

Stanovení fluoru v geochemických referenčních materiálech a uhlí instrumentální fotonovou aktivační analýzou

Krausová Ivana¹, Mizera Jiří¹, Řanda Zdeněk¹, Chvátil David¹, Sýkorová Ivana²

¹Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i., Řež u Prahy

²Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR, v.v.i., Praha

Stanovení velmi nízkých koncentrací fluoru v uhlí a jiných geologických materiálech je dlouhou dobu předmětem zájmu analytických laboratoří po celém světě, a to nejen z environmentálního a toxikologického hlediska, ale především z hlediska jeho analytické obtížnosti. Stanovení fluoru standardními metodami (spektrofotometrie, potenciometrie s iontově selektivní elektrodou, iontová chromatografie) vyžaduje rozklad a chemické úpravy vzorku pro převedení F do aniontové formy, které kromě časové náročnosti přináší riziko ztráty či kontaminace vzorku. Možnosti nedestruktivního instrumentálního stanovení F jsou omezeny prakticky pouze na radioanalytické metody. Z nich je nejcitlivější metoda PIGE (*proton induced gamma-ray emission*). Možnosti instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) jsou omezené vzhledem k relativně vysoké mezí detekce, a to i při selektivní aktivaci rychlými neutrony. Využitelná je též aktivace fotony. Analyticky využitelný produkt fotojaderné reakce ^{18}F je však čistý pozitronický zářič emitující pouze nespecifické anihilační záření gama 511 keV, které je interferováno dalšími vznikajícími radionuklidy, především ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ (viz Tab. 1). Předpokládalo se tedy využití pouze v kombinaci s radiochemickou separací.¹ Na našem pracovišti se Řanda a kol.² zabývali i možnostmi nedestruktivní, instrumentální fotonové aktivační analýzy (IPAA). Ukázalo se však, že při optimalizaci experimentálních podmínek s použitím korekčních standardů lze F stanovit instrumentálně v uhlí a biologických materiálech s mezí detekce na úrovni jednotek až desítek $\mu\text{g g}^{-1}$.

Tab. 1 Radionuklidy a fotojaderné reakce vedoucí k jejich vniku, které byly uvažovány při stanovení F metodou PAA (podle Řandy a Kreisingera³)

Radionuklid	Poločas	Jaderná reakce	Prahová energie (MeV)	Hlavní linky γ (keV)
^{18}F	1,83 h	$^{19}\text{F} (\gamma, n) ^{18}\text{F}$	10,43	511
$^{34\text{m}}\text{Cl}$	32,2 m	$^{35}\text{Cl} (\gamma, n) ^{34\text{m}}\text{Cl}$	12,78	511; 146,4
^{45}Ti	3,08 h	$^{46}\text{Ti} (\gamma, n) ^{45}\text{Ti}$	13,1	511; 719,6
$^{47}\text{Sc}^*$	3,3 d	$^{48}\text{Ti} (\gamma, p) ^{47}\text{Sc}$	11,44	159,4
^{89}Zr	3,27 d	$^{90}\text{Zr} (\gamma, n) ^{89}\text{Zr}$	11,99	511; 909,1
^{44}Sc	3,93 h	$^{45}\text{Sc} (\gamma, n) ^{44}\text{Sc}$	11,32	511; 1157
^{57}Ni	1,5 d	$^{58}\text{Ni} (\gamma, n) ^{57}\text{Ni}$	12,2	511; 1377,6
^{74}As	17,8 d	$^{75}\text{As} (\gamma, n) ^{74}\text{As}$	10,24	511; 595,9
^{84}Rb	32,9 d	$^{85}\text{Rb} (\gamma, n) ^{84}\text{Rb}$	10,48	511; 881,7

* pomocná reakce pro vyhodnocení interference ^{45}Ti

Předkládaná studie prezentuje možnosti další optimalizace metody IPAA pro stanovení F s cílem snížení meze detekce a nejistoty stanovení a vypracování rutinního, prakticky využitelného analytického postupu vhodného i pro větší série vzorků. Podrobnější studium si zaslouží optimalizace energie svazku, neboť hlavní interferující radionuklidy vznikají fotojadernými reakcemi, jejichž energetický práh je o více než 2 MeV vyšší než při produkci ^{18}F . Po modernizaci mikrotronu MT-25 lze použít i vyšší střední proud elektronového svazku. Optimalizace je možná i v případě ozařovací, vymírací a měřicí doby. Kromě radionuklidů ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ je vhodné vyhodnotit i příspěvky dalších interferujících radionuklidů (viz Tab. 1). Rovněž je ověřována možnost nedestrukčního stanovení F touto metodou v geologických vzorcích horninového charakteru. Jako materiály vhodné pro optimalizaci metody byly vybrány referenční materiály hornin a uhlí s certifikovanými hodnotami obsahu F: geochemické referenční materiály USGS QLO-1 Quartz Latite a Sco-1 Cody Shale, a standardní referenční materiály NIST SRM 1632b Subbituminous Coal a SRM 1635 Bituminous Coal. Optimalizovaný postup je aplikován při stanovení F v reálných vzorcích uhlí těžných v České republice a používaných především jako palivo v elektrárnách i lokálních topeništích.

Experimentální část

Práškové vzorky (cca 1,5 g) byly smíseny se škrobem (cca 1 g), tabletovány (tablety o průměru 27 mm a tloušťce 3 mm) a zataveny jednotlivě do diskových pouzder z vysoce čisté, v kyselině prané polyethylenové fólie. Spolu se vzorky byla připravena sada monoelementních standardů (pro F a interferující prvky, uvedeny v Tab. 1) v množství odpovídajícímu 10-80 mg prvku, ze stechiometricky definovaných sloučenin (LiF , KCl , oxidy Ti , Sc , Zr , a As , Na_2CO_3 , NiCO_3 a RbSO_4). Mezi každé dva vzorky byly umístěny měděné fólie jako monitory toku fotonů. Ozařování fotony brzděného záření (*bremsstrahlung*) bylo provedeno na mikrotronu MT-25. Vzorky, standardy a monitory byly ozařovány v polystyrénovém válcovém pouzdru umístěném v ose svazku, vzdálenost vzorků od wolframového konvertoru byla 5-11 cm. Při optimalizaci metody byly použity čtyři ozařovací energie ($E_{\gamma,\text{max}} = 18, 17, 16$ a 15 MeV) a ozařování po dobu 4 hodin, optimalizovaný postup pro analýzu uhlí používal ozařování při 17 MeV po dobu 2 hodin. Střední proud elektronů byl při všech ozařováních stejný, $15 \mu\text{A}$. Pro měření byly použity dva koaxiální HPGe detektory (53 a 78 % relativní účinnost, FWHM 1,8 keV pro linku 1332,5 keV ^{60}Co) spojené s gama-spektrometrickým systémem Canberra Genie 2000. Všechny vzorky a standardy byly měřeny při stejné geometrii, 2 cm od čela detektoru. Při optimalizaci byl každý vzorek měřen nejméně dvanáctkrát, mezi 1 a 12 hodinami od konce ozařování po dobu 20-30 minut. Poslední měření následující den (30-40 hodin vymírání) bylo čtyřhodinové. V optimalizovaném postupu bylo měřeno třikrát 30 minut, po 1-3, 4-6 a 23-25 hodinách vymírání. Standardy F a korekční standardy ostatních prvků byly při optimalizaci měřeny jednou 10 minut, s výjimkou Ti, který byl měřen třikrát při různých časech vymírání. Při optimalizovaném postupu již ozařování a měření korekčních standardů nebylo nutné, data byla dostupná z optimalizačních experimentů, s výjimkou standardu Ti, který musel být vzhledem ke složitější korekci (viz níže) při rozdílné době ozařování vyhodnocen znovu.

Výsledky a diskuze

S ohledem na fakt, že průběh fotojaderných reakcí společně se spektrální distribucí brzděného záření fotonů závisí na energii, výsledné výtěžky ^{18}F (tj. specifické aktivity ^{18}F vznikajícího při jednotkovém proudu elektronového svazku a ozařovacím čase) závisí na energii ozařování. Maximální výtěžek ^{18}F za experimentálních podmínek této studie byl získán při maximální energii svazku 17 MeV. Korekční faktory, tj. poměr plochy anihilačního píku 511 keV k ploše píku specifického (viz. Tab. 1), byly vypočítány z hodnot získaných měřením korekčních

standardů. Tyto faktory, vztažené ke specifické fotojaderné reakci se nemění s energií ozařování a časem vymírání. Mohly by se lišit pro různé detektory, ale odchylka pro oba použité HPGe detektory byla zanedbatelná. Specifická linka ^{45}Ti (719,6 keV) má velmi nízkou relativní intenzitu, proto jsme použili pomocnou jadernou reakci dalšího izotopu, ^{48}Ti , vedoucí ke ^{47}Sc (viz Tab. 1). Protože obě reakce Ti a jeho produktů jsou charakterizovány rozdílnými excitačními funkcemi a poločasy přeměny, je korekční faktor vypočítaný z plochy píku 159,4 keV ^{47}Sc funkcí vymírání doby i ozařovací energie. Časová závislost může být snadno vypočítána jako poměr vymírání faktorů pro ^{45}Ti a ^{47}Sc , zatímco energetická závislost musí být stanovena experimentálně.

Anihilační pík 511 keV je složen z příspěvků několika radionuklidů s různým poločasem života, takže jeho časový průběh (rozpad) je složenou exponenciální funkcí, jejíž fitování je vzhledem k velkému počtu složek obtížné, nicméně pro výpočet faktoru vymírání byla uspokojivě fitována dvouparametrickou mocninnou funkcí. Po odečtení příspěvků jednotlivých interferujících radionuklidů, které byly vypočítány z plochy specifického píku v každém měření s využitím korekčních faktorů, byl získán korigovaný anihilační pík. Jeho plocha by měla být tvořena výhradně aktivitou ^{18}F , což potvrdila rozpadová křivka v semilogaritmickém měřítku, která měla pro analyzované referenční materiály obecně mezi 2 a 8 hodinami tvar téměř dokonalé přímky. Distribuce složek píku 511 keV se mění v čase. Frakce $^{34\text{m}}\text{Cl}$ rychle klesá a po 4 hodinách od konce ozařování téměř zaniká. Podíl ^{18}F pomalu klesá a je postupně nahrazen stoupajícím podílem ^{45}Ti . Příspěvky ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ klesají se stoupající energií ozařování a časové okno, ve kterém frakce ^{18}F převládá, se rozšiřuje. Příspěvky dalších interferujících nuklidů jsou mnohem nižší a stávají se významnými pouze po delším vymírání. Například v NIST SRM 1632b (certifikovaný obsah: F-42 $\mu\text{g g}^{-1}$, Ti-454 $\mu\text{g g}^{-1}$, Cl-1260 $\mu\text{g g}^{-1}$) byly při ozařování 17 MeV poměry ^{18}F - ^{45}Ti - $^{34\text{m}}\text{Cl}$ - ostatní (v %) zhruba 60-20-20-0 po 2 hodinách vymírání, 60-35-3-2 po 4 hodinách vymírání a 40-50-0-10 po 9 hodinách vymírání. Mezi příspěvky ostatních interferujících radionuklidů převládaly ^{44}Sc a ^{89}Zr . Pokles příspěvků interferujících radionuklidů ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ se stoupající energií svazku je žádoucím efektem, avšak spolehlivost jejich vyhodnocení na základě specifických linek klesá, takže při 15 MeV je již nejistota stanovení příspěvku ^{45}Ti nepřijatelně vysoká. V některých měřeních nebyl pomocný korekční pík ^{47}Sc (159,4 keV) vůbec detegován.

Tab. 2 Výsledky stanovení F ($\mu\text{g g}^{-1}$) metodou IPAA při různých ozařovacích energiích

Vzorek	Ozařovací energie $E_{\gamma,\text{max}}$ (MeV)				Certifikovaná hodnota	Jiná referenční hodnota ⁴
	18	17	16	15		
USGS QLO-1 Quartz Latite	278 ± 14	332 ± 16	306 ± 20	317 ± 37	280 ± 20	-
USGS SCo-1 Cody Shale	760 ± 26	814 ± 22	760 ± 26	726 ± 33	770 ± 60	-
NIST SRM 1632b Subbituminous Coal	53,3 ± 4,2	61,4 ± 2,7	51,4 ± 5,7	69,5 ± 4,6 *	41,7 ± 3,2	58,7 ± 3,6
NIST SRM 1635 Bituminous Coal	28,4 ± 2,9	26,4 ± 3,5	26,9 ± 6,6	35,6 ± 4,4 *	25,9 ± 3,3	30,5 ± 2,2

* nekorigována interference ^{45}Ti

Výsledky stanovení F metodou IPAA v analyzovaných referenčních materiálech při čtyřech energiích svazku spolu s referenčními hodnotami jsou uvedeny v Tab. 2. Hodnoty stanovené v prezentované práci jsou středními hodnotami vypočítanými z 5-6 hodnot měření mezi 3 a 9 hodinami vymírání a uvedené nejistoty jsou jejich směrodatnými odchylkami (1σ). Hodnoty stanovené metodou IPAA v rámci nejistot vcelku dobře souhlasí s certifikovanými hodnotami. Hodnoty stanovené IPAA pro NIST SRM 1632b jsou systematicky vyšší (o ca 30 %) než certifikované hodnoty, ale jsou v dobré shodě s vyššími referenčními hodnotami, stanovenými Roelandtsem a kol.⁴ metodou PIGE. Odchylku lze vysvětlit částečnou ztrátou nebo nedokonalým spálením vzorku při destruktivních metodách, které byly použity při stanovení certifikované hodnoty. Je také zřejmé, že hodnoty stanovené IPAA při ozařování 15 MeV jsou spojeny s velkou nejistotou z výše diskutovaných důvodů a v obou standardech uhlí NIST jsou zkresleny nekorigovatelným příspěvkem Ti.

Na základě výše uvedené optimalizace a verifikace byl navržen postup pro rutinní stanovení F v uhlí metodou IPAA. Vzorky uhlí těžené v České republice, které byly vybrány pro stanovení F optimalizovanou metodou IPAA, jsou uvedeny v Tab. 3. Pro ozařování byla vybrána optimální energie svazku 17 MeV. Byla také zkrácena doba ozařování ze 4 na 2 hodiny, což kromě ekonomického aspektu přispívá i ke snížení příspěvku ^{45}Ti bez významného ovlivnění spolehlivosti jeho korekce přes ^{47}Sc . Každý vzorek byl měřen třikrát (viz Experimentální část), ačkoliv první měření je nutné pouze u vzorků s vysokým obsahem Cl pro vyhodnocení jeho příspěvku v druhém měření (např. u NIST SRM 1632b s obsahem Cl-1260 $\mu\text{g g}^{-1}$ po 4 hodinách vymírání tvořil $^{34\text{m}}\text{Cl}$ ještě cca 2 % z plochy píku 511 keV). Z prvních dvou měření byly stanoveny příspěvky $^{34\text{m}}\text{Cl}$, ^{45}Ti (přes ^{47}Sc) a ^{44}Sc . Třetí měření uskutečněné jeden den po ozařování vykazovalo pouze „zbytkovou“ plochu píku 511 keV, která byla jednoduše odečtena z ploch píků získaných v prvním a druhém měření. Díky dostatečně dlouhým poločasům přeměny ostatních interferujících radionuklidů (hlavně ^{89}Zr) mohly být zanedbány individuální korekce jejich rozpadu. Pro kontrolu správnosti analýzy byly analyzovány stejné čtyři referenční materiály použité při optimalizaci metody, výsledky se opět dobře shodovaly s certifikovanými hodnotami (u SRM 1632b s publikovanou hodnotou⁴).

Obsahy F (střední hodnoty ze 2 měření $\pm\sigma$) ve vzorcích uhlí stanovené optimalizovanou rutinní metodou IPAA jsou uvedeny v Tab. 3 spolu s charakteristikami uhlí zahrnujícími obsah popela, celkový obsah S, obsah anorganického CO_2 , obsah C, H, S, N a O v organické matici uhlí, odraznost a obsah macerátových skupin. Omezený počet analyzovaných vzorků uhlí nedovoluje detailní interpretaci možných korelací mezi obsahem F a charakteristikami uhlí. Je však zřejmé, že obsahy F ve třech vzorcích českých uhlí jsou významně vyšší než ve dvou vzorcích moravských uhlí a jsou doprovázeny významně vyšším obsahem popela (A^d), což souhlasí s očekávanou vazbou F spíše v minerální než organické části uhelné matrice. Na druhou stranu opačná korelace může být pozorována mezi obsahem F a obsahem inertinitu a také vitrinitu/huminitu. Interpretace těchto možných korelací by však vyžadovala analýzu většího souborů vzorků se srovnatelným minerálním podílem.

Tab. 3 Výsledky technické a petrografické analýzy a obsahy F stanovené metodou IPAA ve vybraných vzorcích uhlí těžených v ČR

Označení vzorku	07/051	06/211	49/211	06/142	08/074
Uhelný revír	sokolovský	severočeský	severočeský	jihomoravský	ostravský
Sloj / důl	Jiří	Bílina	Šverma	Mikulčice	směs
Typ uhlí	hnědé uhlí	hnědé uhlí	hnědé uhlí	hnědé uhlí	černé uhlí
A ^d (hm%)	28,6	40,9	27,7	12,9	8,6
S _t ^d (hm%)	1,07	0,88	1,08	1,26	0,46
CO ₂ ^d (hm%)	1,46	-	-	0,17	0,64
C ^{daf} (hm%)	69,1	67,2	69,8	65,1	84,9
H ^{daf} (hm%)	5,67	6,15	5,92	4,84	5,19
S _o ^{daf} (hm%)	0,17	0,36	0,74	1,06	0,50
N ^{daf} (hm%)	1,54	0,95	0,83	1,69	1,00
O ^{daf} (hm%)	23,6	25,3	22,7	27,3	8,45
R _o (%)	0,39	0,36	0,37	0,32	0,98
Vitrinit	85,4	72,3	81,4	66,2	52,9
Huminit (obj%)	10,1	24,5	10,2	12,3	7,8
Liptinit (obj%)	3,5	3,2	8,4	21,5	39,3
Inertinit (obj%)	3,5	3,2	8,4	21,5	39,3
Fluor (μg g ⁻¹)	362 ± 39	450 ± 12	455 ± 22	26 ± 7	98 ± 9

Závěr

Byl vyvinut a optimalizován postup instrumentální fotonové aktivační analýzy (IPAA) pro nedestruktivní stanovení fluoru v geologických vzorcích, zejména uhlí. Postup byl ověřen analýzou čtyř referenčních materiálů s certifikovanými hodnotami obsahu F, zahrnujících dva geochemické referenční materiály USGS a dva standardy uhlí NIST. Fluor byl v referenčních materiálech stanoven metodou IPAA v dobré shodě s certifikovanými hodnotami s výjimkou vzorků NIST SRM 1632b, kde byly hodnoty stanovené IPAA systematicky o cca 30 % vyšší než certifikované. Výsledky IPAA pro tento materiál jsou však v dobré shodě s publikovanými hodnotami získanými nedestruktivní metodou PIGE. Certifikované hodnoty obsahu F v materiálu NIST SRM 1632b tedy mohou být nižší než skutečný obsah, pravděpodobně kvůli ztrátám nebo nekompletnímu uvolnění F při destruktivních metodách použitých při certifikaci. Detekční limit vyvinutého postupu IPAA pro stanovení F je odhadován na úrovni 10 μg g⁻¹ v závislosti na matici vzorku. Optimalizovaný a zjednodušený postup IPAA byl použit jako rutinní metoda pro stanovení F ve vybraných vzorcích uhlí těžených v České republice. Obsahy F v uhlích se pohybovaly v rozmezí 20-480 μg g⁻¹ a korelovaly především s obsahem popela, což potvrzuje předchozí poznatky, že F je v uhlí přítomen primárně ve formě jeho běžných minerálů.

Tato studie byla podpořena Grantovou agenturou České republiky v rámci projektů GA205/09/1162 a GA205/09/0991.

1. Havránek V., Kučera J., Řanda Z., Voseček V., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **259** (2004) 325.
2. Řanda Z., Mizera J., Chvátíl D., in *IAA 08 - sborník přednášek semináře Radioanalytické metody* (M. Vobecký, Ed.), Spektroskopická společnost J. M. Marci, Praha 2009, p. 27.
3. Řanda Z., Kreisinger F., *J. Radioanal. Chem.*, **77** (1983) 279.
4. Roelandts I., Robaye G., Delbrouck-Habaru J. M., Weber G., *Talanta*, **43** (1996) 439.

Determination of fluorine in geochemical reference materials and coal by instrumental photon activation analysis

Krausová Ivana¹, Mizera Jiří¹, Řanda Zdeněk¹, Chvátíl David¹, Sýkorová Ivana²

¹Nuclear Physics Institute, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Czech Republic

²Institute of Rock Structure and Mechanics, v.v.i., Academy of Sciences of the Czech Republic, Czech Republic

Reliable determination of very low concentrations of fluorine is difficult. Standard analytical methods require tedious procedures for sample decomposition and dissolution, and chemical conversion of fluorine into the anionic form. The present work has been aimed at studying possibilities of nondestructive determination of fluorine in coal and other geological materials by instrumental photon activation analysis (IPAA). The determination has been based on counting of the non-specific 511 keV annihilation gamma rays of ¹⁸F, product of the photonuclear reaction ¹⁹F(γ , n)¹⁸F and a pure positron emitter. The determination is interfered by simultaneous formation of several other positron emitters, particularly ⁴⁵Ti and ^{34m}Cl. Interference contributions from ²²Na, ⁴⁴Sc, ⁸⁹Zr, ⁷⁴As, and ⁸⁴Rb are small or negligible. By optimization of beam energy and irradiation-decay-counting times, and using correction standards for the interfering nuclides, IPAA allowed determination of fluorine in selected USGS geochemical reference materials and NIST coal standards down to the ten ppm level. The optimized procedure has been applied to assaying fluorine in selected coals mined in the Czech Republic.