1977
11. S. Erlinger a j., Biomed. 25, 255, 1976
12. M. Jovanović a j., Isotopenpraxis 12, 1976, s. 167
13. I. Cífková, J. Cífká, Sborník II. Symposia RVHP o radiofarmakách, Kazimír Dolní, 1977
14. B. Štránek a j., Farm. obzory 50, 1981, s. 55
15. J. Květina a j.: Závěrečná zpráva č. 51-05-13-2/2 úkolu st. plánu P09-159-208, Hradec Králové, 1978
16. A. Pasternak, A. Pszona, Pol. Przeg. Rad. Med. Nucl. 22, 1981, s. 177
17. J. Gens, soukromé sdělení, 1982
18. J. A. Schmidt a j., Isotopenpraxis 16, 1980, s. 170

## RADIONUKLIDOVÉ GENERÁTORY PRO POUŽITÍ V LÉKAŘSTVÍ

František Budský, Blažena Kopecká, Jiří Prokop, Ivan Šístek, ÚJV

V referátu je proveden výběr generátorových radionuklidů s perspektivním využitím v čs. nukleární medicíně.

### 1. Úvod

Rozvoj používání radionuklidů v moderním lékařství si pro 7. pětiletku vyžádal řešení nových náročných úkolů. Oddělení radionuklidů, které se touto problematikou zabývá, přijalo nový úkol RVT "Výzkum, vývoj a výroba radioaktivních preparátů pro humánní medicínu". Úkol byl rozdělen na tři tematické dílčí úkoly /1/:

DÚ 1 - Výzkum, vývoj a výroba cyklotronových radionuklidů a jimi značených sloučenin

DÚ 2 - Výzkum, vývoj a výroba generátorových radionuklidů a jimi značených sloučenin

DÚ 3 - Výzkum, vývoj a výroba sloučenin značených radionuklidy jódu

Tento referát se bude zabývat možnostmi ve výzkumu a vývoji, případně možnostmi zavedení výroby generátorových radionuklidů, nebude se zabývat otázkou sloučenin značených generátorovými radionuklidy.

Možnosti a perspektivy je však nutné usměrnit s ohledem na výzkumné a výrobní kapacity v ÚJV, přístrojové vybavení čs. nukleární medicíny apod.

### 2. Obecné principy generátorů krátkodobých radionuklidů pro lékařské aplikace

Generátory radionuklidů využívají takových genetických párů radionuklidů, ve kterých má mateřský radionuklid delší poločas než dceřiný. Existuje-li dostatečně jednoduchý a spolehlivý separační princip s vysokým výtěžkem, pak taková dvojice může sloužit jako zdroj dceřiného radionuklidu. Např. Mudrová a kol. /2/ ve své přehledné práci popisují celkem 65 radioaktivních genetických párů vhodných pro přípravu generátorů krátkodobých radionuklidů s možností aplikace v nukleární medicíně.

Není pochopitelně možné zabývat se v rámci dříve uvedeného úkolu tak širokým souborem. Proto při výběru vhodných genetických párů je nutné respektovat celou řadu hledisek, a to především:

#### A. Absolutní hodnoty poločasů přeměny a jejich vzájemný vztah

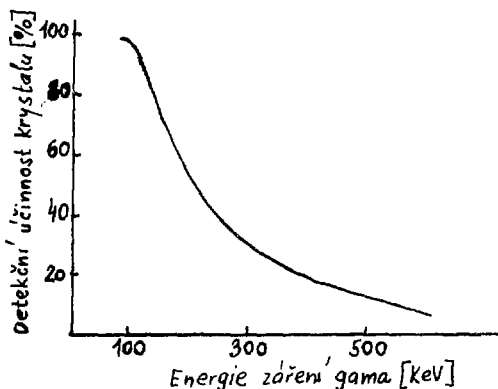
Poločas přeměny je kromě energie záření jeden z faktorů, které určují radiační zátěž vyšetřovaných osob. Naději na široké použití mají dceřiné radionuklidy s poločasem menším jak 10 dnů. U mateřských radionuklidů je samozřejmě možné připustit poločas přeměny podstatně delší.

#### B. Energetické spektrum gama-záření dceřiného radionuklidu

Energie gama-záření rozhoduje opět o radiační zátěži vyšetřovaných osob. Dolní hranice oboru energií záření gama vhodného pro vyšetření in vivo je dána absorpcí záření gama ve tkáni. Nelze používat radionuklidy s energií gama-záření menší než 30 keV.

Horní hranice přípustného oboru energií je určena nejen požadavkem minimální radiační zátěže vyšetřovaných, ale závisí také na použitém detekčním zařízení, a nelze ji proto jednoznačně určit. Je však možné hodnotit radionuklid navrhovaný pro lékařské aplikace z hlediska

detekce pomocí scintilační kamery. Výběr uléhčuje fakt, že čs. nukleární medicína používá výlučně Angerovy kamery.



Detektor Angerovy kamery je vybaven scintilačním krystalem NaI(Tl) o tloušťce 1,3 cm. Fotopíková účinnost krystalu kamery klesá velmi rychle s rostoucí energií záření gama - viz obr. 1, převzatý z [3]. Při energiích vyšších než 150 keV se již významně uplatňuje pokles účinnosti krystalu. Za horní hranici je pak možno v našem případě stanovit energii 200 keV, kdy má scintilační kamera ještě "rozumnou" účinnost 20 %.

Obr. 1 Závislost účinnosti Angerovy kamery na energii gama-záření

### C. Korpuskulární záření dceřiného radionuklidu

Korpuskulární záření dceřiného radionuklidu není výhodné pro humánní aplikace, neboť výrazně zvyšuje radiační zátěž vyšetřovaných osob a přitom nepřispívá k detekci radionuklidu. Proto je výhodné používat především radionuklidy, které podléhají izomerní přeměně a jsou tedy čistými gama-zářiči.

### D. Způsob přípravy mateřského radionuklidu

Pro přípravu radionuklidů lze využít ozařování na reaktoru VVR-S v ÚJV nebo na cyklotronu U 120 Mv ÚJF. Tok tepelných neutronů - až na výjimky - je dostatečný pro většinu možných aplikací. Rovněž na cyklotronu U 120 M je pro většinu aplikací dostatečná energie ozařovacích částic i jejich proudová intenzita, pokud je možné použít vnitřní terče.

Obecně je však nutné říci, že příprava radionuklidu v cyklotronu je podstatně nákladnější než v reaktoru a možnosti ozařování na cyklotronu jsou omezeny délkou ozařovací doby, kterou ÚJF vzhledem ke svým úkolům může uvolnit pro přípravu radionuklidu. To se týká především pravidelné výroby, kdy nároky na ozařovací čas jsou vysoké a termínově přesně určeny s ohledem na nukleární medicínu.

Při ozařování na cyklotronu je také podstatně náročnější příprava terčů, která vyžaduje značné konstrukční a dílenské kapacity na rozdíl od terčů užívaných v reaktoru.

- Nevýhody přípravy radionuklidu na cyklotronu jsou však vyváženy tím, že:
- spektrum radionuklidů vhodných pro aplikace v lékařství, které je možno připravit na cyklotronu, je podstatně širší než u radionuklidu připravovaných na reaktoru,
  - připravené radionuklidy jsou v beznosicovém stavu a mají tedy vysokou specifickou aktivitu, což je jedna z hlavních podmínek pro aplikace v lékařství.

### E. Chemické vlastnosti mateřského a dceřiného radionuklidu

Rozhodují o nevhodnějším separačním procesu pro danou dvojici prvků a tedy i o technickém uspořádání generátorového systému.

### F. Způsoby aplikace v nukleární medicíně

Je nutné vždy posoudit, ve kterých diagnostických metodách nachází daný radionuklid uplatnění a jak kvalitní diagnostickou informaci poskytuje, a porovnat tuto aplikaci s dosud užívanými metodami. Také je nutno zvážit naléhavost zavedení metody z hlediska užívání pro širokou veřejnost.



### 3. Perspektivní generátory a jejich základní vlastnosti

Uvádíme-li základní hlediska uvedená v odstavci 2, zúží se soubor perspektivních generátorů na pouhých 7 dvojic. Přitom generátor  $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$  a generátor  $^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$  byl v ÚJV vyvinut v r. 1979, resp. 1981.

Tabulka 1 Základní fyzikální charakteristiky vybraných genetických dvojic radionuklidů

Genetický pár	Mateřský radionuklid		Dceřiný radionuklid	
	Typ přeměny	Poločas přeměny	Poločas přeměny	Energie gama-kvant
$^{81}\text{Rb}-^{81\text{m}}\text{Kr}$	E.C.	4,57 h	13 s	190 keV
$^{87}\text{Y}-^{87\text{m}}\text{Sr}$	E.C.	80 h	2,83 h	388 keV
$^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$	beta	66,7 h	6,0 h	140 keV
$^{111}\text{In}-^{111\text{m}}\text{Cd}$	E.C.	2,81 d		150 keV
$^{111}\text{Ag}-^{111\text{m}}\text{Cd}$	beta	7,5 d	49 min	247 keV
$^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$	E.C.	115 d	99,8 min	393 keV
$^{115}\text{Cd}-^{115\text{m}}\text{In}$	beta	53,5 h	4,5 h	335 keV
$^{195}\text{Hg}-^{195\text{m}}\text{Au}$	E.C.	9,5 h	31 s	261 keV

Tabulka 2 Principy vybraných generátorů

Genetický pár	Možné produkční reakce	Separační princip	Vybraný lit., odkaz
$^{81}\text{Rb}-^{81\text{m}}\text{Kr}$	$^{79}\text{Br}(\text{alfa}, 2n)^{81}\text{Rb}$ $^{81}\text{Br}(\text{alfa}, 4n)^{81}\text{Rb}$ $^{82}\text{Kr}(p, 2n)^{81}\text{Rb}$	chromatografie sorpce na katexech eluce vzduchem	5
$^{87}\text{Y}-^{87\text{m}}\text{Sr}$	$^{86}\text{Sr}(d, n)^{87}\text{Y}$ $^{87}\text{Sr}(p, n)^{87}\text{Y}$ $^{85}\text{Rb}(\text{alfa}, 2n)^{87}\text{Y}$	chromatografie sorpce na katexech eluce min. kys.	6
$^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$	$^{98}\text{Mo}(n, \text{gama})^{99}\text{Mo}$ izolace ze Š.P.	chromatografie extrakce destilace	7,8
$^{111}\text{In}-^{111\text{m}}\text{Cd}$ $^{111}\text{Ag}-^{111\text{m}}\text{Cd}$	$^{109}\text{Ag}(\text{alfa}, 2n)^{111}\text{In}$ $^{110}\text{Cd}(d, n)^{111}\text{In}$ $^{110}\text{Pd}(d, n)^{111}\text{Ag}$	praktický gen. není popsán	-
$^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$	$^{112}\text{Sn}(n, \text{gama})^{113}\text{Sn}$	chromatografie sorpce na anorg. mén. eluce min. kys.	9
$^{115}\text{Cd}-^{115\text{m}}\text{In}$	$^{114}\text{Cd}(n, \text{gama})^{115}\text{Cd}$	chromatografie sorpce komplex. aniontu eluce min. kys.	10
$^{195}\text{Hg}-^{195\text{m}}\text{Au}$	$^{197}\text{Au}(p, 3n)^{195}\text{Hg}$	chromatografie ionexy s komplex. skupinami, eluce roztokem glukózy	11

#### 4. Diskuse, závěr

V ÚJV byly v minulé pětileté v rámci úkolu P-09-159-208 vyvinuty dva generátory krátkodobých radionuklidů pro lékařské aplikace – generátor technecia  $^{99m}\text{Tc}$  a india  $^{113m}\text{In}$  a oba byly zavedeny do pravidelné výroby.

Generátor  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  je založen na extrakčním principu. Extrakce se provádí metylethylen-tenem z roztoku molybdenanu draselného v 5N  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Generátor je provozován v ÚJV a na 20 pracovištích nukleární medicíny. Generátor v ÚJV byl zaveden do provozu koncem roku 1979 a v průběhu 4 let bylo v generátoru zpracováno celkem 100 Tlb  $^{99}\text{Mo}$ .

Generátor  $^{113}\text{Sn}$ - $^{113m}\text{In}$  je vyráběn od r. 1981. Je založen na chromato grafickém principu, jako sorbent se užívá kysličník křemičitý, připravovaný v ÚJV metodou sol-gel, která má za slouží 0,05 M HCl. V průběhu let 1981-84 bylo pro tento generátor zpracováno celkem 900 Tlb  $^{113}\text{Sn}$ .

Z ostatních generátorů jsou v současné době studovány možnosti přístrojení generátorů kryptonu -  $^{81m}\text{Kr}$  /5/ a zlata -  $^{195m}\text{Au}$ ./44/

#### Literatura

1. F. Budský a kol.: Projekt výzkumného úkolu RVT P-09-159-213 na léta 1982-1985, ÚJV Řež, kveten 1983
2. B. Mudrová, P. Kopecký: "Radioisotopy", 15, 1972, s. 913
3. V. Hušák a kol.: Hodnocení dozimetrických aspektů vybraných radionuklidů, Záv. zpráva RVT P-09-159-208, Olomouc, srpen 1979
4. C. M. Lederer, J. M. Hollander, I. Perlman: "Table of Isotopes", New York, 1972
5. F. Budský, V. Hušák, J. Prokop, "Jaderná energie", 30, 1982, s. 370
6. R. A. Claessens, R. L. Bosch, A. G. Janssen, "Nucl. Genevskol. Bull." 3, 1981, p. 10
7. R. E. Boyd, Int. J. Appl. Radiat. Isot." 33, 1982, p. 801
8. J. Prokop, J. Cířka: "Extrakční generátor technecia- $^{99m}\text{Tc}$  pro kliniky", Zpráva ÚJV 6734-CII, Řež, prosinec 1983
9. B. Kopecká a kol.: Vývoj sorpčního generátoru  $^{113m}\text{In}$ , Závěreční zpráva ÚJV 6734-CII, RVT P-09-159-208, Řež, říjen 1977
10. G. J. Ehrhardt, W. Volkert, W. F. Goeckeler, D. N. Kapsch, "J. Nucl. Med." 24, 1983, p. 32
11. C. Brihaye, M. Guithame, N. Loret, M. Cogneau, "J. Nucl. Med." 23, 1982, p. 1112

## ZPŮSOBY VYUŽITÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE V ÚJV

František Sus, Elena Klosová, Jaromír Moravec, ÚJV

V práci je podán přehled o hmotnostně spektrometrických metodikách vypracovaných a zavedených v ÚJV. Jedná se zejména o postupy používané pro analýzy jaderných paliv, určování stáří geologických vzorků U-Pb, Rb-Sr a Sm-Nd metodami a stanovení koncentrace prvků metodou izotopového zředování.

Určení izotopového složení prvků je požadováno při řešení řady úkolů výzkumného i provozního charakteru. Jedná se zejména o práce související s kontrolou procesu obohacování izotopů, přípravou značených sloučenin, hodnocením provozu jaderných zařízení, stanovením vyhoření jaderných paliv, kontrolou přepracování paliva, určování stáří geologických vzorků apod.

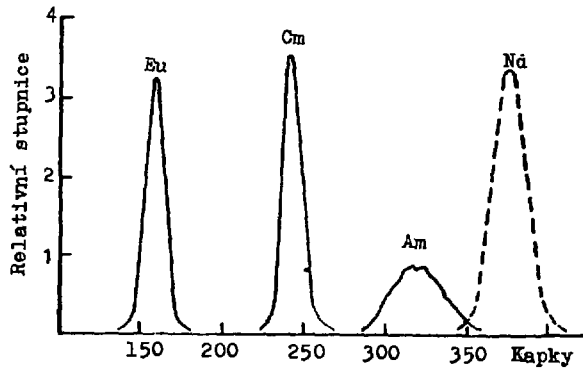
Pro měření izotopového složení prvků se většinou používají hmotnostní spektrometry vybavené s přihlédnutím k vlastnostem měřeného prvku vhodným iontovým zdrojem. Vedle hmotnostní spektrometrie se pro měření izotopového složení radioaktivních prvků používají gama-spektrometrie /1/, alfa-spektrometrie /2/ a v případě stabilních prvků i některé další fyzikální metody /3/. Většina těchto metod poskytuje, v porovnání s hmotnostní spektrometrií, výsledky zatížené větší chybou. Jejich předností je především možnost provedení analýzy bez narušení vzorku.

Laboratoř hmotnostní spektrometrie se zaměřením na izotopovou analýzu těžších prvků byla v ÚJV vybudována v r. 1972 a postupně se rozvíjela jak po přístrojové, tak po metodické stránce. V současné době je laboratoř vybavena spektrometrem TH-5 fy Varian MAT, který byl doplněn aparaturou umožňující automatizaci prohřevu vláken, aparaturou pro rozmitání spektra změnou urychlovacího napětí a obvody pro přenos dat do paměti počítače. Práce řešené v posledních letech v laboratoři se soustředily do tří základních oblastí:

- a) analýzy jaderných materiálů,
- b) analýzy geologických vzorků za účelem stanovení stáří,
- c) mezinárodní spolupráce.

### Analýzy jaderných materiálů

V této oblasti byly vypracovány postupy pro měření izotopového složení uranu, plutonia, americia a neodymu a stanovení koncentrace těchto prvků metodou izotopového zředování (MIZ) v neozářených a ozářených jaderných palivech na bázi kovového uranu, UC, UO<sub>2</sub>, (U,Pu)O<sub>2</sub>. Pro izolaci uvedených prvků z jednoho alikvotu vzorku byl vypracován postup založený na dělení na iontoměničích /4/. Roztok vzorku (9M HCl + 0,4M HNO<sub>3</sub>) se sorbuje na koloně naplněné anexem Dowex 1x8. Štěpné produkty se vymyjí uvedenou směsí kyselin, plutonium se eluuje z kolony 9M HCl + 0,1M HI, uran se eluuje 0,1M HCl. Z eluátu obsahujícího štěpné produkty se izoluje frakce obsahující prvky vzácných zemin (VZ) a transplutoniové prvky (TPu) dělením na koloně naplněné anexem Dowex 1x8 v prostředí kyseliny octové a dusičné. Prvky VZ a TPu se elují z kolony 1M HNO<sub>3</sub>. Pro izolaci jednotlivých prvků VZ a TPu bylo navrženo chromatografické dělení na koloně naplněné katexem Dowex 50 Wx8 s použitím 0,2M roztoku alfa-hydroxitizomáselné kyseliny (pH = 4,62) jako elučňišho činidla. Pro kontinuální sledování eluce radioaktivních prvků z kolony se používají průtokové detektory záření alfa a gama ve spojení s registrační aparaturou. Schéma vymývání Eu, Am, Cm je znázorněno na obr. 1.

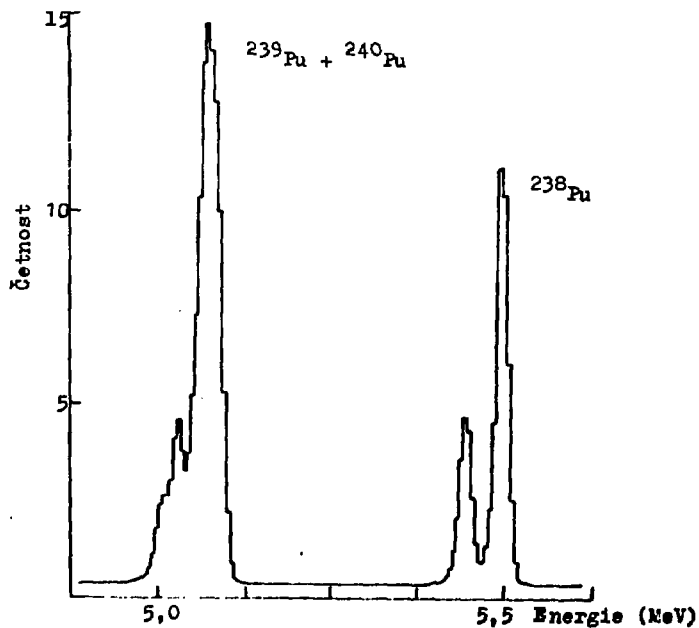


Obr. 1 Schéma vymývání Eu, Cm, Am (Nd) 0,2M roztokem AlHIBA z kolony naplněné katexem Dowex 50 Wx8

Navržený postup umožňuje dosáhnout dekontaminačního faktoru  $U : Pu$  cca  $10^8$ ; kontaminace Am frakce Cm a obráceně je menší než 0,1 %; kontaminace Nd frakce Sm, resp. Ce je menší než 0,01 %.

Postupy navržené pro měření izotopového složení dovolují stanovovat zastoupení izotopů uranu a plutonia /4,5/, americia /4,6/ a neodymu /4,5/ při zastoupení daného izotopu větším než cca 0,2 % s chybami v rozmezí 0,01–0,15 %; 0,05–0,3 %; 0,05–0,3 % a 0,05–0,15 % rel.

Jako doplněk k hmotnostní spektrometrii byla pro stanovení zastoupení  $^{238}Pu$  v plutoniu vypracována alfa-spektrometrická metoda. Zdroje záření se připravují jednak napařováním ve vakuu, jednak odpařováním na keramické podložce. Druhý, velmi jednoduchý postup, umožňuje získat zdroj záření s rozlišením (FWHM) na úrovni až 16 keV (obr. 2). Pro vyhodnocení alfa-spekter byl vypracován postup založený na principu geometrické posloupnosti a sestaven odpovídající výpočetní program.



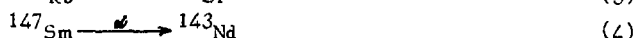
Obr. 2 Spektrum záření alfa emitovaného izotopy plutonia

Pro stanovení koncentrace prvků ve vzorcích paliva byly vypracovány postupy založené na MZ s použitím značkových izotopů  $^{233}\text{U}$ ,  $^{242}\text{Pu}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{150}\text{Nd}$  /L-6/. Vypracované postupy umožňují stanovit miligramové množství uranu, mikrogramové až nanogramové množství plutonia, americia a neodymu s chybami  $< 0,12\%$ ,  $< 0,25\%$ ,  $< 0,6\%$  a  $< 0,2\%$  rel.

Vypracované postupy byly použity pro analýzy vzorků v rámci čs. zárukového systému, zárukového systému MAAE a pro hodnocení vyhoření jaderných paliv /7-9/.

#### Analýzy geologických vzorků

Vývoj metodik pro analýzy geologických vzorků se řešil v rámci spolupráce s čs. geologickými ústavy a závody uranového průmyslu. V rámci této spolupráce byly vypracovány postupy pro stanovení stáří, které jsou založeny na radioaktivních přeměnách schematicky znázorněných rovnicemi



Pro případ Sm-Nd metody je možno časovou závislost změny koncentrace izotopů vyjádřit rovnicí /10/:

$$\left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t = \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{t_0} + (e^{\lambda \Delta t} - 1) \cdot \left( \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t \quad (5)$$

kde

$\left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t, \left( \frac{^{143}\text{Nd}}{^{144}\text{Nd}} \right)_{t_0}$  - atomový izotopový poměr v čase  $t$  a  $t_0$

$\left( \frac{^{147}\text{Sm}}{^{144}\text{Nd}} \right)_t$  - poměr počtu atomů uvedených izotopů v čase  $t$

$\lambda$  - přeměnová konstanta  $^{147}\text{Sm}$

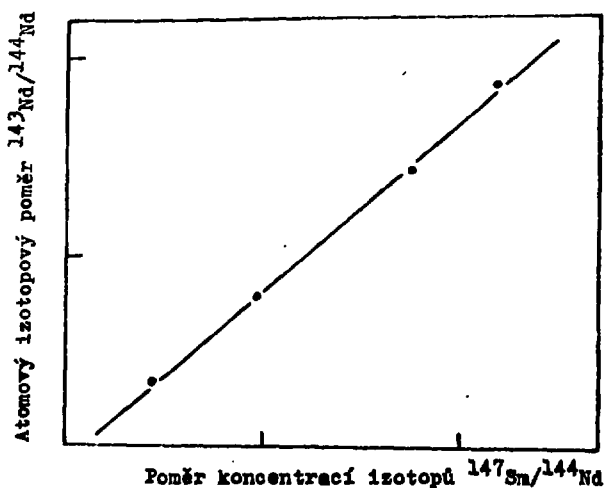
$\Delta t$  -  $t - t_0$

Vývojový diagram je znázorněn na obr. 3. Stáří vzorku se vyhodnotí ze směrnice přímky znázorněné na vývojovém diagramu

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln(b + 1) \quad (6)$$

Pro vyhodnocení stáří vzorku přírodního materiálu je tedy nutno experimentálně zjistit:

- izotopové složení prvků nebo vhodné izotopové poměry,
- koncentraci zvolených izotopů mateřského a dceřiného prvku.



Obr. 3 Sm-Nd vývojový diagram

### U-Pb metoda

Pro izolaci olova ze vzorku byl navržen dvoustupňový separační postup zahrnující v první fázi oddělení olova spolu s některými snadno těkavými příměsmi ze vzorku destilací při teplotě cca 1500 °C nebo extrakcí tetrachlorovým roztokem diethyliditiokarbamatu dietylamonia z prostředí 1,5M HCl; ve druhé fázi se izoluje olovo z kondenzátu nebo reextraktu elektrolyzou na elektrodu ze "skelného grafitu" pokrytou Hg-filmem z prostředí směsi kyseliny vinné, kyseliny chlorovodíkové a chelatonu 3. Výhodou destilačního postupu je minimální kontaminace vzorku ( $< 10^{-11}$  g) olovem přítomným v malém množství používaných chemikálií.

Pro měření izotopového složení olova byla použita tzv. "emiterová" technika, při které se ze vzorku oddělené olovo po jeho rozpustění v kyselině dusičné nanáší na vlákno pokryté suspenzí  $\text{SiO}_2 + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$  (emiter). Po zahřátí vlákna se vytvoří sklovina, ve které je olovo chemicky vázáno. Tím se snižuje těkavost  $\text{PbO}$  a zlepšují se podmínky měření. Chyby výsledku zastoupení izotopů olova se v závislosti na absolutní hodnotě zastoupení pohybují mezi 0,02-0,3 % rel. /11/.

### Rb-Sr metoda

Pro izolaci rubidia a stroncia ze vzorku byla navržena metoda založená na chromatografickém dělení na koloně naplněné katexem Dowex 50 Wx8 v prostředí HCl. Rubidium se eluuje z kolony 0,75M HCl, stroncium 2M HCl. Ke kontrole elučního procesu se používají radioaktivní izotopy  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{85}\text{Sr}$ . Experimentální chyby naměřených hodnot izotopových poměrů  $^{87}\text{Rb}/^{85}\text{Rb}$ , resp.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  se pohybují na úrovni 0,1 % rel. (2σ). Koncentrace izotopů  $^{87}\text{Rb}$  a  $^{86}\text{Sr}$  se stanovuje MIZ s použitím značkových izotopů  $^{87}\text{Rb}$  a  $^{86}\text{Sr}$  /12/.

### Sm-Nd metoda

Sm-Nd metoda patří mezi moderní datovací metody a první aplikace této metody se v literatuře objevují cca v polovině 70. let. Předností metody je skutečnost, že mateřský a dceřný prvek mají přibližně stejné chemické vlastnosti, takže lze předpokládat minimální vzájemnou migraci obou prvků při geologických změnách v přírodě.

Pro izolaci mikrogramových množství samaria, resp. neodymu ze vzorku hornin byly vypracovány postupy vycházející z metodik používaných pro izolaci neodymu ze vzorku jaderných materiálů. Koncentrace izotopu  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{144}\text{Nd}$  se stanovuje MIZ s použitím značkových izotopů  $^{149}\text{Sm}$  a  $^{143}\text{Nd}$ . Navržené postupy umožňují stanovit izotopový poměr  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  s chybou  $< 0,01$  % rel. (2σ) a koncentraci izotopu  $^{147}\text{Sm}$  a  $^{144}\text{Nd}$  s chybou  $< 0,1$  % rel. (2σ) /13/.

Vypracováním postupem bylo zanalyzováno cca 200 geologických vzorků různého původu a složení (U-minerály a rudniny, žvce, slídy, žuly, vápence, čediče, Fe-Mn kongregace apod.).

### Mezinárodní spolupráce

V uplynulých letech se významně rozvíjela spolupráce laboratoře hmotnostní spektrometrie s laboratořemi zemí RVHP a dalších zemí a spolupráce s MAAE. Laboratoř se zúčastnila tří srovnávacích experimentů RVHP, a to SROK-1, SROK-2 a SROK-3, které byly zaměřeny na hodnocení metodik pro stanovení koncentrace uranu a plutonia a stanovení vyhoření paliva VVER-70 /14-16/. Na doporučení VTR-2 byla Ústřední kontrolní laboratoř pověřena přípravou a vyhodnocením výsledku experimentu a pro tento účel byly v laboratoři vypracovány výpočetní programy pro statistické zpracování výsledků. Laboratoř se dále zúčastnila mezinárodního experimentu JDA-80 a průběžně se zúčastní experimentu SALE, organizovaného NBL, USA /17/. Pro potřeby a v rámci spolupráce laboratoří zemí RVHP byly v laboratoři hmotnostní spektrometrie připraveny dva uranové izotopové standardní materiály, kterým byl přiznán statut standardů RVHP.

V rámci spolupráce s MAAE se laboratoř, jako jedna z laboratoří zárukové sítě MAAE, podílela na analýzách uranových a plutonových standardních materiálů (tablety  $\text{UO}_2$ , směsné oxidy apod.), analýzách roztoku vzorku vyhořelých paliv, stanovení obsahu hořčíku, který byl používán jako monitor při určování objemu roztoku paliva v nádržích, a dalších analýzách. Pro potřeby MAAE byly provedeny analýzy několika set vzorků. Lze předpokládat, že spolupráce s MAAE se bude i nadále úspěšně rozvíjet a přispěje k dalšímu zlepšování analytických postupů v laboratoři.

## Literatura

1. R. Gunnink: NBS Special Publication 528. (Yolken H. T., Bullard J. E., Ed.). National Bureau of Standards 49 (1978)
2. U. Niese, soukromé sdělení
3. J. Cabicar: Stabilní izotopy, Academia Praha, 1983
4. F. Sus: Kandidátská disertační práce, ČVUT FJFI Praha, 1984
5. F. Sus, J. Krtil, V. Bulovič, E. Klosová, Z. Maksimovič, J. Radioanal. Chem. 51, 243 (1979)
6. F. Sus, E. Klosová, J. Feist, J. Krtil: Referát na "3. Tagung Nukleare Analysenverfahren 11. - 15. 4. 1983 Dresden, DDR, Report ZfK, s. 255 (1983)
7. F. Sus, J. Krtil, V. Bulovič, E. Klosová, Radiochem. Radioanal. Letters 42, 209 (1980)
8. J. Krtil, V. Bulovič, F. Sus, E. Klosová, Z. Maksimovič, Radiochem. Radioanal. Letters 44, 169 (1980)
9. J. Krtil, F. Sus, V. Bulovič, E. Klosová, J. Roček, Z. Maksimovič, Radiochem. Radioanal. Letters 50, 79 (1981)
10. P. J. Hamilton, R. K. O'Nions, N. M. Evensen, Earth Planet. Sci. Lett. 36, 263 (1979)
11. F. Sus, E. Klosová, M. Bečicová, J. Večerník: Vnitřní zpráva ÚJV 5222-CII,M (1980)
12. E. Klosová, M. Bečicová, E. Štěpánková, F. Sus, K. Zakouřil, V. Franková: Vnitřní zpráva ÚJV 6407-V (1982)
13. F. Sus, E. Klosová, E. Štěpánková, Jaderná energie (v tisku)
14. F. Sus, J. Krtil, E. Klosová, V. Kuvik, J. Mravec, J. Radioanal. Chem. 58, 95 (1980)
15. F. Sus, J. Krtil, J. Mravec, Z. Málek, J. Radioanal. Chem. 63, 247 (1981)
16. F. Sus, J. Krtil, J. Mravec, bude publikováno (J. Radioanal. Chem.)
17. W. Beyrich et al., Proc. of a Symp. "Nuclear Safeguards Technology 1982", 8. - 12. 9. 1982, IAEA Vienna, Vol. I, 261 (1983)

## PROBLEMATIKA STANOVENÍ URANU A PLUTONIA

Josef Krtil, Viliam Kuvik, ÚJV

V práci je popsána zkušenost se stanovením obsahu uranu a plutonia ve vzorcích jaderných paliv získaná za desetileté období činnosti Ústřední kontrolní laboratoře Ústavu jaderného výzkumu v Řeži. Jsou uvedeny principy používaných metodik a dosahované přesnosti a správnosti získaných analytických výsledku při použití titračních metodik pro stanovení obsahu uranu a plutonia.

### Úvod

Metodiky pro přesné stanovení uranu a plutonia v jaderných materiálech nalézají své uplatnění jednak v technologii přípravy a výzkumu vlastností jaderných paliv, jednak v posledních letech i při analýzách vzorku jaderných paliv pro účely záruk. Zejména výsledky analýz zárukových vzorku, které se používají pro sestavování materiálových bilancí štěpitelných materiálu, musí být vysoce přesné a správné (chyba stanovení  $< 0,1\%$  pro oba elementy). Výběr vhodné metodiky pro stanovení uranu a plutonia se řídí charakterem analyzovaného vzorku (zda se jedná o čistou sloučeninu, slitinu, vzorek paliva neozářený či ozářený, odpadní materiály), jeho velikostí a obsahem uranu (plutonia) ve vzorku.

V Ústřední kontrolní laboratoři za delší než desetileté období je dostatečná zkušenost se stanovením různých sloučenin uranu a plutonia.

Pro stanovení uranu v makrokoncentracích byla modifikována a ověřena oxidačně redukční titrační metoda /1/. Metoda je vhodná i pro stanovení obsahu uranu ve směsných palivech (např.  $(Pu, U)O_2$ ), tj. v přítomnosti plutonia. Nízké obsahy uranu (např. odpadní roztoky obsahující desítky  $\mu g U/ml$ ) se určovaly pomocí extrakčně spektrofotometrické metody s použitím Br-PADAP jako chelatačního činidla /2/ nebo pomocí luminiscenční metody /3/.

Pro stanovení plutonia ve vzorcích, které obsahovaly v alikvotu pro analýzu 10 – 20 mg Pu, byla vypracována a dostatečně ověřena oxidačně redukční titrační metoda /4/, pro stanovení stovkových koncentrací plutonia ( $\mu g$  koncentrace) potom hmotnostně spektrometrická metoda izotopového zředování /5/ a radiometrická metoda /6/.

V této práci se zaměříme na zhodnocení metodik pro stanovení mg koncentrací uranu a plutonia. Cílem tohoto článku je zhodnotit oxidačně redukční titrační metodiky pro stanovení uranu a plutonia z hlediska jejich experimentálního postupu, selektivity, dosahované přesnosti a správnosti výsledku.

### A. Stanovení uranu v makrokoncentracích

Pro stanovení makrokoncentrací uranu byla vybrána oxidačně redukční titrační metoda. Základem pro ni byla metoda Eberleho a spol. /7/, která modifikovala původní postup Daviese a Graye /8/.

### Princip metody

Uran se redukuje v prostředí 10M  $H_3PO_4$  v přítomnosti kyseliny amidosírové přebytkem  $Fe(II)$  na  $uran(IV)$ . Nezreagovaná železitá sůl se odstraní selektivní oxidací kyselinou dusičnou v přítomnosti  $Mo(VI)$ , který zabranuje oxidaci  $U(IV)$ . Po zředění roztoku 1M kyselinou sírovou



a po přidání roztoku síranu vanadylu se k reakční směsi odváží standardní roztok 0,05N  $K_2Cr_2O_7$  s přesným gravimetrickým titrem v množství, které odpovídá 90 – 98 % spotřeby pro dosažení bodu ekvivalence. Zbytek titračního činidla se přidá volumetricky z 2,5 ml kalibrované byrety. Titrace se k potenciálu 590 mV při použití Pt indikační a SCE referenční elektrody.

#### Použitelnost metody

Metoda je vhodná pro stanovení uranu v jeho sloučeninách (oxidy, karbidy, silicidy apod.), slitinách uranu (Zr-U), i v samotném kovovém uranu. Dá se rovněž použít pro analýzu uranu ve směsných palivech (U,Pu), případně v ozářeném palivu (tj. v přítomnosti štěpných produktů). Vzhledem k necitlivosti metody k celé řadě příměsí je možno postup použít i pro analýzu uranových rud. Množství uranu v alikvota pro jedno stanovení se pohybuje mezi 60 – 360 mg (nejčastěji se analyzuje  $\sim 1$  mmol U).

Stanovení U popsanou metodou neruší přítomnost aniontu běžných minerálních kyselin ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $HClO_4$ ) a celé řady kovových příměsí v poměrně vysokých koncentracích. Elementy, které stanovení ruší (např. Mo, Tc, Ru, Os, As, Sb a Sn, halogenidy) se odstraní úpravou vzorku nebo se provede separace U od příměsí (V, Mn, Ru, Pd, Ag, Os, Zr, Pt, Hg, Sn, Zs, Cl, Br) extrakcí TBF v  $CCl_4$  /9/.

#### Komentář k experimentálnímu postupu

Na základě zkušenosti vyplynulo, že je nutno věnovat pozornost teplotě, při které se provádí redukce U železnatou solí a oxidace přebytečného  $Fe(II)$ . Optimální laboratorní teplota a teplota použitých reagentů se pohybuje mezi 23 – 25 °C, při teplotě nižší než 21 °C jsou výsledky stanovení U vyšší. Dále je nutno dodržet i předepsanou dobu redukce a oxidace. Průběh titrační křivky uranu roztokem  $K_2Cr_2O_7$  se zlepší přidávkou iontu  $VO^{2+}$ . Ukázalo se, že průběh křivky závisí na čistotě použitého preparátu  $VOSO_4$ . Jako optimální se jeví molární poměr  $VO^{2+} : U$  asi 1 : 1. S rostoucí koncentrací  $VOSO_4$  se zmenšuje hodnota směrnice titrační křivky v bodu ekvivalence. Důležitým faktorem je i správná koncentrace kyseliny fosforečné. Koncentrace kyseliny fosforečné při redukci uranu dvojmocným železem má být 9 – 10 mol.l<sup>-1</sup>. V průběhu titrace uranu dvoischromianem se má pohybovat asi od 3 do 3,5 mol.l<sup>-1</sup>. Výsledky mohou být ovlivněny i způsobem ředění reakční směsi před vlastní titrací uranu. Koncentrace kyseliny sírové, která se k ředění používá, má vliv na rozptyl výsledku a do jisté míry i na systematickou odchylku.

#### Přesnost a správnost metody

Přesnost vážkové objemové titrační metody byla ověřena analýzou celé řady uranových materiálů. Směrodatná odchylka se počítá pomocí vzorce:

$$s = \left( \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (1)$$

pro větší počet paralelních stanovení n, například pro n > 10, nebo

$$s = k_n \cdot R \quad (2)$$

při malém n,

kde  $x_i$  ... každé jednotlivé stanovení,

$\bar{x}$  ... hodnota průměru,

n ... počet stanovení,

$k_n$  ... koeficient pro n paralelních stanovení /13/,

R ... variační rozpětí ( $x_{\max} - x_{\min}$ ).

Jako příklad mohou sloužit výsledky analýzy vzorku kovového uranu, které jsou uvedeny v tab. 1.

Z výsledků tab. 1 vyplývá, že relativní směrodatná odchylka stanovení 220 – 260 mg navažek uranu byla u tohoto experimentu rovna 0,018 až 0,020 %. Směrodatná odchylka stanovení uranu v navažkách cca 270 mg oxidu uranu je typicky 0,025 %. Zvolí-li se místo přímých navažek uranových sloučenin příprava zásobního roztoku, ze kterého se navažují gramové alikvoty, je směrodatná odchylka stanovení uranu 0,01 % nebo i nižší.

Správnost výsledku, což je souhlas experimentálně stanovené hodnoty s referenční hodnotou, ověřujeme při analýze primárních standardů, resp. standardních referenčních materiálů NBS, nebo účastí na mezinárodních srovnávacích experimentech zárukových laboratoří. Pro stanovení uranu se používá referenční materiál NBS 960 (vysoce čistý kov s definovaným obsahem 99,975 ± 0,017 % U).

Tab. 1 Reprodukovanost stanovení obsahu uranu ve vzorku kovového uranu Merck p.a.

Pokus č.	1. série % U	2. série % U
1	99,918	99,890
2	99,900	99,867
3	99,885	99,891
4	99,903	99,893
5	99,868	99,865
6	99,922	99,867
7	99,899	99,907
8	99,879	99,883
9	99,904	99,931
10	99,916	99,889
Průměr $\bar{x}$ :	99,898 % U	99,888 % U
s:	0,018 %	0,020 %

a) 200–260 mg navážky kovového uranu se po rozpouštění analyzovaly vázkově objemovou titrační metodou

Tento výraz vystihuje současně přesnost stanovení i systematickou odchylku.

Současne s každou sérií vzorku analyzujeme i několik standardů. Při zjištění statisticky významného rozdílu od referenční hodnoty provádíme u analyzovaných vzorků korekci výsledků s ohledem na zjištěný rozdíl.

Mezinárodní srovnávací experiment SALE (Safeguards Analytical Laboratory Evaluation) organizuje New Brunswick Laboratory, NBL, USA. V pravidelných, obvykle dvouměsíčních intervalech se analyzují různé materiály, v našem případě oxidy uranu s obsahem 88,1 % U a roztoky dusičnanu uranu (10–15 % U). Výsledky se porovnávají s referenční hodnotou NBL a s průměrem všech zúčastněných laboratoří. Průměrná odchylka našich výsledků od referenční hodnoty NBL byla v období leden až listopad 1983 +0,041 % rel. u oxidu uranu a -0,027 % rel. u dusičnanových roztoků. Shoda s průměrným výsledkem všech zúčastněných laboratoří bývá ještě lepší.

Srovnávací experiment AQC (Analytical Quality Control Service) Mezinárodní agentury pro atomovou energii slouží v podstatě podobnému účelu jako experiment SALE. Souhlas výsledků s referenční hodnotou MAAE a s nejpravděpodobnější hodnotou získanou statistickým vyhodnocením výsledků všech laboratoří můžeme považovat za míru správnosti našich údajů. Úplné vyhodnocení provedené v MAAE obsahuje i posouzení statistické významnosti odchylky výsledku od referenční hodnoty. Zakládá se na T-testech nulové hypotézy a zahrnuje směrodatnou odchylku jak posuzovaných výsledků, tak i referenční hodnoty.

V tabulce 2 je přehled výsledků analýz vzorku  $UO_2$  z MAAE (Intercomparison samples SR). Výsledky stanovení uranu potenciometrickou titrační metodou jsou vysoce přesné a správné.

Tab. 2 Výsledky analýz vzorků  $UO_2$  analyzovaných v ÚKL v rámci programu MAAE Intercomparison

Vzorek	Referenční hodnota		Průměr ÚKL		Rozdíl od ref. hodnoty %
	% U	s	% U	s	
SR-40	86,962	0,021	86,968	0,017	+0,006
SR-50	86,242	0,023	86,206	0,019	-0,036
SR-60/a	86,882	0,023	86,856	0,007	-0,026
SR-60/b	86,882	0,023	86,873	0,009	-0,009

Průměrný výsledek ÚKL není v žádném případě statisticky významně rozdílný na hladině pravděpodobnosti 95 % od referenční hodnoty MAAE.

Správnost testujeme za použití směrodatné odchylky pomocí známého Studentova testu  $t/13/$ . Vypočtená hodnota  $t$  se porovnává s kritickou hodnotou  $t$  pro obvyklou hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$ .

$$t = \frac{|\bar{x} - \text{Ref}|}{s} \quad (3)$$

kde  $\bar{x}$  ... průměr,  
Ref .. referenční hodnota primárního standardu NBS,  
s ... směrodatná odchylka.

Další vhodnou veličinou pro posuzování výsledků je správnost  $A/14/$  počítaná podle vztahu:

$$A = D \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

ve kterém

D ... rozdíl mezi experimentálně nalezenou a referenční hodnotou (s ohledem na znaménko),  
t ... kritická hodnota Studentova rozdělení ( $\alpha = 0,05$ ),  
s ... směrodatná odchylka,  
n ... počet stanovení.

### B. Stanovení makrokoncentrací plutonia

Pro stanovení makrokoncentrací plutonia ( $\sim 25$  mg Pu) byla zvolena nepřímá oxidačně redukční titrační metoda. Základní práce, ze kterých se vycházelo a které byly vhodně modifikovány při vypracování metody, byly práce Drummonda a Cranta /10/ a Srinivasana a Ramaniaha /11/.

#### Princip metody

Plutonium se oxiduje v prostředí kyseliny sírové na Pu(VI) pevným peroxidem stříbra(II), který se přidá v nadbytku. Nezreagované Ag(II) se rozruší za laboratorní teploty přebytkem kyseliny amidosírové. V další fázi experimentálního postupu se Pu(VI) zredukuje roztokem Mohrovy soli  $(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2)$  známého titru, který se odváží a přidá se v 20 - 25 % přebytku proti stechiometrii. Přebytečné Fe(II) se titruje standardním roztokem dvojjodanu draselného. Indikace bodu ekvivalence je potenciometrická. Používá se elektrodový pár Pt-elektroda - merkursulfidová elektroda a titruje se k potenciálu 250 mV. Rozdíl mezi množstvím přidaného a retitrovaného železa odpovídá množství plutonia ve vzorku.

#### Použitelnost metody

Metoda patří k selektivním a poskytuje reprodukovatelné výsledky. Stanovení plutonia neruší přítomnost uranu ani železa. Metoda je vhodná pro stanovení plutonia v plutoniových sloučeninách (oxidy, karbidy) v solích, ve směsných palivách typu  $(\text{Pu}, \text{U})\text{O}_2$  i roztocích. Stanovení plutonia ruší pouze elementy, které se oxidují účinkem Ag(II) a potom se železnatými ionty redukují (Cr, Ce, V, Mn); přítomnost Hg snižuje přesnost stanovení.

#### Komentář k experimentálnímu postupu

Prvním stupněm experimentálního postupu, který může ovlivnit přesnost stanovení plutonia, je oxidace Pu na Pu(VI). Z používaných možností (kyselina chloristá za vyšší teploty cca 300 °C, pevný AgO za pokojové teploty) byl vybrán druhý způsob. Osvědčil se zejména v podmínkách práce v rukavicové skřínce. Zdrojem nižších výsledků může být nedokonalá oxidace plutonia (malý nadbytek AgO). Zdrojem pozitivní chyby stanovení Pu je nedokonalé rozložení nadbytku AgO. V našem postupu se osvědčil rozklad AgO kyselinou amidosírovou.

Při redukci Pu(VI) roztokem železnaté soli může být zdrojem chyb změna koncentrace Fe(II) s časem (nutno stanovit faktor roztoku každý den). Dále musí být vybrán určitý přebytek Fe(II) s ohledem na kinetiku reakce Pu(IV) - Fe(II) a na přesnost stanovení přebytečného Fe(II) retitrací dvojjodanem. Optimální přebytek Fe(II) vzhledem ke stechiometrii reakce s Pu(VI) se pohybuje mezi 10 - 25 %.

Metoda vykazuje kladnou systematickou chybu ( $\sim 0,10$  až  $0,16$  %), která se vysvětluje buď neúplným rozkladem AgO /11/, nebo jako důsledek reakce  $\text{Ag}^+$  iontu se železnatými ionty za vzniku kovového Ag /12/. Nejvhodnějším postupem pro minimalizaci systematické chyby je standardizace metody pomocí plutoniového standardu NBS Pu-949c, který se analyzuje za stejných podmínek jako vzorky.

#### Přesnost a správnost metody

Přesnost a správnost metody pro stanovení plutonia se ověřuje stejným způsobem jako u metody pro stanovení uranu. Přesnost popsané metody pro stanovení plutonia vyplývá z výsledku tab. 3, ve které je uvedeno stanovení Pu v roztoku dusičnanu. Z výsledku vyplývá, že směrodatná odchylka (s) stanovení 16 mg Pu je rovna 0,075 %.

Tab. 3 Stanovení obsahu plutonia v roztoku dusičnanu plutoničitého

Alikvot č.	Navážka Pu(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (g)	Nalezeno mg Pu/g roztoku
1	1,1826	14,367
2	1,1214	14,358
3	1,1921	14,379
4	1,1187	14,362
5	1,1613	14,386
6	1,1852	14,364

Průměr  $\bar{x}$  = 14,369 mg U/1 g roztoku  
 $s_r$  = 0,075 %

Správnost metody pro stanovení Pu byla ověřena analýzou standardního materiálu NBS 949e a analýzou kysličníku plutoničitého v rámci experimentu SALE. Analýza standardu NBS 949e ukazuje, že odchylka od referenční hodnoty je rovna +0,1 až 0,2 %. Průměrná odchylka od referenční hodnoty při stanovení plutonia v PuO<sub>2</sub> (program SALE) byla v období červen 1983 - únor 1984 rovna -0,101 %. Chyba referenční hodnoty NBL je 0,1 %. Výsledky IRI jsou dobře srovnatelné s výsledky ostatních zárukových laboratoří.

## Literatura

1. V. Kuvík, J. Krtíl, V. Spěváčková, K. Haas: Zpráva ÚJV 4788-CII (1979)
2. V. Kuvík, J. Krtíl, L. Krumlová, K. Haas: Zpráva 6001-CII (1981)
3. V. Kuvík, J. Krtíl, L. Vrbová, K. Haas: Zpráva ÚJV 6202-CII (1982)
4. V. Spěváčková, V. Kuvík, J. Krtíl, K. Haas: Zpráva ÚJV 4988-CII (1979)
5. F. Sus, J. Krtíl, V. Bulovič, Z. Maksimovič, J. Radioanal. Chem. 51, 143 (1979)
6. J. Krtíl, J. Mencl, Jaderná energie 22, 221 (1976)
7. A. R. Eberle, M. W. Lerner, C. G. Goldbeck, C. J. Rodden: USAEC Report NBL-252 (1970)
8. W. Davies, W. Gray, Talanta 11, 1203 (1964)
9. C. D. Bingham, J. M. Scarborough, C. E. Pietri: "Safeguarding nuclear materials", Proceedings of a Symposium, Vienna 20 - 24 October 1975, IAEA, Vienna, Vol. 2, 107 (1976)
10. J. C. Drummond, R. A. Grant, Talanta 13, 477 (1966)
11. N. Srinivasan, M. V. Ramaniah, Proceedings of a Symposium "Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle", IAEA, Vienna 1972, str. 187
12. P. Cauchetier, C. Guichard, F. Regnaud: "Safeguarding Nuclear Materials", Proceedings of a Symposium, Vienna, 20 - 24 October 1975, IAEA, 1976, Vol. 2, 123
13. K. Eckschlagner, I. Horskák, Z. Koleček: Vyhodnocování analytických výsledků a metod, SNTL Praha 1980
14. C. J. Rodden: Selected Measurement Method for Plutonium and Uranium in the Nuclear Fuel Cycle, 2nd Edition, USAEC, 1972, s. 6

## APLIKACE INFRACERVENÉ SPEKTROSKOPIE NA CHEMICKÉ PROBLÉMY V ÚJV

Jaroslav Moravce, Václav Šára, Ludmila Šourková, ÚJV

Diskutuje se radiolýza iontomenciu v provozním filtru vody v reaktoru s stupněm degradace katexu a anexu různými dávkami  $\gamma$ -záření. Byla ověřena struktura bengálské červeně, studována struktura komplexu mezi  $\text{FeO}_2 \cdot \text{NO}_3^{3/2}$  a OB-TAPP a pro potřeby geologického průzkumu byla naměřena a interpretována spektra selenitů uranových rud.

Laboratorní infračervené spektroskopie pracuje v ÚJV již 22 let a podílela se na řešení různých úkolů s chemickou problematikou jak vnitroustavních, tak i v cizích pracovištích. Za posledních let je třeba se zmínit hlavně o následujících výsledcích.

S cílem trvalého zaručení kvality chladičské vody v primárním okruhu reaktoru VVR-S byly zkoumány možné zdroje jejího znečištění (1). Jedním z předpokládaných zdrojů jsou produkty degradace iontomenciového provozního filtru vody, vzniklé v důsledku vystavení filtru záření; nositeli radiolýzy jsou v největší míře částice obsažené jako nečistoty v chladičské vodě primárního okruhu reaktoru. Degradace iontomenciu zářením byla studována pomocí infračervených spekter (2,3). Byla změřena spektra nepoužitých iontomenciu Wolfatit RH (katex) a Wolfatit RO 11 (anex) a dále stejných iontomenciu odebraných z provozního filtru po měsících provozu. Obě iontomenciu jsou kopolymerem styrenu s 8 % divinylbenzenem a liší se od sebe funkčními skupinami  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  pro anex a  $-\text{SO}_3\text{H}$  pro katex. Bylo byto změřeno spektrum sraženiny získané z vody primárního okruhu reaktoru.

V infračerveném spektru anexu jsou charakteristické především výrazné absorpční pásy u 2700 a 2810  $\text{cm}^{-1}$ , příslušné valenčním vibracím C-H metylových skupin, vázaných na atom dusíku. Vzhledem k předpokladu, že radiací poškození anexu se projevuje především na funkčních skupinách, jsou tyto pásy nevhodnější pro sledování stability anexu.

V infračerveném spektru katexu je charakteristická skupina absorpčních pásů v oblasti 1100–1250  $\text{cm}^{-1}$ , z nichž neintenzivnější se objevuje u 1173  $\text{cm}^{-1}$  a je možno jej přiřadit vibracím  $\text{SO}_3$  skupiny  $-\text{SO}_3\text{H}$ .

Ze spektra katexu, vyvolaného rentgenovým zářením v provozním filtru reaktoru, je možno pozorovat prakticky úplně vymizení skupiny pásů mezi 1100–12500  $\text{cm}^{-1}$ , které svědčí o odebrání skupiny  $-\text{SO}_3\text{H}$  a tím ztrátě výměnné kapacity iontomenciu. Naproti tomu se objevuje radiolýzových pásů.

Ve spektru degradovaného anexu se prakticky neobjevují nové absorpční pásy. Významná se objeví intenzita pásů příslušné seifčím skupinám  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  u 2770 a 2810  $\text{cm}^{-1}$ . Takto se projevuje strukturální změna anexu ztrátou způsobilosti totální ztrátou jeho výměnných schopností po delší době provozu.

Spektrum sraženiny je prakticky soumou absorpčních pásů obou degradovaných iontomenciu reprezentuje v podstatě styren-divinylbenzenovou matici.

Radiolýza iontomenciu v provozním filtru je zřejmě jedním ze zdrojů zákalu, který vzniká v chladičské vodě primárního okruhu reaktoru. Ukázalo se účelným pravidelné měření infračervených spekter ionexu používaných v primárním okruhu reaktoru za účelem kontroly jejich výměnné kapacity.

Dále byla studována /3/ infračervená spektra katexu KU-2x8čs (výrobek SSSR) a Wofatit RII (výrobek NDR) a anexu AV-17x8čs (výrobek SSSR) a Wofatit RO-SC (výrobek NDR), ozářených v prostředí odvzdušněného vodného roztoku 0,1M  $H_3BO_3$  + 0,002M  $NH_2OH$ , simulujícího chladivo, i v suchém stavu za přítomnosti vzduchu různými dávkami  $\gamma$ -záření (absorbovaná dávka 0,84 – 2,38 kGy). Většina změn ve spektrech po těchto dávkách se dala registrovat pouze diferenciatlním měřením, nicméně bylo možno pozorovat řadu strukturálních dějů, jako byl např. vznik sulfonamidové skupiny S:O v katexu KU-2x8čs, intenzivní destrukce polymerního iontoměničového řetězce (podle změn pásu charakteristických pro různé typy substituce aromatického jádra), vzrůst obsahu vody, rozklad silně bazických skupin a odštěpení metylu v anexu AV-17x8čs a další změny.

Za účelem ověření struktury byla měřena spektra /4/ kyselých formy a dvojsodné soli derivátu fluoresceinu, tzv. bengálské červeně, užívané ve formě značené  $^{131}I$  jako radiofarmaceutický preparát pro diagnostiku. Pro kyselou formu je charakteristická přítomnost ostrého absorpčního pásu u  $3440\text{ cm}^{-1}$ , přiřazeného valenční vibraci OH. Její relativně nízká frekvence je pravděpodobně způsobena intermolekulární vodíkovou vazbou. Přítomnost 5 členného nenasyceného laktonového kruhu v molekule bengálské červeně je potvrzena intenzivním dubletem  $\nu\text{ C:O}$  u  $1778$  a  $1785\text{ cm}^{-1}$ .

Infračervené spektrum dvojsodné soli vykazuje některé změny ve srovnání se spektrem kyselé formy. Pás  $\nu\text{OH}$  u  $3440\text{ cm}^{-1}$  podobně jako  $\nu\text{ C:O}$  laktonového kruhu u  $1780$  kompletně mizí; u  $1612\text{ cm}^{-1}$  se objevuje pás střední intenzity ukazující na chinoidní strukturu molekuly bengálské červeně a další pás nad  $1500\text{ cm}^{-1}$  odpovídá karbonylu karboxylové skupiny vázané ve formě soli.

Dublet absorpčních pásů u  $\sim 1788\text{ cm}^{-1}$  může tedy sloužit jako indikátor struktury molekuly bengálské červeně. V alkalickém prostředí existuje molekula bengálské červeně v chinoidní formě. Okyselením se chinoidní forma přemění na laktonovou, která je nerozpustná ve vodě, ale rozpustná v chloroformu. Nebyl nalezen žádný jednoznačný důkaz pro existenci jiných struktur bengálské červeně.

V rámci dvoustranné spolupráce s Ústavem jaderné fyziky v Krakově /5/ byla pomocí infračervených spekter studována struktura komplexů vznikajících při extrakci roztoku  $UO_2(NO_3)_2$  ve 4M  $HNO_3$  0,1M roztokem oktaethyltetraaminopyrosulfátu (OETAPP) v  $CHCl_3$ . Z infračervených spekter vyplývá, že interakce uranylových iontů s molekulou OETAPP se projevuje především na obou atomech kyslíku P = O skupiny, kde dochází k výrazné polarizaci a částečně ztrátě jejího dvojného charakteru. Frekvence absorpčního pásu vibrací této skupiny se tím snižuje o  $\sim 60\text{ cm}^{-1}$ ; tato interakce nemá pozorovatelný vliv na charakter vazeb v zbytku molekuly OETAPP. Při studiu analogického komplexu získaného ve formě nerozpustné sraženiny při záměně  $CHCl_3$  tetrachlormetanem byl navíc pozorován posun frekvence antisymetrické valenční vibrace iontů uranuly, který svědčí o změně jeho struktury v důsledku interakce s OETAPP. Ukázalo se, že metoda infračervené spektrometrie je vhodná nejen ke studiu kvalitativních vztahu ve studovaných systémech, ale při znalosti stechiometrie studovaných komplexů ji lze použít i pro kvantitativní stanovení jednotlivých komponent, což je výhodné při extrakci a např. i měření stupně degradace použitého extrahentu v průmyslových podmínkách.

Z řady dalších aplikací infračervené spektroskopie je třeba uvést ještě alespoň studium uranových rud /6/ v souvislosti s potřebami stanovení stáří hornin pro prospekci uranových ložisek.

Pro první sérii vzorků, obsahujících 1,6 – 31 % U, byly charakteristické ostré absorpční pásy u  $710$  a  $875\text{ cm}^{-1}$ , ukazující na přítomnost karbonátového aniontu. Dále byly pozorovány 3 i více absorpčních pásů v oblasti  $200 - 600\text{ cm}^{-1}$ . Intenzivní a široký pás u  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ , dále pás střední intenzity u  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$  a dublet mezi  $780 - 800\text{ cm}^{-1}$  potvrdily přítomnost silikátů.

Podstatné snížení obsahu uranu (z 31 na 1,6%) se projevilo ve vyjasnění spektra v oblasti  $250 - 600\text{ cm}^{-1}$ , kde se pološířky pásů zúžily a tím se pásy staly mnohem výraznějšími. Jelikož  $UO_2$  i hexagonální  $U_3O_8$  vykazují v této oblasti intenzivní široký pás, je možno předpokládat, že lepší rozlišení pásů vzorku s nižším obsahem uranu je spojeno se snížením intenzity zmíněného širokého pásu  $UO_2$ , resp.  $U_3O_8$ . Tento poznatek může sloužit pro semikvantitativní odhad obsahu uranu z infračervených spekter v rudách tohoto typu.

Druhá série vzorků obsahovala 0,2 – 9,2 % U. Na rozdíl od první série nebyl ve spektrech nalezen žádný důkaz o přítomnosti karbonátu. Široký pás u  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ , špatně rozli-

šený triplet mezi 400 – 550  $\text{cm}^{-1}$ , pás střední intenzity u  $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$  a dublet u  $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$  odhalily přítomnost složitějšího silikátu např. typu arfvedsonitu nebo riebeckitu; tyto minerály je možno považovat za hlavní složky rud druhé série vzorku. Relativně nízký obsah uranu se projevuje v lepší rozlišení pásu mezi 300 – 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Srovnání spekter druhé série se spektry standardu připravených v MAAE pro kvantitativní stanovení nízkých koncentrací uranu ukázalo značnou podobnost obou druhů spekter. Z toho vyplývá závěr, že druhá série vzorku má stejnou strukturu jako uranová ruda z dolu Los Ratonos ve Španělsku, kterou MAAE použila jako matici pro standardy.

Ve spektrech třetí série vzorků z Čs. uranového průmyslu dominovaly ostré intenzivní pásy u 712 a 875  $\text{cm}^{-1}$ , svědčící pro přítomnost značného množství uhlíčitanu. Široký intenzivní absorpční pás s maximem mezi 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$  byl přiřazen vazbám Si-O, které jsou obsaženy ve velké skupině sloučenin křemíku různého typu.

### Literatura

1. V. Šára, E. Listík, I. Obrusník, J. Moravec, A. Habersbergerová, F. Peterka: Contribution to the investigation of problems concerning the cooling water of the research VVR-S reactor. Report ÚJV 6918-CH, 1984
2. J. Moravec, V. Šára: Infračervená spektra iontoměničů degradovaných zářením v primárním okruhu jaderného reaktoru. Čs. časopis pro fyziku 34A, č. 5, 512 (1984)
3. L. Šourková, A. Habersbergerová, J. Moravec: Infrared spectra of irradiated ion exchange resins. 7. čs. spektroskopická konference, České Budějovice, 1984
4. J. Lengyel, V. Šára, J. Krtíl, J. Moravec, J. Večerník: Mechanism of extraction of tetrachlorotetraiodofluoresceine (Rose Bengal) into chloroform as studied by IR spectroscopy. Radiochem. Radioanal. Letters 56(2), 81 (1982)
5. P. Grychowski, J. Mikulski, J. Moravec, V. Šára, L. Šourková: Investigation of complexes of octaethyltetraamidopyrophosphate (OETAPP) with uranyl salts using infrared spectroscopy. J. Radioanal. Chem. 75, č. 1-2, 81 (1982); referát na XXV. maďarské konferenci o spektrální analýze, Sopron, 1982; Raport No. 1143/c, Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków, 1981
6. J. Moravec, L. Šourková: Study of uranium ores by IR spectra. Z. angew. Geologie - v tisku; Tagung Nukleare Analysenverfahren 1983, Dresden

## NEUTRONOVÁ AKTIVAČNÍ ANALÝZA REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

Jan Kucera, Ladislav Soukal, ÚJV

V článku je zdůrazněn význam neutronové aktivační analýzy (NAA) při přípravě referenčních materiálů (RM) a jsou uvedeny některé práce z této oblasti provedené v poslední době v ÚJV. Metoda instrumentální NAA byla použita k testům homogenity a stanovení 28 prvků v nově připravených RM elektrárenských popílku, označených jako ENO, EOP a ECH. Pro kontrolu správnosti byly stejnou metodou analyzovány NBS SRM-1633, Trace Elements in Coal Fly Ash a IAEA CRM Soil-5 a RM Soil-7. Metodou radiochemické NAA byly stanoveny prvky Cd, Cu, Mn, Mo a Zn v biologických materiálech NBS SRM-1577 Bovine Liver, Bowen's Kale a IAEA RM Milk Powder A-11 a Animal Muscle H-2. Ve všech případech byla prokázána velmi dobrá přesnost a správnost výsledku NAA.

### 1. Úvod

Referenční materiály (RM) jsou v chemické analýze zpravidla jediným prostředkem pro zjišťování správnosti výsledku analýz a neopstradatelným pomocníkem pro optimalizaci a kalibraci analytického postupu. RM pro chemickou analýzu jsou dobře charakterizované, stabilní a homogenní materiály, jež mají experimentálně stanoveny a na určité úrovni certifikovány (zaručeny, doplněny) koncentrace jednotlivých sloučenin nebo prvků v rámci uvedené chyby. Nejvyšší třídou jsou primární RM, jejichž vlastnosti jsou certifikovány uznávanými národními laboratořemi nebo úřady pro standardy s použitím nejspřávnějších a nejpřesnějších dostupných měřicích technik v souladu s požadavky na jejich konečné určení /1/. Podle mezinárodních organizací pro standardy, jako ISO a IUPAC, se pro primární RM doporučuje používat termínu certifikované referenční materiály (CRM); americký úřad pro standardy US NBS, který je nutno považovat za vysoce autoritativní a pravděpodobně nejvíce zkušou a v tomto oboru nejděle pracující instituci, používá termínu standardní referenční materiály (SRM) /1,2/. Sekundární RM, případně RM nižších tříd (working RM, in-house RM aj.) jsou připravovány pro běžné použití jako pracovní standardy a předpokládá se, že jejich vlastnosti jsou určeny na základě srovnání s primárními RM.

Příprava RM je velmi náročný analytický úkol, počínaje odběrem a homogenizací vzorku a konce certifikací obsahu složek nejspolehlivějšími (tj. nejspřávnějšími a nejpřesnějšími) analytickými metodami. Při stanovení obsahu prvku, zejména ve stopových koncentracích, se při přípravě RM významně uplatňuje neutronová aktivační analýza (NAA) jak při testech homogenity, tak hlavně při certifikaci obsahu prvku. Hlavním důvodem pro rozsáhlé používání NAA je velmi dobrá správnost a přesnost stanovení stop prvku, která je dána jaderným charakterem metody (nezávislost na chemické vazbě prvku ve vzorku), velmi nízkými mezemi stanovitelnosti prvku (až  $10^{-13}$  g) a prakticky zanedbatelným vlivem slepého pokusu. Dalšími výhodami je možnost stanovení velkého počtu prvků v jednom vzorku (až 30 - 40) a možnost nedestruktivního provedení analýzy v případě příznivého složení matrice. Lze např. uvést, že při přípravě SRM potřebných pro kontrolu znečišťování životního prostředí (uhlí, popílku, biologické materiály) jsou v NBS obsažny prvky z 50 - 80 % certifikovány s použitím NAA, u RM a CRM pro podobné účely (pudy, biologické materiály), připravovaných Mezinárodní agenturou pro atomovou energii (IAEA), činí podíl prvku certifikovaných s použitím NAA 90 - 100 % /3/.



Rostoucí požadavky na spolehlivost analytických metod, jež je nezbytná v mnoha oborech výzkumně i výrobní činnosti, zvyšují význam a potřebu RM. Vzhledem k nezastupitelné úloze NAA při jejich přípravě byla této problematice venována v poslední době zvýšená pozornost i v oddělení aktivací analýzy ÚJV. Předložená práce shrnuje některé výsledky použití NAA při přípravě RM dosažené ve spolupráci s národními i mezinárodními organizacemi. Pro Ústav radioekologie a využití jaderné techniky (ÚRVJT), Košice byly analyzovány československé RM elektrárenských popílku, pro IAEA RM pud a biologických materiálu.

## 2. Instrumentální neutronová aktivací analýza (INAA) referenčních materiálu popílku a pud

Ve specifických podmínkách es. energetiky, kde hlavním zdrojem elektriny je dosud spalování nízkokvalitního uhlí, jsou elektrárny významným zdrojem znečištění životního prostředí. Vhodné RM pro kontrolu životního prostředí (uhlí, popílek, aerosol) byly zatím dostupné pouze z amerického NBS za devizové prostředky. Proto byla v ÚRVJT, Košice připravena sada RM elektrárenských popílku označených jako ENO, EOP, ECH /4-7/, které budou zařazeny i jako RM v rámci RVHP. Testy homogenity těchto nově připravovaných RM byly provedeny metodou INAA /8/ a bylo stanoveno téměř 30 převážně stopových prvků pro účely certifikace /9/. K ověření správnosti výsledku INAA byly současně analyzovány vzorky NBS SRM 1633a - Trace Elements in Coal Fly Ash /10/, IAEA CRM Soil-5 /11/ a IAEA RM Soil - 7 /12/ (v době analýzy jako vzorek neznámého složení), které jsou svým složením podobné elektrárenským popílkům a které mají certifikovány koncentrace velkého počtu prvku, jež jsou důležité pro monitorování životního prostředí.

### 2.1. Experimentální část

Vzorky a standardy zatavené v polyetylenových (PE) pouzdrech byly ozařovány v jaderném reaktoru VVR-S krátkodobě (doba ozařování 1 - 3 minuty, hmotnost vzorku 25 - 50 mg) potrubním ozařovacím zařízením nebo dlouhodobě (doba ozařování 2 hodiny, hmotnost vzorku 90 - 100 mg) hustotou toku neutronu  $2 - 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Měření spekter záření gama bylo prováděno po vhodných vymřacích dobách /8,9/ 2096 kanálovým amplitudovým analyzátelem Plurimat 20 s minipočítačem Multi-8 (Intertechnique) spojeným řetězcem lineární elektroniky (Ortec) s polovodičovými Ge(Li) detektory (ÚJV). Relativní účinnost detektoru (%) a rozlišovací schopnost (FWHM) pro 1332 keV fotony  $^{60}\text{Co}$  byly následující: detektor č. 1 : 5 %, FWHM 2,5 keV; detektor č. 2 : 9 %, FWHM 2,8 keV. Vyhodnocování spekter bylo prováděno "on-line" upraveným firmním programem PRM OICV21, umožňujícím i výpočet konečných výsledků.

### 2.2. Výsledky a diskuse

Pro představu, v jak širokém rozmezí byly sledovány koncentrace prvku ve vzorcích popílku a pud metodou INAA, jsou v tabulkách 1 a 2 uvedeny výsledky analýz NBS SRM 1633a a IAEA CRM Soil-5 v jednotkách koncentrace jako aritmetický průměr,  $\bar{x}_1$ , (ze 6 nezávislých stanovení) a údaje o přesnosti a správnosti jsou vyjádřeny směrodatnou odchylkou,  $s$ , její relativní hodnotou,  $s_r$ , a relativní chybou,  $d_r$ . Výsledky analýz ostatních RM popílku a pud jsou pro jednoduchost vyjádřeny graficky na obr. 1 - 6 ve formě relativních obsahu,  $x_r$ ,  $\bar{x}_1/\bar{x}_1$ , kde  $x_1$  jsou certifikované (informační nebo literární) hodnoty a chybovými intervaly jsou vyznačeny relativní hodnoty chyb certifikovaných hodnot a směrodatných odchylek u hodnot stanovených v ÚJV.

Při hodnocení přesnosti výsledku metody INAA zjistíme, že u většiny analyzovaných materiálu je pro prvky Al, As, Ce, Co, Cr, Dy, Eu, Fe, K, La, Mn, Na, Sc, Sm, Th a V hodnota  $s_r$  nižší než 5 %, pro prvky Ba, Cs, Hf, Sr a Ta se hodnota  $s_r$  pohybuje v rozmezí 5 - 10 % a pouze u prvku Ga, Rb, Sb, W je  $s_r$  větší než 10 %. Přesnost stanovení lepší než 5 % je, zejména pro stopové koncentrace prvku, velmi dobrá a zcela vyhovující i pro certifikační analýzy. Poněkud horší přesnost stanovení některých prvku lze vysvětlit, za předpokladu stejné homogenity distribuce všech prvku v RM, nepřiznivým poměrem signál/šum v důsledku blízkosti stanovených koncentrací k mezím stanovitelnosti prvku metodou INAA, což je obzvláště platné pro prvky Ba, Ga, Rb a W.

Při posuzování správnosti výsledku metody INAA musíme vycházet zejména ze srovnání s hodnotami certifikovanými pro NBS SRM 1633a /10/ a s hodnotami certifikovanými s vysokým stupněm spolehlivosti pro IAEA CRM Soil-5 (viz tab. 1, 2, obr. 1, 2). Z tabulek 1 a 2 je vidět, že s výjimkou stanovení Co v posledně uvedeném RM byly zjištěny systematické chyby menší než 5 %, ale většinou ještě nižší, což potvrzuje vysokou správnost výsledku metody INAA

Tab. 1 Výsledky INAA NBS SRM 1633a  
Trace Elements in Coal Fly Ash

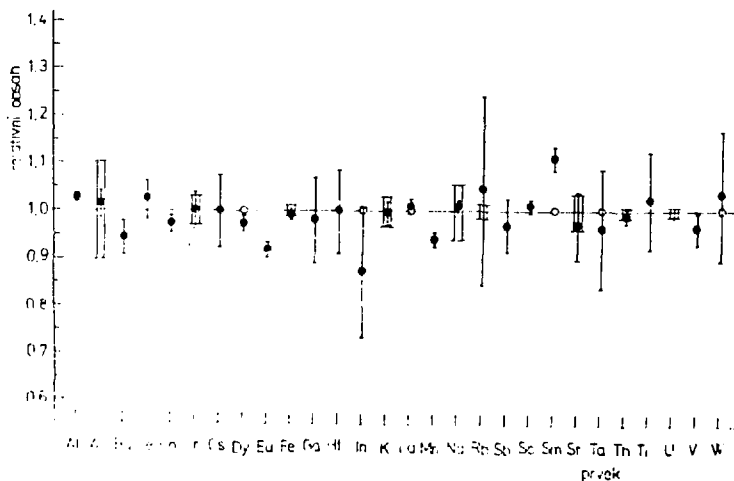
Prvek ( $\mu\text{g/g}$ )	$\bar{x} \pm s$ (N: 6)	$s_r$ (%)	Hodnota NBS <sup>10</sup> /10 <sup>9</sup>	$d_p$ (%)
Al, %	12,37 $\pm$ 0,133	0,93	12	+2,62
As	127 $\pm$ 2,3	2,93	127 $\pm$ 15	+1,38
Ba	1417 $\pm$ 51,8	3,66	1500	-5,73
Ce	182 $\pm$ 7,2	3,91	180	+2,22
Co	22,7 $\pm$ 0,75	1,68	26	-2,82
Cr	190 $\pm$ 7,2	3,78	196 $\pm$ 6	0,00
Cs	11,0 $\pm$ 0,83	7,55	11	0,00
Dy	12,0 $\pm$ 0,23	1,58	(15)	-
Eu	3,88 $\pm$ 0,061	1,66	2	-8,00
Fe, %	9,32 $\pm$ 0,077	0,83	9,20 $\pm$ 0,10	-0,85
Ga	57 $\pm$ 5,2	9,12	58	-1,72
Hf	7,6 $\pm$ 0,66	8,68	7,6	0,00
In	0,12 $\pm$ 0,022	17,71	(0,16)	-
K, %	1,877 $\pm$ 0,0262	2,46	1,88 $\pm$ 0,061	-0,16
La	83,9 $\pm$ 1,25	1,49	(78-87,9)	-
Mn	173 $\pm$ 3,0	1,68	190	-5,79
Na, %	0,172 $\pm$ 0,0020	1,16	0,17 $\pm$ 0,01	+0,92
Rb	137 $\pm$ 26,0	18,98	131 $\pm$ 2	+2,58
Sb	6,8 $\pm$ 0,39	5,73	7	-2,85
Se	40,5 $\pm$ 0,52	1,33	40	+1,25
Sm	18,8 $\pm$ 0,41	2,18	(15-18,8)	-
Sr	807 $\pm$ 58,2	7,23	830 $\pm$ 30	-2,77
Ta	1,7 $\pm$ 0,22	12,92	(1,76)	-
Th	22,7 $\pm$ 0,33	1,35	22,7 $\pm$ 0,3	-0,81
Ti, %	0,82 $\pm$ 0,081	9,87	0,8	+2,50
U	10,1 $\pm$ 0,37	9,73	10,2 $\pm$ 0,1	-0,98
V	290 $\pm$ 10,0	3,45	300	-3,33
W	5,6 $\pm$ 0,72	13,21	(5,2)	-

a) hodnoty s udáním celkové chyby jsou certifikované hodnoty, hodnoty bez udání chyby jsou informační hodnoty, hodnoty v závorkách jsou údaje z literatury [23]

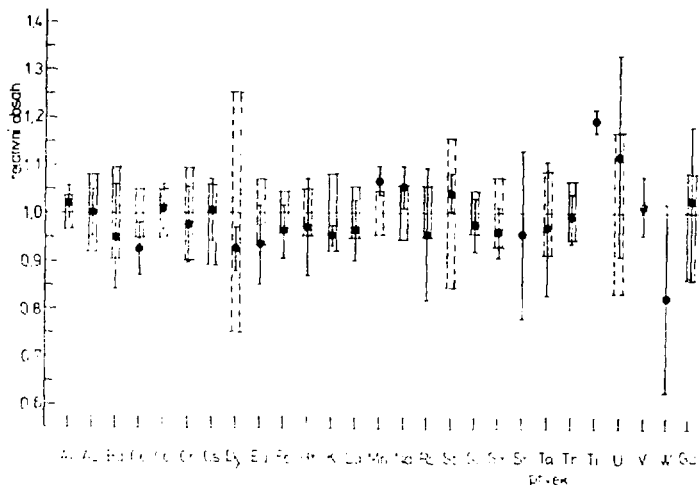
Tab. 2 Výsledky INAA IAEA CRM SoI-15

Prvek ( $\mu\text{g/g}$ )	$\bar{x} \pm s$ (N: 6)	$s_r$ (%)	Hodnota IAEA <sup>11</sup> /11/	$d_p$ (%)
Al, %	8,36 $\pm$ 0,300	3,58	8,19 $\pm$ 0,28	+2,08
As	94,0 $\pm$ 2,25	2,73	93,9 $\pm$ 7,5	+0,11
Ba	533 $\pm$ 62,0	11,63	561 $\pm$ 53	-2,99
Ce	55,3 $\pm$ 3,31	5,93	59,7 $\pm$ 3,0	-7,37
Co	15,0 $\pm$ 0,70	2,67	12,8 $\pm$ 0,76	+1,35
Cr	28,2 $\pm$ 2,30	8,16	28,9 $\pm$ 2,8	-2,22
Cs	57,0 $\pm$ 3,72	6,53	56,7 $\pm$ 3,3	+0,53
Dy	3,7 $\pm$ 0,19	5,12	2,0 $\pm$ 1,0	-7,50
Eu	1,10 $\pm$ 0,099	9,00	1,18 $\pm$ 0,08	-6,78
Fe, %	2,28 $\pm$ 0,229	7,82	2,25 $\pm$ 0,19	-3,82
Ga	18,9 $\pm$ 2,93	15,50	18,2 $\pm$ 1,6	+2,72
Hf	6,1 $\pm$ 0,62	10,29	6,30 $\pm$ 0,30	-3,17
In	0,09 $\pm$ 0,010	11,11	-	-
K	1,772 $\pm$ 0,0390	2,20	1,86 $\pm$ 0,15	-4,73
La	27,1 $\pm$ 1,79	6,61	28,1 $\pm$ 1,5	-3,56
Mn	908 $\pm$ 27,2	3,00	852 $\pm$ 37	-6,57
Na, %	2,028 $\pm$ 0,0900	2,42	1,92 $\pm$ 0,11	+5,63
Rb	132 $\pm$ 19,2	12,70	138 $\pm$ 7,2	-2,35
Sb	14,9 $\pm$ 0,60	2,08	14,3 $\pm$ 2,2	+2,20
Se	12,2 $\pm$ 0,81	5,63	12,8 $\pm$ 0,66	-2,70
Sm	5,2 $\pm$ 0,29	5,58	5,42 $\pm$ 0,39	-2,06
Sr	315 $\pm$ 57,7	18,32	330	-2,55
Ta	0,74 $\pm$ 0,107	12,46	0,762 $\pm$ 0,066	-3,12
Th	11,2 $\pm$ 0,52	2,82	11,2 $\pm$ 0,73	-0,88
Ti, %	0,56 $\pm$ 0,012	2,12	0,47	+19,15
U	3,4 $\pm$ 0,62	18,82	3,02 $\pm$ 0,51	+11,82
V	153 $\pm$ 9,3	6,08	151	+1,32
W	2,2 $\pm$ 1,00	23,81	5,1	-17,65

a) hodnoty s udáním chyby jsou certifikované hodnoty (viz obr. 2), ostatní hodnoty jsou informační



Obr. 1 Přesnost a správnost výsledku INAA pro NBS SRM 1633a-Trace Elements in Coal Fly Ash



Obr. 2 Přesnost a spřívenost výsledku INAA pro IAEA CRM Soil-5

Vysvětlivky k obrázku:

certifikovaná hodnota a její celková chyba (NBS SRM 1633a)

certifikovaná hodnota s vysokým stupněm spolehlivosti a její interval spolehlivosti (IAEA CRM Soil-5)

certifikovaná hodnota s nespokojivým stupněm spolehlivosti a její interval spolehlivosti (IAEA RM Soil-7, RM ENO, EOP, ECH)

certifikovaná hodnota s přijatelným stupněm spolehlivosti a její interval spolehlivosti (IAEA CRM Soil-5, IAEA RM Soil-7, RM ENO, EOP, ECH)

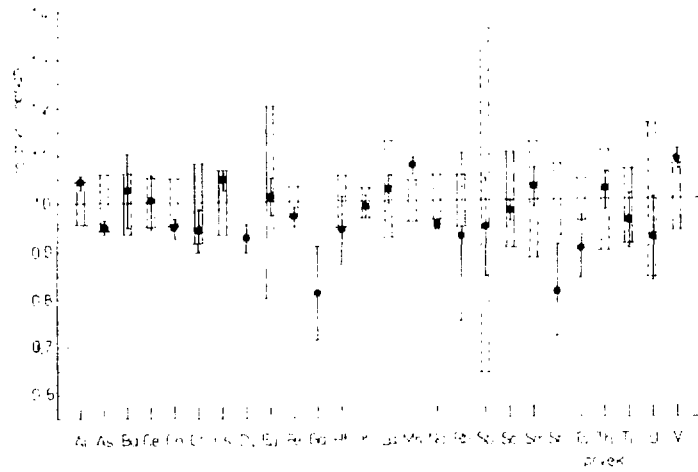
ne-certifikovaná, informační hodnota a její interval spolehlivosti (IAEA RM Soil-7)

ne-certifikovaná, informační hodnota (NBS SRM 1633a, IAEA CRM Soil-5, RM ENO, EOP, ECH)

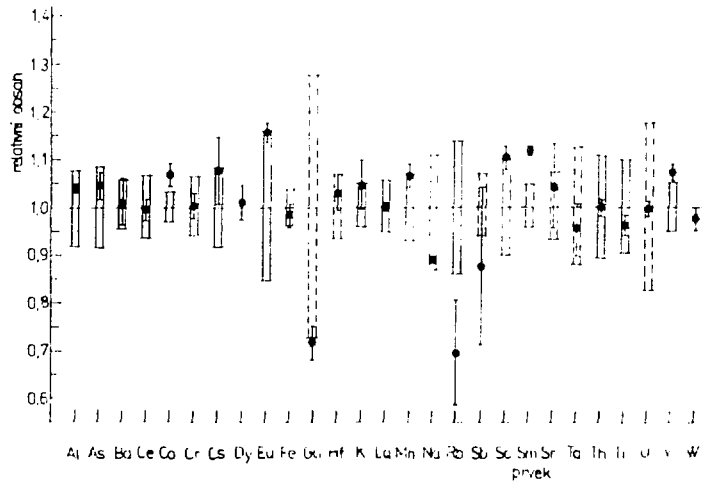
literární hodnota

hodnota  $\bar{U}_{JV}$  (arit. průměr  $\pm$  směr. odchylka z 6 stanovení)

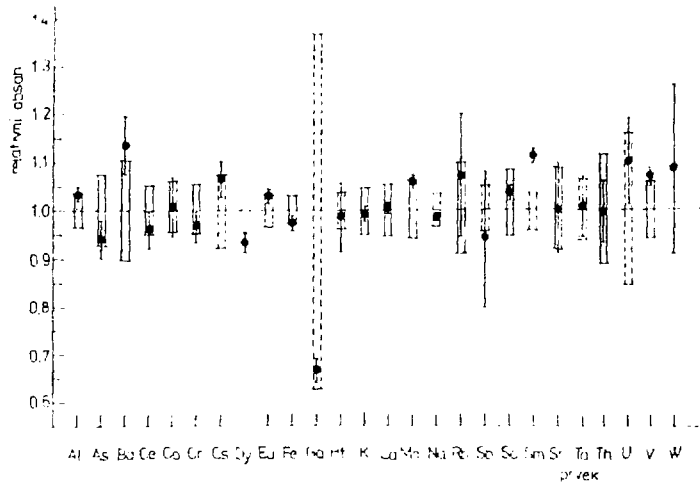
v naší laboratoři. Na základě tohoto zjištění můžeme vysvětlit rozdíly mezi nalezenými hodnotami a certifikovanými intervaly spolehlivosti, které se vyskytly v několika málo případech u RM Soil-7 ENO, ECH a EOP (viz obr. 3-6), spíše jako nedostatky certifikace, než jako chyby našich výsledku (pouze stanovení Mn a V v některých vzorech si vyžadá další zkoumání). Je nutno si uvědomit, že význam certifikovaných hodnot, chyb, intervalu spolehlivosti i význam informačních hodnot se u jednotlivých producentů RM (NBS, IAEA, ÚRVJT aj.) i jednotlivých materiálů (např. RM IAEA) liší, a to někdy podstatně (1,5-7, 10-12). Rozdílný přístup k certifikaci vyplývá i z obr. 1-6. Pro materiály NBS (obr. 1) je typická certifikace omezeného počtu prvku, avšak s vysokou přesností (a správností), zatímco z obr. 2-6 vzniká dojem, že ostatní výrobci RM se snaží o certifikaci co největšího počtu prvku i za cenu horší přesnosti (relativní intervaly spolehlivosti podstatně širší než 15% u celé řady prvku v RM IAEA Soil-7 a pro prvky Eu, Ga, Sb a U v RM ENO, EOP a ECH).



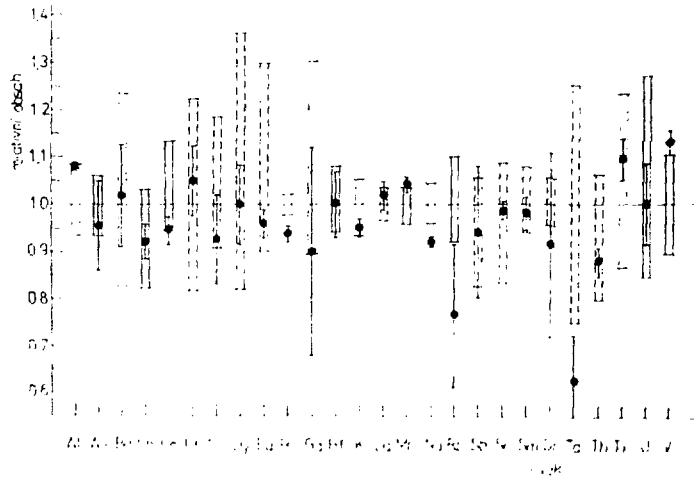
Obr. 3 - Přesnost a správnost výsledku INAA pro RM ÚRVJT NO - Fly Coal Ash



Obr. 4 - Přesnost a správnost výsledku INAA pro RM ÚRVJT EOP - Fly Coal Ash



Obr. 5 Přesnost a správnost výsledku INAA pro RM (RM) - Fly Coal Ash



Obr. 6 Přesnost a správnost výsledku INAA pro IAEA RM Soil-7

### 3. Radiochemická neutronová aktivizační analýza (RNAA) biologických heterogenních materiálů

Studium dopadu znečišťování životního i pracovního prostředí na biologické systémy i na lidskou gametofitu, stejně jako základní biochemický a lékařský výzkum, si vyžaduje přesné a správné stanovení prvků, které i ve stopových koncentracích jsou pro organismus nezbytné (zvy. esenciální stopové prvky) nebo naopak mohou i ve stopových koncentracích působit toxicky (toxické stopové prvky). Potřeba RM biologického původu, zejména zveř. (suvč. tkáň), je proto opět značná. Použití neutronové aktivizační analýzy pro certifikace těchto druhů materiálů je snad ještě významnější než v předeslých případech, zejména pro stanovení prvky v sub-ppm oblasti, kde vlivem nereprodukovatelnosti slepého pokusu v důsledku kontaminace mnoha jiných analytických metod selhává.

Pro stanovení většiny stopových esenciálních a toxických prvků v biologických materiálech nevystačíme s pracovními jednoduchými variantami INAA. Aktivací matricních a imeritních prvků vznikají různé radionuklidy, zejména  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{32}\text{P}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{42}\text{K}$  a  $^{82}\text{Br}$  v takovém množství, že jejich aktivita v důsledku Comptonova rozptylu nebo brzdného záření  $^{32}\text{P}$  působí vysoké pozadí ve spektru záření gama, v němž zaniká charakteristické záření gama radionuklidů stopových prvků. Musíme proto separovat různé složky nebo měření radionuklidů postupů, které se obvykle označují jako radiochemická neutronová aktivizační analýza (RNAA). V další části jsou uvedeny výsledky některých metal RNAA, které byly použity pro analýzu biologických RM jak pro kontrolu spolehlivosti vyvinutých metod, tak pro certifikaci stop prvků v nové připravovaných RM v IALA.

#### 3.1. Experimentální část

Pro stanovení Mn byly lyofilizované biologické materiály v množství 100 – 150 mg zataveny do PE pouzder a spolu se standardy ožářeny po dobu 173 minut v neutrobním zářivém zařízení v reaktoru VVR-S. Po vyjmutí z PE pouzder byly vzorky namořeny do 10% směsi kyselin  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  a Mn byl selektivně vyloven jako  $\text{MnO}_2$  a oddělen od matriky pomocí ultrazvuku. Výložek separace, který činí 90 – 100%, byl stanoven reaktivací  $^{54}\text{Fe}$ .

Pro stanovení prvků Cd, Cu, Mo a Zn byly lyofilizované vzorky v množství 150 – 200 mg zataveny do křemenných ampulí a ožářovány spolu se standardy 20 hodin v reaktoru VVR-S. Hustota toku neutronů činila v obou případech  $2 - 5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Po ožáření vzorky ve směsi kyselin  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  a odparení do sucha byl odstraněn radionuklid  $^{60}\text{Co}$  selektivní sorpcí na hydratovaném oxidu antimonovém v prostředí  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a stanovení prvků byly odděleny ionovou chromatografií na silně kationovém nosiči Ostron MDAS. Radionuklidy byly podrobeny gama-spektrometrickému měření přímo na aeračním systému radionuklidových složek 12,15. Zařízení pro měření spekter záření gama bylo stejné jako v kapitole 2.1.

#### 3.2. Výsledky a diskuse

Výsledky stanovení některých esenciálních (Cu, Mn, Mo, Zn) a toxických (Cd) prvků v vybraných RM biologického původu jsou uvedeny v tabulce 3. Význam symbolů je stejný jako v tab. 1, 2, N je počet nezávislých stanovení.

Z rozboru přesnosti vyplývá, že v těchto RM jsou pro uvedené prvky hodnoty sp. poněkud vyšší než pro RM popílku a pud a pohybují se zpravidla mezi 3 – 10%. To je dříve charakterem analyzovaných vzorků, stanovenými koncentracemi a jednorázovými parametry příslušných radionuklidů. K výraznému snížení přesnosti dochází v případech, kdy stanovené koncentrace jsou blízko mezi stanovitelností prvků (Cd a Mo v IALA RM Milk Powder A-11). V ostatních případech je přesnost stanovení na daných koncentracích (rovných) uspokojivá a ani jiné analytické metody nedosahují přesnějších hodnot, spíše naopak.

Při hodnocení správnosti výsledku musíme zůz dříve uvést, že důvod vycházet hlavně ze srovnání s hodnotami pro NBS SRM-1577 Bovine Liver (To a reva) s hodnotami pro RM Bowen s Kafe 177, které je pokládán za jeden z nejspolehlivějších biologických RM 217. Analýza těchto RM potvrdila velmi dobrou správnost výsledku našimi postupy, neboť u nás není chyba se pohybují v rozmezí 1,7 – 8,7%. Certifikované či informační hodnoty pro RM IALA, které ob-  
sahují, s výjimkou Zn, podstatně nižší koncentrace uvedených prvků než předcházející RM, ná-  
zorně ukazují problémy spojené se stanovením a certifikací tak nízkých obsahů prvků v biolo-  
gických materiálech. Přesto, že v těchto RM byla postupem IALA úspěšně a spolehlivě provede-  
na certifikace celé rady prvků 18,197, a prvky uvedené v tab. 3, které můžeme označit  
za problémové, byly zjištěny neshody výsledku různých analytických metod a rozptíl výsledku  
činil až několik rádu. Příčinou bylo zřejmě použití neadekvátních analytických metod a zejména  
kontaminace vzorku před analýzou a v průběhu analýzy, takže certifikace obsahu prvků (Cu, Mn),

ale i další informacích hodnot byly problematické /22/. Proto byly IAEA organizovány opakova-  
né analýzy /20/ ve vybrané síti laboratorí metodou RNAA a dalšími metodami v podmínkách přísné  
kontroly kontaminace stanovovanými prvky. S výsledky těchto analýz, označených v tabulce 3 jako  
"Nové hodnoty" /20/, se výsledky dosažené v naší laboratoři shodují velmi dobře a dokazují správn-  
nost našeho postupu i pro velmi nízké koncentrace prvku.

Tab. 3 Výsledky RNAA biologických referenčních materiálů

Vzorek	Prvek, $\mu\text{g/g}$ (suchá hmotnost)	Cd	Cu	Mn	Mo	Zn
NBS SRM-1777 Bovine Liver	$\bar{x} \pm s$	$0,29 \pm 0,020$	$185 \pm 6,1$	$10,6 \pm 0,40$	$3,3 \pm 0,12$	$132 \pm 2,9$
	N	7	7	5	7	7
	$s_p$ (%)	6,90	3,30	3,77	3,62	2,20
	Hodnota NBS /16/ <sup>a</sup>	$0,27 \pm 0,02$	$193 \pm 10$	$10,3 \pm 1,0$	3,2	$130 \pm 13$
	$d_p$ (%)	+7,21	-4,14	+2,91	-2,92	+1,52
Bovine's Kale	$\bar{x} \pm s$ (N)	$0,92 \pm 0,084$	$4,45 \pm 0,290$	$12,4 \pm 0,50$	$2,1 \pm 0,12$	$31,7 \pm 1,10$
	N	6	6	5	6	6
	$s_p$ (%)	9,13	6,52	3,47	5,71	3,27
	Bowenova hodnota /17/	$0,89 \pm 0,09$	$4,87 \pm 0,42$	$12,7 \pm 1,2$	$2,3 \pm 0,2$	$31,2 \pm 2,2$
	$d_p$ (%)	+3,37	-8,62	-2,02	-8,70	+1,60
IAEA Milk Powder A-11	$\bar{x} \pm s$ (N)	$0,003 \pm 0,001$	$0,40 \pm 0,020$	$0,254 \pm 0,012$	$0,08 \pm 0,018$	$20,0 \pm 3,90$
	N	5	5	5	5	5
	$s_p$ (%)	33,33	5,00	4,72	22,50	9,75
	Hodnota IAEA /18/ <sup>a</sup>	0,526	$0,838 \pm 0,165$	$0,377 \pm 0,080$	1,3	$38,9 \pm 2,3$
	Nové hodnoty /20/	$0,0012-0,006$	$0,327-0,390$	$0,250-0,260$	$0,079-0,101$	-
$d_p$ (%)	-	-	-	-	+2,83	
IAEA Animal Muscle H-2	$\bar{x} \pm s$ (N)	-	-	$0,47 \pm 0,016$	-	-
	$s_p$ (%)	-	-	3,39	-	-
	N	-	-	5	-	-
	Hodnota IAEA /19/ <sup>a</sup>	-	-	$0,52(0,48 \pm 0,55)$	-	-
	Nové hodnoty /20/	-	-	$0,430-0,512$	-	-
$d_p$ (%)	-	-	-	-	-	

a - hodnoty s udáním celkové chyby (NBS) nebo intervalu spolehlivosti (IAEA) jsou certifikované, ostatní jsou informační.

#### 4. Závěr

Výsledky analýz RM popílků, pud a biologických materiálů dosažené v oddělení aktivační analýzy ÚJV dokazují výhodnost a nezastupitelnost metody NAA při přípravě RM. Byly prokázány hlavní přednosti metody, jako stanovení velkého počtu prvku v jednom vzorku, mnohdy nedestruk-  
čním postupem (INAA), velmi dobrá přesnost a správnost výsledku a velký význam metody RNAA  
pro stanovení velmi nízkých koncentrací prvku, které se vyskytují např. v biologických materiá-  
lech. Vypracované a ověřené metodické postupy nalézají značné uplatnění nejen při přípravě no-  
vých RM, ale i při provádění rutinních servisních aktivačních analýz.

## Literatura

1. G. A. Uriano, C. C. Gravatt, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 6 (1977) 361
2. International Organization for Standardization, ISO-Guide 6-1978 (E)
3. J. Kučera, Radioaktivita a životní prostředí 6 (1983) 271
4. M. Kalinčák, Š. Bartha, J. Kučera, Š. Melnik, V. Macháň, J. Groško, Zpráva ÚRVJT 4/R-108/83, Košice 1983
5. M. Kalinčák, Š. Bartha, Š. Wirdzek, Report on Intercomparison ENO, ÚRVJT Košice, October 1984
6. M. Kalinčák, Š. Bartha, Š. Wirdzek, Report on Intercomparison EOP, ÚRVJT Košice, October 1984
7. M. Kalinčák, Š. Bartha, Š. Wirdzek, Report on Intercomparison ECH, ÚRVJT Košice, October 1984
8. J. Kučera, L. Soukal, Zpráva ÚJV 6384-CH, Řež, prosinec 1982
9. J. Kučera, L. Soukal, Zpráva ÚJV 6786-CH, Řež, prosinec 1983
10. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1633a, Trace Elements in Coal Fly Ash, National Bureau of Standards, Washington D.C., 1979
11. R. Dybczynski, A. Tugsavul, O. Suschny, Report IAEA /RL/ 46, Vienna, January 1978
12. L. Pszonicki, A. N. Hanna, O. Suschny, Report IAEA /RL/ 112, Vienna, May 1984
13. J. Kučera, L. Soukal, J. Faltejsek, Sborník konference IAA-84, Klučenice, říjen 1984
14. J. Kučera, M. Šimková, L. Soukal, Sborník konference IAA-83, Klučenice, červen 1983
15. J. Faltejsek, J. Kučera, Sborník konference ml. věd, pracovníků ÚJV, Řež, květen 1985
16. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1577, Bovine Liver, National Bureau of Standards, Washington D.C., 1972
17. H. J. M. Bowen, Atomic Energy Review 13 (1975) 451
18. R. Dybczynski, A. Veglia, O. Suschny, Report IAEA /RL/ 68, Vienna, July 1980
19. R. M. Parr, Report IAEA /RL/ 69, Vienna, October 1980
20. R. M. Parr, Soukromé sdělení
21. L. Kosta, in Elemental Analysis of Biological Materials, R. M. Parr (Ed.), Technical Reports Series No. 197, IAEA, Vienna, 1980, s. 317
22. J. J. M. de Goeij, L. Kosta, A. R. Byrne, J. Kučera, Anal. Chim Acta 146 (1983) 161
23. I. Obrusník, S. Pošta, Geost. Newsletter 7 (1983) 291



# INSTRUMENTÁLNÍ NEUTRONOVÁ AKTIVAČNÍ ANALÝZA POPÍLKŮ A AEROSOLŮ

Ivan Obrusník, ÚJV

Práce shrnuje některé novější výsledky a metodické postupy INAA popílků a aerosolů používané v ÚJV. Komplexní postup INAA s využitím dlouhodobého i krátkodobého ozařování umožňuje stanovení více než 30 prvků ve vzorcích uvedeného typu. Tím lze odlišit popílků emitované elektrárnami spalujícími hnědé uhlí od popílků z velkých zdrojů spalujících mazut, případně i popílků z elektráren spalujících hnědé uhlí odlišného původu. V případě aerosolů jsou výsledky INAA požadových aerosolů pro svou spolehlivost velmi důležité pro charakterizaci znečištění větších územních celků v ČSSR.

## Úvod

Rozvoj průmyslu, energetiky, zemědělství a dalších hospodářských odvětví s sebou přinesl též negativní jev - rostoucí znečišťování životního prostředí člověka. Při kontrole znečišťování prostředí je často nutno stanovovat stopová množství prvků (v mikrogramových i menších množstvích). Tak malá množství prvků lze obvykle stanovit jen moderními, vysoce citlivými analytickými metodami, k nimž se řadí i metody založené na jaderných reakcích. Z nich zatím našla největší uplatnění metoda instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA).

Tato metoda našla uplatnění především pro svou vysokou citlivost, nedestrukční charakter i možnost stanovení velkého počtu prvků současně. Je založena na ozáření vzorků (a standardů) v jaderném reaktoru s následujícím několikerým změřením spekter záření gama v různých časových intervalech od skončení ozařování.

Metoda INAA se pro kontrolu znečišťování životního prostředí, především ovzduší, používá v ÚJV od začátku sedmdesátých let /1,2/, kdy se objevily polovodičové detektory, které způsobily kvalitativní skok v použití této metody. Z počátku byly studovány možnosti použití různých variant INAA při analýze aerosolů, popílků a uhlí /3-7/, později i při analýze lidských vlasů, případně zvířecích chlupů, které slouží jako citlivý indikátor znečištění životního prostředí /8-11/.

V posledních letech byly práce na vývoji postupů INAA při analýze vzorků z oblasti znečišťování ovzduší směřovány na konkrétní cíle v rámci řešení etap státního úkolu P 16 "Ochrana a tvorba životního prostředí".

Pro analýzu vzorků typu popílků nebo uhlí, případně jiných typů emisí, byl vývoj metody INAA zaměřen na získávání dostatečně spolehlivých analytických dat, která by umožnila odlišení jednotlivých velkých emisních zdrojů (elektrárny, teplárny, ocelárny, cementárny atd.), případně druh a kvalitu spalovaného paliva. Data by měla postupně umožnit i určení relativního podílu jednotlivých zdrojů na celkové úrovni znečištění ovzduší (a sekundárně i dalších složek prostředí) v jednotlivých oblastech.

Při použití INAA k analýze aerosolů byl výzkum směřován na vývoj takových postupů, které by umožnily spolehlivé stanovení prvkového složení aerosolu odebraného v relativně čistých (požadových) oblastech. Tento úkol je náročnější než analýza aerosolu z kontaminovaných oblastí, kde je koncentrace samotného aerosolu ve vzduchu i relativní koncentrace toxických prvků v aerosolu relativně vyšší.

## Experimentální část

### Ozařování vzorků

Vzorky spolu se standardy (víceprvkovými) byly ozařeny v jaderném reaktoru VVR-S v ÚJV Řež po dobu 2 hod (dlouhodobé ozařování) nebo 1 minutu (krátkodobé ozařování) tokem neutronů  $2.10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### Měření spekter záření

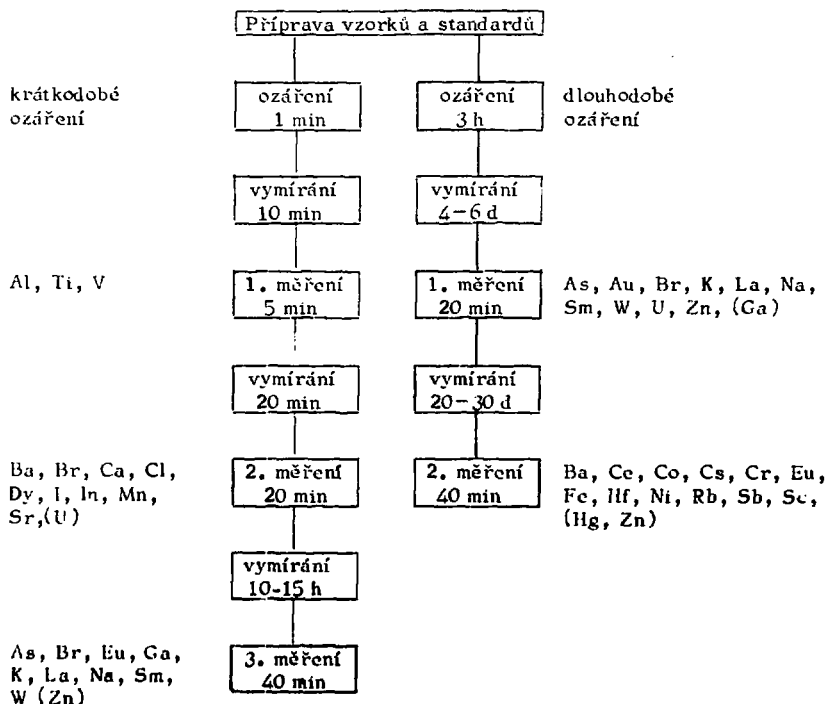
Bylo prováděno 4096 kanálovým spektrometrem Plurimat 20 (Intertechnique) s vestavěným minipočítačem Multi-8 spojeným přes lineární řetězec (Ortec) s polovodičovým koaxiálním Ge(Li) detektorem (ÚJV). Celkové rozlišení systému bylo 2,5 keV; relativní účinnost detekce 5 %, vše měřeno pro 1332 keV fotony  $^{60}\text{Co}$ . Naměřená spektra byla zpracována "on-line" programem PRM 01 verze 2L, který umožňuje i výpočet konečných koncentrací prvků.

### Příprava vzorků

U vzorků popílků a emisí se používají hmotnosti vzorků pro INAA 50 – 60 mg (dlouhodobé ozařování), resp. 20 – 30 mg (krátkodobé ozařování). Hmotnosti uhlí jsou voleny obvykle 2-3krát vyšší. Vzorky aerosolů mívají hmotnosti 1 – 10 mg, přičemž u požadových aerosolů se hmotnosti obvykle blíží hodnotě 1 mg. Vzorky aerosolů jsou analyzovány i s filtrem (membránovým), který slouží k jejich odběru.

#### 1. INAA popílků, uhlí a jiných typů emisí

Byl navržen a odzkoušen postup mnohoprvkové INAA s použitím dlouhodobého i krátkodobého ozařování, který umožňuje stanovení více než 30 prvků. Celkový průběh postupu INAA včetně přehledu stanovovaných prvků vyplývá nejlépe ze schématu na obr. 1. U krátkodobého ozařování se obvykle provádějí dvě měření spekter záření  $\gamma$ . Pouze v případech, kdy nelze z časových nebo jiných důvodů provést INAA s dlouhým ozařováním, umožní třetí měření stanovení některých prvků tvořících nuklidy se středně dlouhými poločasy.



Obr. 1 Schéma postupu INAA aerosolů a popílků

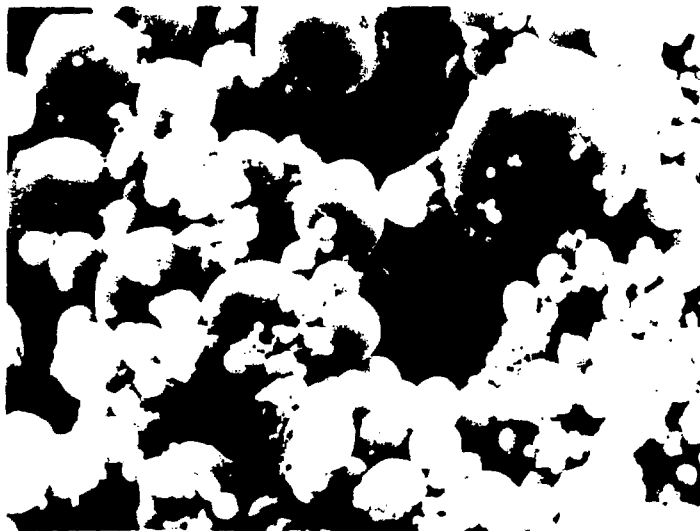
Uvedeným postupem INAA bylo srovnáno prvkové složení popílku (úletu) z několika velkých emisních zdrojů, především z elektráren spalujících hnědé uhlí (jak z Mostecka, tak i z oblasti Prievidze) a ze zdrojů spalujících mazut. Výsledky INAA těchto vzorků jsou shrnuty v tabulce 1, ze které vyplývají podstatné rozdíly ve složení obou typů úletů.

Tab. 1 Srovnání koncentrací některých prvků stanovených metodou INAA v tuhých úletech z velkých zdrojů spalujících různé druhy paliva

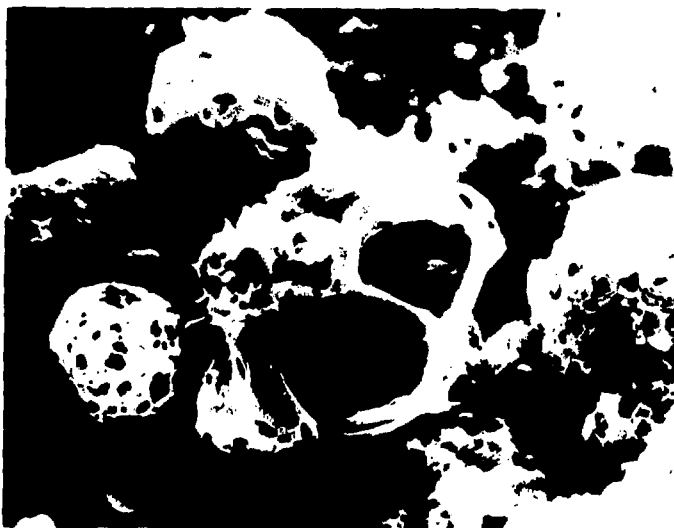
Prvek	Koncentrace prvku v úletu ( $\mu\text{g/g}$ ) *		
	Velké zdroje na hnědé uhlí		Velké zdroje na mazut
	z Mostecka	z Prievidze	
Al (%)	12,1 $\pm$ 1,15	7,0 $\pm$ 1,34	0,21 $\pm$ 1,93
Fe (%)	5,3 $\pm$ 1,05	8,4 $\pm$ 1,46	0,22 $\pm$ 2,51
K (%)	1,6 $\pm$ 1,37	1,4 $\pm$ 1,51	0,03 $\pm$ 2,25
Ca (%)	1,2 $\pm$ 1,45	4,7 $\pm$ 1,16	0,19 $\pm$ 2,8
Ti	1,2 $\pm$ 1,5	0,43 $\pm$ 1,84	< 0,15
Mn	361 $\pm$ 1,35	755 $\pm$ 1,64	26,9 $\pm$ 2,5
Ba	450 $\pm$ 1,52	619 $\pm$ 1,35	< 40
Sr	324 $\pm$ 1,39	234 $\pm$ 1,78	< 40
U	7,0 $\pm$ 1,43	8,3 $\pm$ 1,34	0,27 $\pm$ 2,4
Dy	6,0 $\pm$ 1,38	5,0 $\pm$ 1,21	< 0,3
Ce	135 $\pm$ 1,32	59 $\pm$ 1,12	1,6 $\pm$ 2,13
Se	82 $\pm$ 5,0	78 $\pm$ 1,43	5,9 $\pm$ 1,84
Cr	181 $\pm$ 1,14	129 $\pm$ 1,57	13,0 $\pm$ 1,45
Sc	31 $\pm$ 1,33	26 $\pm$ 1,39	0,32 $\pm$ 1,82
Rb	138 $\pm$ 1,12	101 $\pm$ 1,31	2,6 $\pm$ 1,56
Th	15,2 $\pm$ 1,29	8,3 $\pm$ 1,16	0,16 $\pm$ 1,31
Cs	33 $\pm$ 1,08	48 $\pm$ 1,49	0,18 $\pm$ 1,75
Eu	2,3 $\pm$ 1,63	1,16 $\pm$ 1,26	< 0,1
Co	53 $\pm$ 1,30	25 $\pm$ 2,14	6,5 $\pm$ 1,67
Sm	10,8 $\pm$ 1,40	5,4 $\pm$ 1,30	0,16 $\pm$ 1,81
As	470 $\pm$ 2,82	4590 $\pm$ 1,48	17,3 $\pm$ 1,40
Ga	73 $\pm$ 2,37	-	1,9 $\pm$ 1,22
Na	2670 $\pm$ 2,19	7110 $\pm$ 1,27	520 $\pm$ 1,87
La	69 $\pm$ 1,36	23 $\pm$ 1,16	1,6 $\pm$ 1,82
V	287 $\pm$ 1,4	121 $\pm$ 1,78	4570 $\pm$ 1,44
Ni	67	< 50	2450 $\pm$ 1,49
Cl	75 $\pm$ 1,44	400 $\pm$ 1,67	640 $\pm$ 6,2

\* Jsou uvedeny hodnoty geometrických průměrů pro 5 (Mostecko) a 3 zdroje (Prievidza a mazutová topeniště)

Obecně lze říci, že popálek vzniklý při spalování mazutu obsahuje mnohem nižší koncentrace minoritních i stopových prvku ve srovnání s popálkem emitovaným elektrárnami spalujícími hnědé uhlí nízké kvality. Na druhé straně ovšem mazutový popálek obsahuje řádově mnohem vyšší koncentraci vanadu a niklu, které se do mazutu dostávají při zpracování ropy. Tyto závažné rozdíly v prvkovém složení úletu z obou typů emisních zdrojů mohou pomoci při jejich identifikaci, resp. při určování jejich podílu na celkovém zamoření některých oblastí. Rozdíly mezi oběma typy úletu lze rozpoznat i pod rastrovacím elektronovým mikroskopem (obr. 2 a 3), na detailech jsou krásně vidět charakteristické kulové částice popálku, které bývají často duté.



Obr. 2 Snímek částic elektrárenského popálku pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Palivo: hnědé uhlí z Mbstocka (zvětšení 2000x).



Obr. 3 Snímek částic popálku z mazutové teplárny pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Palivo:mazut (zvětšení 2000x)

Z tabulky 1 jsou též vidět rozdíly ve složení úletu z elektráren spalujících severočeské uhlí a uhlí z oblasti Prievidze. Pro zdroje spalující severočeské hnědé uhlí je charakteristická vyšší koncentrace Al, Ti, Co, Cr, Ce, La, Sm, Th a V, zatímco v úletech z oblasti Prievidze najdeme především vysoký obsah As, ale též Ca, Fe, Mn, Na a Cl.

## 2. Analýza požadových aerosolů metodou INAA

ČSSR se prostřednictvím Českého hydrometeorologického ústavu zúčastňuje "Koordinačního programu monitorování a hodnocení dálkového přenosu znečištění ovzduší v Evropě" (EMEP). Pro tento úkol je třeba pravidelně získávat data o koncentracích aerosolů z regionálních stanic, která charakterizují úroveň znečištění většího území, nikoliv jen lokální extrémní úroveň znečištění ovzduší. Právě při získávání těchto koncentračních dat o aerosolech z "požadových" stanic se velmi dobře osvědčuje metoda INAA vyvinutá v ÚJV.

Ukazuje se, že pro celkové zhodnocení významu jednotlivých toxických i dalších prvků v aerosolu je nezbytné provádět INAA s využitím jak dlouhodobé, tak i krátkodobé aktivace (viz obr. 1). Samotné výsledky analýz požadových aerosolů jen pomocí dlouhodobého ozařování, kterým lze ve vzorcích stanovit prvky jako Sm, U, Cu, As, Br, Na, K, Au, La, W, Se, Ce, Th, Cr, Cs, Sc, Zn, Fe, Co a Sb (viz tabulka 2), sice poskytují velmi rozsáhlou informaci o procesu znečišťování ovzduší na území našeho státu, ale ukazuje se, že údaje o dalších prvcích, stanovitelných metodou INAA s krátkodobou aktivací, jako V, Al, Ca, Mn atd., celkovou informaci značně zpřesní. Je to způsobeno tím, že koncentrace těchto prvků jsou buď relativně vysoké a ve vzorcích homogenně rozdělené (Al), nebo jsou pro některé zdroje velmi charakteristické (V pro spalování naftových produktů).

Tab. 2 Výsledky INAA požadových aerosolů (Svratouch)  
Podmínky: Filtry Synpor 4(Ø 35 mm), prosáto 117 - 155 m<sup>3</sup> vzduchu (vzorky 1 - 3),  
prosáto 27 - 36 m<sup>3</sup> vzduchu (vzorky 4 - 6). Celková koncentrace aerosolu  
40 - 50 µg/m<sup>3</sup>.

Číslo vzorku	K o n c e n t r a c e p r v k u (ng/m <sup>3</sup> )									
	Sm	U	Cu	As	Br	Na	K	Au	La	W
1	0,021	0,066	11,6	1,6	1,49	211	39,8	0,0031	0,063	0,26
2	0,010	0,032	11,6	1,4	0,93	63,2	79,3	0,0028	0,044	0,06
3	0,028	0,014	55,6	2,2	1,82	122	97	0,0024	0,17	0,22
4	0,13	0,28	70,6	3,5	4,20	178	277	0,0046	0,35	0,23
5	0,097	0,26	28,0	6,8	3,06	196	213	0,0087	0,38	0,41
6	0,13	0,45	9,1	3,3	3,47	141	239	0,0036	0,44	0,27
Číslo vzorku	Se	Ce	Th	Cr	Cs	Sc	Zn	Fe	Co	Sb
1	0,21	0,41	0,031	2,22	0,059	0,044	67,6	143	<0,2	0,48
2	0,075	0,11	0,012	1,14	0,042	0,020	139	59	<0,2	0,37
3	0,43	0,29	0,053	3,76	0,084	0,081	77	200	<0,2	0,74
4	1,16	0,31	0,048	3,95	0,22	0,14	112	450	0,24	1,42
5	0,84	0,37	0,078	3,82	0,28	0,15	117	312	<0,1	1,64
6	0,64	0,82	0,037	23,0	0,20	0,13	85	285	0,16	1,70

Tab. 3 Výsledky analýzy referenčního městského aerosolu NBS SRM 1648 metodou s krátkou aktivací (8 stanovení, hmotnost aerosolu 5 mg)

Prvek	Nalezená koncentrace (ppm)	Hodnota NBS (ppm) 713/
Al (%)	3,22 ± 0,09	3,22 ± 0,11
Ba	651 ± 29	737
Br	498 ± 25	500
Cu (%)	5,79 ± 0,37	-
Cl	4580 ± 100	4500
Cu	604 ± 86 *	609 ± 27
Dy	2,6 ± 0,2	-
I	16,8 ± 2,5 *	20
In	0,88 ± 0,06	1,0
Mn	765 ± 21	860
Sr	212 ± 25 *	-
Ti	4080 ± 210	4000
U	5,79 ± 0,82 *	5,5 ± 0,1
V	130 ± 6	140 ± 3

\* - blízko nebo pod mezí stanovitelnosti

Metoda INAA aerosolu s krátkodobým ozařováním dává pro stanovení prvku tvořících krátkodobé nuklidy dostatečně spolehlivé hodnoty, což bylo prokázáno experimentálně analýzou referenčního aerosolu SRM1648 z amerického NBS (viz tabulka 3). Konečný postup hodnocení aerosolu odebraných v síti EMEP i bližší zkoumání procesu znečišťování ovzduší pak provádí na základě dat z INAA, ale i z jiných metod (především z atomové absorpční spektrometrie) ČHMÚ pomocí složitých výpočetních programů založených na faktorové a shlukové analýze.

Ukazuje se, že INAA dodává velmi spolehlivé výsledky o koncentracích řady prvku v aerosolech, zvláště při stanovení prvku jako As, Se, Th, U, V a Mn, které lze jen obtížně stanovit jinými metodami chemické analýzy.

#### Poděkování

Autor děkuje J. Blažkovi z VÚ vzduchotechniky v Praze za laskavé zhotovení snímku částic popílku pod elektronovým rastrovacím mikroskopem.

#### Literatura

1. I. Obrusník, B. Stárková, Radioisotopy 14 (1973) 437
2. J. Šantroch, I. Obrusník, Radioisotopy 14 (1973) 449
3. B. Stárková, J. Blažek, I. Obrusník, Ochrana ovzduší 7 (1975) 37
4. I. Obrusník, B. Stárková, J. Blažek, J. Radioanal. Chem. 31 (1976) 495
5. I. Obrusník, B. Stárková, J. Blažek, Proc. Int. Symp. on the Development of Nuclear Based Techniques for the Measurement, Detection and Control of Environmental Pollutants, Paper SM-206/12, IAEA, Vienna, 15-19. 3. 1976
6. B. Stárková, J. Blažek, I. Obrusník, Ochrana ovzduší 7 (1975) 113
7. J. Šantroch, I. Obrusník, Ochrana ovzduší 9 (1975) 129
8. I. Obrusník, B. Bencko, Radiochem. Radioanal. Lett. 38 (1979) 189
9. I. Obrusník, B. Stárková, J. Blažek, V. Bencko, J. Radioanal. Chem. 54 (1979) 311
10. I. Obrusník, O. Skřivánek, M. Umlaufová, Acta (Hyg. Epidemiol. Microbiol. 10 (1980) 6
11. I. Obrusník, J. Paukert, J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles 83 (1984) 397
12. I. Obrusník, Radioaktivita a život. prostředí 6 (1983) 351
13. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 1648 - Urban Particulate Matter, Office of Standard Reference Materials, National Bureau of Standards, Washington 1982

## ANALYTICKÉ METODY POUŽÍVANÉ PRO POTŘEBY ZÁRUK

Jan Lukavský, ČSKAE

Jsou uvedena významná množství jaderných materiálu z hlediska záruk a doby jejich konverze na materiál pro jadernou zbraň. Je diskutována detekční doba a statistický výběr vzorku pro analytickou kontrolu a charakterizována role Ústřední kontrolní laboratoře ÚJV.

Cílem záruk MAAE je včasná detekce zneužití významných množství jaderných materiálu z mírové jaderné činnosti k výrobě jaderné zbraně nebo pro jiné neznámé účely. Aby MAAE dosáhla tohoto cíle, provádí řadu opatření v oblasti ověřování jaderných materiálu. Tato opatření můžeme v zásadě rozdělit do dvou skupin. Jsou to evidence jaderných materiálu a opatření dozoru a kontejnmentu (optický dozor, počítání atd.). Kontrolní opatření však neprovádí pouze MAAE, ale i stát, který prostřednictvím svého státního systému pro evidenci a kontrolu jaderných materiálu (dále jen státní systém) dozírá, zda jsou jaderné materiály v jednotlivých jaderných zařízeních používány pro určené činnosti. V ČSSR je řízením státního systému pověřena ČSKAE.

Nedílnou součástí kontrolních činností v oblasti jaderných materiálu je ověřování množství a kvality jaderných materiálu - provádění jejich analýz. Vzhledem k potřebám záruk a k povaze kontrolovaných materiálu mají použité analytické metodiky svá specifika. Pro objasnění požadavků na tyto metody je nutné si nejdříve všimnout základních kvantitativních ukazatelů pro uplatňování záruk a pro vyhodnocení efektivnosti zárukové činnosti. MAAE se ve své kontrolní činnosti zaměřuje na ověření, že se příslušný stát nesnaží získat jadernou zbraň. Proto je významné množství definováno jako prahové množství jaderného materiálu potřebné k výrobě jaderné zbraně. Významná množství jednotlivých druhů jaderných materiálu jsou uvedena v tabulce 1.

Tab. 1 Významná množství jaderných materiálu

Materiál	Významná množství	Vztahuje se na
Plutonium	8 kg	prvek
Uran 233	8 kg	izotop $^{233}\text{U}$
Uran s obohacením $^{235}\text{U}$ vyšším než 20 %	25 kg	izotop $^{235}\text{U}$
Uran s obohacením $^{235}\text{U}$ nižším než 20 %	75 kg	izotop $^{235}\text{U}$
Thorium	20 t	prvek

Je samozřejmé, že z hlediska státního systému musí být jako významná množství uvažována podstatně nižší množství jaderných materiálu, než je tomu pro účely záruk MAAE, neboť stát se musí chránit i proti zneužitím jaderných materiálu z hlediska jejich toxicity, radioaktivity, vývozu do zahraničí atd. Určení významného množství je v tomto případě též závislé na druhu činnosti, ve které se jaderný materiál používá, na jeho celkovém množství, složení atd.

Dalším kvantitativním ukazatelem, který ovlivňuje volbu analytických metod, je tzv. detekční doba. Detekční doba je definována jako nejmenší interval, který může uplynout od případného zneužití jaderných materiálu k inspekci MAAE (příp. inspekci státního systému), kterou se zneužití zjistí bez rizika, že bude za tuto dobu možné vyrobit jadernou zbraň, příp. jaderný materiál použít k jiným nezákonným cílům. Detekční doba se odvozuje od doby konverze, která představuje minimální dobu potřebnou k převedení jaderného materiálu do kovové formy vhodné pro jadernou zbraň, a její hodnota řádově době konverze odpovídá. Doby konverze pro různé druhy jaderných materiálů používané MAAE jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tab. 2 Doba konverze výchozího jaderného materiálu na materiál vhodný pro jadernou zbraň

Výchozí materiál	Doba konverze
Kovové Pu, uran s obohacením $^{235}\text{U}$ vyšším než 20 %	7 - 10 dnů
$\text{PuO}_2$ , $\text{Pu}(\text{NO}_3)_2$ nebo obdobné sloučeniny vysoce obohaceného uranu ( $^{235}\text{U}$ , $^{233}\text{U}$ )	1 - 3 týdny
Pu, vysoce obohacený uran ( $^{235}\text{U}$ , $^{233}\text{U}$ ) v ozářeném palivu	1 - 3 měsíce
Uran obsahující méně než 20 % $^{235}\text{U}$ , $^{233}\text{U}$ nebo Th	1 rok

tečeno odebráním celých dávek jaderných materiálů najednou a jejich nahrazením maketami, pak samozřejmě potřebujeme pouze kvalitativní analytickou metodu, která pouze určí, zda se jedná o jaderný materiál nebo o náhražku. Pokud předpokládáme, že zneuzítí významného množství bude uskutečněno odebráním částí různých dávek jaderných materiálů, pak musíme použít už metody kvantitativní, kterými lze zjistit, že v měřených dávkách je menší množství jaderných materiálů, než je deklarováno.

Při kontrole jaderných materiálů není ve většině případů možné provést 100 % overení veskerých položek inventáře. Důvodem jsou zejména časová omezení a kapacita příslušných laboratorů. Proto je nutné provádět statistický výběr vzorků, který nám s danou pravděpodobností zaručí, že získané výsledky lze vztáhnout na celý inventář. MAAE používá pro určení počtu vzorků z dané skupiny dávek jaderných materiálů následujícího postupu.

Jde-li o určení počtu vzorků pro kvalitativní overení, že dané dávky obsahují deklarovaný jaderný materiál, vychází se ze vzorce (gross defect test)

$$N = N_0 (1 - \beta \exp \bar{X}/G), \text{ kde je}$$

$N$  - počet vzorků;  $N_0$  - počet dávek;  $\beta$  - pravděpodobnost, že anomálie nebude detegována;  $G$  - množství jaderných materiálů, jehož zneuzítí musí být s danou pravděpodobností  $(1 - \beta)$  indikováno (zpravidla se rovná významnému množství);  $\bar{X}$  - průměrné množství jaderných materiálů v dávce.

Pokud však předpokládáme, že jaderné materiály byly odejímány po částech z jednotlivých dávek, určíme počet vzorků ( $N$ ) dle následujícího vzorce (partial defect test)

$$N = N_0 (1 - \beta \exp \gamma \bar{X}/G), \text{ kde je}$$

$\gamma$  - podíl jaderných materiálů v dávce, jehož nepřítomnost daná metoda zjistí.

V praxi použití výše uvedených výpočtů znamená, že když u určeného počtu vzorků neobjevíme anomálie (odchylku od deklarované skutečnosti), pak si můžeme být s danou pravděpodobností jisti, že nedošlo ke zneuzítí jaderného materiálu v množství vyšším než významné množství. MAAE zpravidla požaduje pravděpodobnost 95 %, což odpovídá  $\beta = 0,05$ .

Důležitým požadavkem na analytické metody pro účely záruk je jejich operativnost. Inspektoři potřebují, aby mohli co nejrychleji vyhodnotit výsledky analýz a vztáhnout je na celý soubor dávek v daném zařízení. Proto je všeobecně dávána přednost nedestruktivním metodám, které nevyžadují časově náročný odběr vzorku a jejich transport do speciálních laboratorů. Tyto metody však vyžadují složité zařízení a v řadě případů dosud nevyhovují svou přesností. Proto i přes všechny výhody nedestruktivních metod nelze opomenout klasické chemické analytické metody a zejména metody hmotnostní spektrometrie, které svou přesností nedestruktivní metody dosud výsoco převyšují.

V této souvislosti je nutné vyzvednout úlohu Ústřední kontrolní laboratoře ÚJV která je součástí sítě laboratorů MAAE a patří mezi její nejspolehlivější členy. Laboratoř ÚJV se za leta spolupráce s MAAE plně osvědčila a prokázala, že v oblasti destruktivních analýz jaderných materiálů patří do světové špičky. Tato skutečnost má i důležitý politický význam, neboť tímto způsobem se ČSSR zapojila i do aktivní kontrolní činnosti MAAE. Ústřední kontrolní laboratoř ÚJV se nepodílí pouze na práci MAAE, ale je důležitým článkem čs. státního systému pro evidenci a kontrolu jaderných materiálů. V rámci resortního úkolu "Kontrola jaderných materiálů pro účely záruk" byl připraven soubor analytických metod, které umožňují kontrolu všech jaderných materiálů používaných v ČSSR. Tím dostal státní systém důležitý nástroj pro svoji kontrolní činnost a zvýšila se jeho schopnost nezávislé kontroly, což se kladně projevuje i ve vztahu ke kontrolní činnosti MAAE v ČSSR.

Je jasné, že jak doba detekce, tak i velikost významného množství přímo ovlivňují požadavky na přesnost použitých analytických metod. Čím je významné množství menší a detekční doba kratší, tím musí být použité analytické metody přesnější a pohotovější.

Požadavek na přesnost analytických metod je též odvozen od předpokládaného scénáře případného zneuzítí jaderných materiálů. Pokud předpokládáme, že zneuzítí významného množství bude uskuteč-



# STANOVENÍ VYBRANÝCH PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN V TECHNOLOGICKÝCH MATERIÁLECH NEUTRONOVOU AKTIVAČNÍ ANALÝZOU A ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ

Vera Speváčková, FJFI ČVUT, Severin Pošta, ÚJV

Byly studovány možnosti a podmínky stanovení prvku vzácných zemin v jejich směsi metodami neutronové aktivační analýzy a atomové absorpční spektrometrie. Obě metodiky byly porovnány z hlediska možných interferencí a byly vypracovány postupy pro stanovení vybraných prvku vzácných zemin.

V současné době se výrazně projevuje důležitost prvku vzácných zemin (VZ) v různých oborech moderní technologie. V souvislosti s tím stoupají nároky na jejich separaci, čištění a na stanovení jak sumy VZ, tak i jednotlivých prvku. Z přehledu literatury vyplývá, že zvláštní zájem analytiků se soustřeďuje na aplikaci rychlých instrumentálních metod /1/. K těmto účelům se vyvíjejí hlavně metody emisní spektrometrie a rentgenofluorescenční analýzy. Méně informací je k dispozici o metodách atomové absorpční spektrometrie /2-5/. Údaje o využití neutronové aktivační analýzy pro technologické účely chybí vůbec. Obě poslední metody se vyznačují vysokou citlivostí a selektivitou, přičemž metoda neutronové aktivační analýzy (NAA) umožňuje stanovení bez pracovního rozkladu vzorku. Na výhody NAA při stanovení VZ bylo poukázáno při analýzách geologických materiálů, kde vedle velice nízké meze stanovitelnosti bylo dosaženo i vysoké přesnosti a správnosti /1,6/. V tabulce 1 je provedeno porovnání používaných metod z hlediska jejich citlivosti /2,5,6/.

Tabulka 1 Srovnání mezí detekce pro jednotlivé prvky VZ při použití různých metod

Prvek	XRF (g)	Hmotová spektrometrie (g)	Emisní spektrometrie (g)	AAS - plamenová ( $\mu\text{g/ml}$ )	AAS - bezplamenná (g)	NAA (g)
La		$1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	28		
Ce		$1 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$			$1 \cdot 10^{-8}$
Pr	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	18	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Nd	$6 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	6,3	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Sm	$6 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$	6,6	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-11}$
Eu	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-9}$	0,34	$4,7 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-13}$
Gd	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	19	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Tb	$3 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$	8	$7 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$
Dy	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-8}$	0,67	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-13}$
Ho	$3 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	0,76	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$
Er	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	0,46	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Tm	$4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	0,27	$3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-9}$
Ab	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$	0,07	$3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Lu		$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-7}$		$2 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-12}$

Cílem naší práce bylo studium problematiky stanovení prvku VZ jak odděleně, tak i v jejich směsi. Obě metody byly porovnány na analýzách technologických koncentrátů.

Problémátika NAA

Pro většinu prvků VZ jsou typické značně vysoké hodnoty aktivacíních průřezů pro reakci  $n, \gamma$ , z čehož vyplývá vysoká citlivost stanovení. Díky dostatečně rozdílným poločasům rozpadu je možné vhodnou volbou doby ozáření a vyměření optimalizovat podmínky stanovení. V tabulce 2 jsou uvedeny některé důležité charakteristiky jednotlivých zonn, ze kterých je možné odvodit vhodné ozáření podmínky.

Tabulka 2 Důležité jaderné charakteristiky nuklidů VZ

Nuklid		Izotopické zastoupení (%)	Číselný průřez pro tepelné neutrony		Poločas rozpadu	Energie gama-záření (keV; %)
tercioví	aktivní		absorpční $\sigma_a$ ( $\text{fm}^2 \cdot 10^{-2}$ )	aktivační $\sigma_0$ ( $\text{fm}^2 \cdot 10^{-2}$ )		
$^{139}\text{La}$	$^{140}\text{La}$	99,91	9,2	9,03-0,33	40,23h	328,8(18,5); 487,0(23,0) 817,8(22,3); 1596,2(97,1)
$^{140}\text{Ce}$	$^{141}\text{Ce}$	88,48	0,6	0,57-0,02	32,5 d	145,4(48)
$^{142}\text{Ce}$	$^{143}\text{Ce}$	11,07		0,97-0,05	33,0 h	293,2(20,5); 662,0(6,0)
$^{141}\text{Pr}$	$^{142\text{m}+s}\text{Pr}$	100	11,7	11,7-0,3	19,16 h	1573,5(3,7)
$^{146}\text{Nd}$	$^{147}\text{Nd}$	17,22	49	1,3-0,1	10,99 d	91,1(28); 531,0(13,7)
$^{148}\text{Nd}$	$^{149}\text{Nd}$	5,73		2,48-0,14	1,73 h	211,3(24); 276,1(0,2)
$^{150}\text{Nd}$	$^{151}\text{Nd}$	5,60		0,94-0,02	12,0 m	117,1(25); 250,0(11,6)
$^{152}\text{Sm}$	$^{153}\text{Sm}$	26,63	5900	200-0	46,8 h	103,2(28)
$^{154}\text{Sm}$	$^{155}\text{Sm}$	22,73		5,5-1,1	28,5 m	101,3(72,7)
$^{157}\text{Eu}$	$^{152\text{m}}\text{Eu}$	47,77	2700	3211-82	9,3 h	821,6(131); 963(12)
	$^{152}\text{Eu}$			7935-73	13,4 r	121,8(33,2); 322,3(31,2) 778,9(17,2); 962(17,3) 1112,16(2); 1408,1(22,3)
$^{158}\text{Gd}$	$^{159}\text{Gd}$	24,87	49000	2,5-0,5	18,0 h	364,0(10)
$^{160}\text{Gd}$	$^{161}\text{Gd}$	21,90		0,77-0,02	3,0 r	315,3(20,3); 361,0(61)
$^{159}\text{Tb}$	$^{160}\text{Tb}$	100	25	25,5-1,1	72,3 d	298,2(12); 819,3(30) 966,2(22,5); 1173,1(15,7)
$^{162}\text{Dy}$	$^{165}\text{Dy}$	28,18	940		1,26 m	108,2(21,2); 517,7(11)
	$^{165\text{m}+s}\text{Dy}$			2700-75	2,35 h	92,7(2); 279,8(0,5)
$^{165}\text{Ho}$	$^{166}\text{Ho}$	100	65	63-3	26,8 h	80,6(6,2); 1380,0(0,93)
$^{170}\text{Er}$	$^{171}\text{Er}$	14,88	100	5,7-0,2	7,52 h	111,6(20,5); 207,9(28,0) 308,3(62,2)
$^{169}\text{Tm}$	$^{170}\text{Tm}$	100	106	103-3	130 d	82,3(10)
$^{168}\text{Yb}$	$^{169\text{m}+s}\text{Yb}$	0,140	37	3270-100	30,7 d	110,0(18); 130,7(11) 177,0(22); 198,0(35)
	$^{174}\text{Yb}$			65-5	4,19 d	282,6(2,9); 396,1(6,2)
$^{176}\text{Yb}$	$^{177\text{m}+s}\text{Yb}$	12,73		2,4-0,2	1,9 h	150,2(17,2); 1080,1(4,7)
$^{175}\text{Lu}$	$^{176\text{m}}\text{Lu}$	97,40	74	15,1-1,2	3,69 h	88,2(8,8)
$^{176}\text{Lu}$	$^{177\text{m}+s}\text{Lu}$	2,60		2093-50	6,7 d	113,0(6,6); 208,2(11)

Nejdůležitější interference, které mají původ v jaderných vlastnostech VZ, lze rozdělit do následujících skupin:

- vliv změny hustoty a spektra neutronového toku vně i uvnitř vzorku a standardu,
- úbytek jader schopných aktivace vlivem jaderných přeměn při ozáření,
- interference vedlejšími, bočními a následnými jadernými reakcemi.

Vysoké absorpční průřezy způsobují, že vnitřní vrstvy vzorku jsou ozařovány menším tokem neutronů; uplatňuje se tzv. samostínící efekt, pro který byly navrženy různé korekční vztahy /7/. V těchto vztazích však nejsou zahrnuty všechny ovlivňující faktory, a proto jsou v praxi výhodné semiempirické vztahy, odvozené ze stanovené závislosti samostínícího faktoru na plošné hustotě sledovaného prvku ve vzorku /8,9/.

Přehled významných interferenčních jaderných reakcí je uveden v tabulce 3.

Tabulka 3 Interferující jaderné reakce při stanovení prvků VZ neutronovou aktivační analýzou

Prvek		Reakce
stanovovaný	rušící	
La - Lu	U	$^{235}\text{U} (n, f)$ akt. lanthanidy
Ce	Pr, Nd	$^{141}\text{Pr} (n, p)$ $^{141}\text{Ce}$ , $^{144}\text{Nd} (n, \alpha)$ $^{141}\text{Ce}$
Sm	Eu	$^{153}\text{Eu} (n, p)$ $^{153}\text{Sm}$
Lu	Yb	$^{176}\text{Yb} (n, \gamma)$ $^{177}\text{Yb} (\beta^-)$ $^{177}\text{Lu}$
La	Ce	$^{138}\text{Ce} (n, \gamma)$ $^{139}\text{Ce} (EZ)$ $^{139}\text{La} (n, \gamma)$ $^{140}\text{La}$
Ce	La	$^{139}\text{La} (n, \gamma)$ $^{140}\text{La} (\beta^-)$ $^{140}\text{Ce} (n, \gamma)$ $^{141}\text{Ce}$
Eu	Sm	$^{152}\text{Sm} (n, \gamma)$ $^{153}\text{Sm} (\beta^-)$ $^{153}\text{Eu} (n, \gamma)$ $^{154}\text{Eu}$
Sm	Eu	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma)$ $^{152}\text{Eu} (EZ)$ $^{152}\text{Sm} (n, \gamma)$ $^{153}\text{Sm}$
Gd	Eu	$^{151}\text{Eu} (n, \gamma)$ $^{152}\text{Eu} (\beta^-)$ $^{152}\text{Gd} (n, \gamma)$ $^{153}\text{Gd}$
Ho	Dy	$^{164}\text{Dy} (n, \gamma)$ $^{165}\text{Dy} (\beta^-)$ $^{165}\text{Ho} (n, \gamma)$ $^{166}\text{Ho}$
Lu	Yb	$^{174}\text{Yb} (n, \gamma)$ $^{175}\text{Yb} (\beta^-)$ $^{175}\text{Lu} (n, \gamma)$ $^{176}\text{Lu}$
La	Ba	$^{138}\text{Ba} (n, \gamma)$ $^{139}\text{Ba} (\beta^-)$ $^{139}\text{La} (n, \gamma)$ $^{140}\text{La}$
Lu	Hf	$^{174}\text{Hf} (n, \gamma)$ $^{175}\text{Hf} (EZ)$ $^{175}\text{Lu} (n, \gamma)$ $^{176}\text{Lu}$

Problémem při stanovení VZ metodou NAA je interpretace velmi složitých gama-spekter. Někdy je nutné i použití méně intenzivních čar, které nejsou ovlivněny jinými nuklidy, nebo použití výpočetní techniky pro rozlišení multiplétů.

### Problematika AAS

Metoda atomové absorpční analýzy (AAS) je vysoce specifická metoda, a proto patří mezi potenciálně vhodné metody pro stanovení jednotlivých prvků VZ v jejich směsi. Použití plamenové techniky se nevyznačuje pro některé prvky zvláště vysokou citlivostí (La, Ce) (viz tabulka 1). Zavedením bezplamenné techniky se zvýšila citlivost, ovšem při použití grafitových kyvet vyvstal problém tvorby stabilních karbidů VZ s povrchem kyvety, které zůstávají deponovány v grafitové kyvetě. Zlepšení bylo dosaženo použitím pyrolytických grafitových kyvet, kyvet chemicky upravených (např. Ta) a v poslední době zavedením wolframové kyvety (WETA), kde tento problém zcela odpadl.

Interference, které přicházejí v úvahu při stanovení VZ pomocí AAS, jsou odlišné od těch, které byly uvedeny u metody NAA:

- Právě spektrální interference nejsou příliš významné a vysoká rozlišovací schopnost přístroje může eliminovat většinu z nich. V tabulce 4 je uvedeno několik příkladů, zahrnujících i thorium a yttrium, které doprovázejí VZ.
- Vlivy matrice - vzhledem k tomu, že atomizační teploty VZ jsou vysoké, lze některé vlivy matrice (solnost) odstranit vhodně zvoleným pracovním programem. Vlivy příměsí vzácných zemin však takto odstranit nelze, a proto je nutné prostudovat tyto vlivy experimentálně.

Tabulka 4 Spektrální interference při stanovení prvku VZ

Stanovovaný prvek $\lambda$ (nm)	Er 400,8	Gd 368,41	Ho 410,38	Nd 492,45	Tm 371,79
Interference $\lambda$ (nm)	Yb 398,8	Tm 371,79	Th 371,94	Y 410,24	Pr 495,14

Experimentální část

Zařízení

Měření pro NAA se prováděla na gamaspektrometrickém systému Plurimat (koaxiální detektor Ge(Li), rozlišení 2,5 keV pro E $\gamma$  1332 keV, předzesilovač ORTEC 120 3F, zesilovač ORTEC 452, obnovitel základní hladiny ORTEC 438, konvertor CT 102-Intertechnique, 4096 kanálový analyzátor Plurimat 20 s minipočítačem Multi 8).

Měření AAS se prováděla na přístroji Varian AA-875 spojeném s grafitovou květou GTA 95 (teplotní rozsah 40 – 3000 °C, maximální teplotní nárůst 2000 °C/s, dávkování 5–10  $\mu$ l roztoku, pyrolytická květa, pracovní režim v argonu).

Standardní roztoky jednotlivých VZ byly připraveny z jejich solí (čistota min. 99,9%) a jejich obsah byl stanoven chelatometricky.

Vzorky byly homogenizovány a pro účely NAA ředěny glukózou tak, aby jejich výsledná koncentrace byla 1 – 2%. Ozařování bylo prováděno v jaderném reaktoru VVR-S ÚJV Řež, charakteristická hustota toku neutronů byla 4,5.10<sup>16</sup> m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> při výkonu 1 MW. Každé transportní pouzdro obsahovalo vzorek nebo standard s monitory Au a Mn, které sloužily ke kontrole ozařovacích podmínek.

Pro analýzu AAS byly vzorky rozpouštěny kombinovaným způsobem směsí HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a tavením nerozpustného zbytku s metaboritanem litným. Teplotní program byl optimalizován za současné kontroly průběhu na obrazovce GTA 95.

Navržené postupy obou metodik jsou uvedeny v tabulkách 5 a 6.

Tabulka 5 Pracovní podmínky při stanovení vybraných prvků VZ pomocí NAA

Doba ozařování (s)	Vymírání (s)	Doba měření (s)	Mrtvá doba (%)	Geometrie (cm)	Měřené radionuklidy (E $\gamma$ keV)
60	180	200	25	10	<sup>161</sup> Gd (314,6) ; <sup>165m</sup> Dy (515,5) <sup>140</sup> La (1596,2) ; <sup>151</sup> Nd (117,1) <sup>155</sup> Sm (104,2) ; <sup>152m</sup> Eu (963,5)
60	600	1000	20	10 (5)	<sup>151</sup> Nd (117,1) ; <sup>149</sup> Nd (211,3) <sup>155</sup> Sm (104,2) ; <sup>165</sup> Dy (94; 545,7) <sup>140</sup> La (1596,2) ; <sup>143</sup> Ce (293,3) <sup>142</sup> Pr (1575,9) ; <sup>152m</sup> Eu (963,5)
180-300	5-10.10 <sup>4</sup>	1000-5000	-	10,5	<sup>140</sup> La (1596,2) ; <sup>143</sup> Ce (293,3) <sup>153</sup> Sm (103) ; <sup>152m</sup> Eu (963,5) <sup>142</sup> Pr (1575,9)

Tabulka 6 Pracovní podmínky při stanovení některých prvků VZ atomovou absorpční spektrometrií

Prvek	$\lambda$ (nm)	Proud lampy (mA)	Štěrbina (nm)	Teplota atomizace (°C)	Detekční limit (g)
Eu	459,4	10		2600	2,5.10 <sup>-11</sup>
Nd	492,5	20	0,2 R	2600	2,5.10 <sup>-9</sup>
Pr	495,1	10	0,5 R	2600	3,7.10 <sup>-9</sup>
Cd	368,4	20	0,2 R	2700	1,5.10 <sup>-8</sup>

plyn : argon (0,1 – 3 l/min)

## Výsledky a diskuse

### 1. NAA

Použití krátkodobé aktivace zjednodušuje problémy vedlejších a následných reakcí, zůstává zde však stále problém samostínění. Byly proto sledovány podrobněji závislosti samostíněcího faktoru na koncentraci VZ a porovnány s jeho vypočtenými hodnotami podle /10/. Srovnání těchto hodnot ukázalo, že rušivý vliv samostínění je možné zanedbat zředěním vzorků inertním materiálem tak, aby koncentrace VZ byla nižší než 10-2 %.

Vzhledem ke složitosti problematiky byly ozařovací podmínky hledány experimentálně.

### 2. AAS

Byly sledovány oba typy atomizace - plamenová i bezplamenná, avšak větší orientace spočívala právě v použití bezplamenné techniky. I přes používání pyrolyticky upravené květy byla pozorována tvorba stabilních karbidů. Po každém stanovení bylo nutné "čištění" květy vyhřátím na teplotu 2900 K po dobu 7 - 8 s. Z technických důvodů byly sledovány prvky Eu, Gd, Pr a Nd. Byl studován vliv makrokomponent na jejich stanovení a bylo nalezeno, že jejich působení na signály daných prvků není stejný. Např. u Eu docházelo v obou případech ke snížení signálu, zatímco u Gd a Pr došlo k jeho zvýšení, u Nd přítomnost ceru měla vliv negativní, přítomnost lanthanu pozitivní. Z těchto důvodů bylo nutno při analýze vzorků použít metodu standardních přídavků.

Poznanky získané oběma metodami pro studované prvky jsou uvedeny v tabulce 7.

Tabulka 7 Porovnání metod NAA a AAS pro stanovení VZ

Prvek	NAA	AAS
La	může být stanoven snadno - spektrální čára 1596,2 keV <sup>140</sup> La je prosta interferencí	nevhodný, nízká citlivost
Ce	krátkodobou aktivací obtížně; měření čáry 293,3 keV, ostatní slabé nebo zatížené interferencemi	viz La
Pr	nesnadno, čára 1575,9 keV ( <sup>142</sup> Pr) je ovlivňována pozadím intenzivního píku <sup>140</sup> La	je vhodný pro stanovení, musí být brána v úvahu možnost interference
Nd	stanovení pomocí <sup>151</sup> Nd nebo <sup>149</sup> Nd (výhodnější)	viz praseodym. Alternativní čára 486,67 nm
Sm	stanovení přes <sup>153</sup> Sm nebo <sup>155</sup> Sm	
Eu	vhodné, stanovení bez zvláštních potíží měřením <sup>152m</sup> Eu	vysoká citlivost, vhodné pro stanovení
Gd	stanovení při energii 314,6 keV ( <sup>161</sup> Gd); intenzivnější čára při 360,4 keV je ovlivňována dysprosiem ( <sup>165+165m</sup> Dy, 367,7 keV)	dobrá citlivost (λ 368,41 nm); musí být uvažována možná interference Th (371,94 nm) a Tm (371,79 nm)

Oběma metodami byly analyzovány vzorky koncentrátů VZ, výsledky jsou uvedeny v tab. 8.

Tabulka 8 Porovnání výsledků metody NAA a AAS s údaji v literatuře

Prvek	Metoda	Číslo vzorku (%)					
		1	2	3	4	5	6
Sm	NAA	0,16	0,04	0,07	0,06	0,07	0,36
	/11/	0,19	0,05	0,08	0,06	0,07	0,35
Eu	NAA	0,02	0,009	0,01	0,01	0,01	0,07
	AAS	0,02			0,01		
	/11/	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07

- pokračování -

Tab. 8 - pokračování

Prvek	Metoda	Č i s l o v z o r k u (%)					
		1	2	3	4	5	6
Gd	NAA	0,04					0,13
	AAS	0,07				0,02	0,14
	/11/	0,07	0,02	0,03	0,02	0,02	0,12
Dy	NAA	0,006					0,03
Pr	AAS	0,77					1,38
	/11/	0,71	0,17	0,30	0,21	0,22	1,63
Nd	AAS	1,78			0,49		3,56
	/11/	2,10	0,48	0,78	0,61	0,71	4,20

### Závěr

Obě metody (NAA i AAS) mohou být použity ke stanovení prvku VZ v technologických materiálech. Při použití NAA je nutné provést ředění vzorku inertním materiálem tak, aby koncentrace VZ byla  $\leq 10^{-2}$  %. Při použití krátkodobé aktivace odpadá řada rušivých vlivů a metoda je použitelná pro široké změny ve složení vzorku. Výhodou je možnost pracovat nedestruktivním způsobem, kdy odpadá pracné převádění vzorků do roztoku a snižuje se podstatně možnost kontaminace vzorků.

Metoda AAS je rychlejší a přístupnější pro většinu pracovišť. Vyznačuje se rovněž vysokou selektivitou, avšak vzhledem k ovlivňování stanovení přítomností makrokomponent je nutné pracovat metodou standardních přídavek.

### Literatura

1. E. A. Jones, K. Dixon, Report NIM-1943, National Institute for Metallurgy, Johannesburg 23, March, 1978
2. J. G. Sen Gupta, Talanta 28, 1981, 31-36
3. J. Korečková, referát na semináři AAS, Sloup v Čechách, 1983
4. K. Dittrich a další, Anal. Chem. Acta 94, 1977, 83-90
5. P. Siciňska, Fres. Z. Anal. Chem. 312, 1982, 530-532
6. T. Bereznai, J. Radioanal. Chem. 9, 1971, 81
7. K. A. Dr. Gschneidner, L. R. Eyring (Eds.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol. 4, Chapter 37 F, North. Holland Publ. Comp. Amsterdam 1979
8. T. Sekine, M. J. Baba, J. Radioanal. Chem. 45, 1978, 155
9. I. P. Alimarin a další, Ž. anal. chemii 36, 1981, 1045
10. Van der Linden R. a další, Proc. of Symposium Nuclear Data in Sci. and Technol., Vol. II, p. 241-263, Paris, 12.-16. 3. 1973
11. Z. Šulcek, Závěrečná zpráva, Rept. ÚÚG Praha, 1982