

Studium absorpčních křivek různých směsí ^{24}Na — ^{42}K pro účely kontroly radiochemické čistoty při neutronové aktivační analýze

M. RAKOVIČ, Z. PROCHÁZKOVÁ

Katedra lékařské fyziky a nukleární medicíny Fakulty všeobecného lékařství Karlovy university, Praha

Jsou experimentálně sledovány průběhy absorpčních křivek radiochemicky čistých ^{24}Na a ^{42}K a vypočítány průběhy absorpčních křivek různých směsí těchto dvou radionuklidů. Cílem této studie je uvážít, jaké znečištění jednoho radionuklidu druhým lze pomocí absorpčních křivek detekovat.

Velmi často je třeba při neutronové aktivační analýze provádět chemickou separaci. Potom závěrečnou fází celého postupu je kontrola radiochemické čistoty izolovaného preparátu. Tato fáze je velmi důležitá, a to zejména, jde-li o vypracování nové metody.

Kritérií pro kontrolu radiochemické čistoty je několik. Z fyzikálních kritérií jsou to průběh rozpadové křivky, absorpční křivky nebo γ spektra. Nestačí-li k ověření radiochemické čistoty žádné z těchto kritérií ani jejich kombinace, lze použít chemické cesty, tj. zavádět například další separační stupně a sledovat jejich vliv na čistotu preparátu a tím na výsledek analýsy.

Zřídka bývá diskutována otázka, s jakou přesností lze za daných podmínek považovat určité kritérium za dostatečné.

V této práci jsme se zaměřili na možnost využití absorpčních křivek pro indikaci znečištění radiosodíku ^{24}Na radiodraslíkem ^{42}K a naopak. Je pro to několik důvodů.

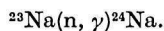
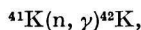
Především oba prvky, draslík a sodík, vyskytují se v mnoha materiálech vedle sebe. Vzhledem k jejich chemické podobnosti lze předpokládat, že jeden z těchto prvků bude při chemické separaci částečně provázen druhým. Nejčastěji používané kritérium, kterým je rozpadová křivka, zde selhává vzhledem k blízkým poločasům rozpadu.

Experimentální část a výsledky

Byly připraveny radioisotopy ^{42}K a ^{24}Na .

Okolo 10 mg chloridu draselného a 1 mg chloridu sodného bylo zataveno do polyethylenových trubiček a aktivováno po dobu 20 hodin ve vertikálním kanálu tepelného sloupce jaderného reaktoru ÚJV ČSAV tokem tepelných neutronů $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Použité chloridy, draselný a sodný, byly výrobky n. p. Lachema, čistoty p. a.

Aktivací vznikly oba žádané radionuklidy reakcemi:



Vzhledem k nukleárním vlastnostem, hlavně vzhledem k nízkému relativnímu isotopovému zastoupení terčového nuklidu ^{41}K je specifická aktivita radioisotopu ^{24}Na asi 10krát větší než radioisotopu ^{42}K [1].

Proto bylo nutno radioaktivní draslík předem zbavit radioaktivního sodíku ^{24}Na , který mohl vzniknout z nečistot obsažených v použitém chloridu draselném. Z téhož důvodu jsme naopak nepovažovali za nutné čištění radiosodíku.

Aktivovaný chlorid draselný byl rozpuštěn v roztoku, který obsahoval 75 mg chloridu draselného jako nosič a 100 mg chloridu sodného jako zadržující nosič. Po kapkách bylo přidáváno 5 ml 20 % HClO_4 . Vzniklé krystaly chloristanu draselného byly dekantovány 6krát ethylalkoholem s 0,2 % kyseliny chloristé a 1krát ethylalkoholem, rozloženy přídatkem 1 ml kyseliny sírové a odpařením a zbytek byl rozpuštěn asi ve 2 ml vody.

Aktivovaný chlorid sodný byl přímo rozpuštěn v asi 2 ml vody.

Byly tak získány roztoky obsahující ionty $^{42}\text{K}^+$ a $^{24}\text{Na}^+$.

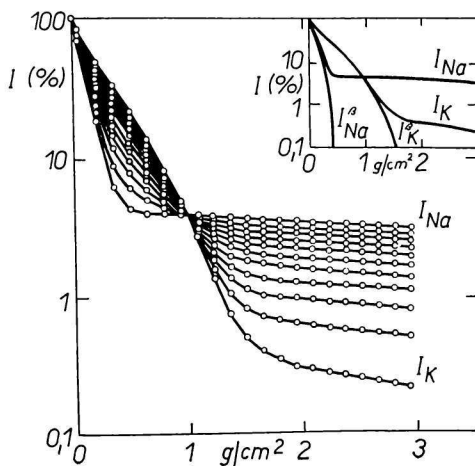
Každý z roztoků byl zředěn tak, aby jedna kapka roztoku poskytovala ve vzdálenosti 6 cm od okénka trubice okolo 20 000 imp/min. Taková četnost byla zvolena proto, aby korekce na mrtvou dobu nebyla při malém zeslabení aktivity filtry příliš velká, a na druhé straně aby při použití většího počtu filtrů byla aktivita dostatečná.

Na jednu standardní hliníkovou misku byla nanášena jedna kapka roztoku obsahujícího ionty $^{42}\text{K}^+$, na druhou jedna kapka roztoku obsahujícího ionty $^{24}\text{Na}^+$. Kapky byly odpařeny a misky s odparky použity k měření.

Při měření byly misky umísťovány do vzdálenosti 6 cm od okénka Geigerovy—Müllerovy trubice typu 30/30 AB Tesla Liberec (průměr katody 30 mm, průměr okénka 32 mm, tloušťka okénka 1,4–2 mg cm^{-2}). Mezi miskou a trubicí byla umístěna železná clona tloušťky 2 mm s kruhovým otvorem o průměru 25 mm, na kterou byly vkládány hliníkové filtry tloušťky 0,145 g cm^{-2} .

Byla postupně měřena četnost impulsů bez filtru a dále s použitím jednoho až dvaceti filtrů. Pokud četnost impulsů s následujícím přidávaným filtrem značně klesala (absorpce složky β), bylo prováděno měření s předvolbou počtu impulsů 10 000. Jakmile se počal projevovat pomalý pokles četnosti impulsů (absorpce složky γ), spokojili jsme se s předvolbou 1000 impulsů.

Naměřené hodnoty byly přepočítávány na počet impulsů za sekundu a po odečtení



Obr. 1. Absorpční křivky pro radioaktivní sodík I_{Na} a radioaktivní draslík I_{K} a pro směsi na jejichž četnosti impulsů se různě podílí radioaktivní sodík a radioaktivní draslík (viz text).

Vpravo nahoře: rozklad absorpčních křivek na složku β a γ .

četnosti impulsů pozadí korigovány na mrtvou dobu [2]. Mrtvá doba byla stanovena metodou měření aktivity 2 preparátů a činila $184 \mu\text{sec}$.

Hodnoty korigované na mrtvou dobu byly dále korigovány na rozpad vzhledem k času od prvního měření daného preparátu.

Hodnoty četnosti impulsů po odečtení pozadí, korigované na mrtvou dobu a rozpad, získané s 0, 1, 2, 3 filtry, byly vyneseny v závislosti na tloušťce vrstvy x , což byla tloušťka vrstvy hliníku, ke které byla připočtena hodnota $9,08 \text{ mg cm}^{-2}$, která odpovídá tloušťce okénka a vrstvy vzduchu mezi preparátem a trubicí. Byla provedena extrapolace k hodnotě $x = 0$, a tak zjištěna hodnota I_{0K} pro draslík a I_{0Na} pro sodík.

Hodnoty I_{0K} a I_{0Na} byly považovány za 100 % a bylo vypočítáno, kolika procentům odpovídají jednotlivé hodnoty naměřené při různých hodnotách x .

Závislost četností impulsů (vyjádřená v procentech z I_{0K} a I_{0Na}) byla vynesena v semilogaritmických souřadnicích jako křivka I_K pro draslík a I_{Na} pro sodík na obr. 1.

Výpočty

Křivky I_K a I_{Na} zobrazují průběh absorpce záření radioaktivního draslíku a radioaktivního sodíku. Hodnota I_K je určitou funkcí absorbující tloušťky x , kterou označíme $f_1(x)$. Podobně hodnota I_{Na} je funkcí vrstvy x a označíme ji $f_2(x)$.

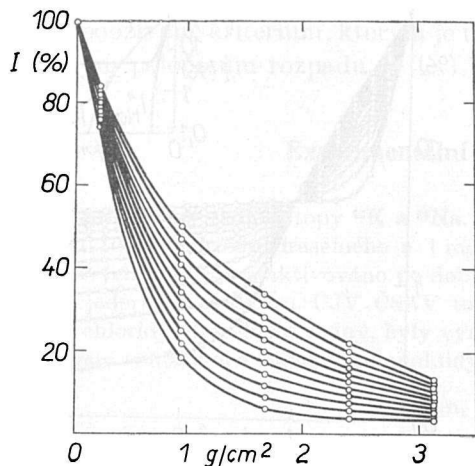
Ptáme se nyní, jaký bude průběh absorpčních křivek takových směsí, ve kterých určité procento četnosti impulsů přísluší jednomu a zbytek druhému radionuklidu.

Průběh těchto křivek bude dán funkcemi:

$$f_{a_i}(x) = a_i f_1(x) + [1 - a_i] f_2(x), \quad (1)$$

kde konstanty a_i vyjadřují, jaký je podíl četností obou radionuklidů ve vzorku při měření bez filtrace.

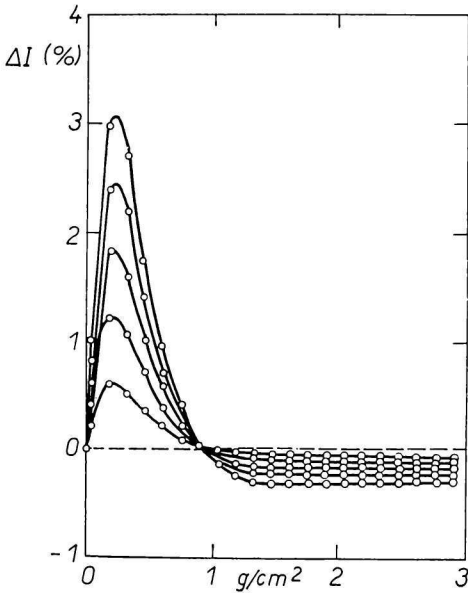
Vypočítali jsme průběhy funkcí $f_{a_i}(x)$ pro $a_i = 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ a znázornili jsme získané křivky na obr. 1. To značí, že křivky mezi křivkami I_K a I_{Na} vyjadřují průběhy absorpčních křivek takových směsí, kde četnost impulsů odpovídá (postupně směrem od křivky I_K ke křivce I_{Na}) 90 % I_K a 10 % I_{Na} , 80 % I_K a 20 % I_{Na} , 70 % I_K a 30 % I_{Na} 10 % I_K a 90 % I_{Na} .



Obr. 2. Části absorpčních křivek z obr. 1, znázorněné v lineárních souřadnicích.

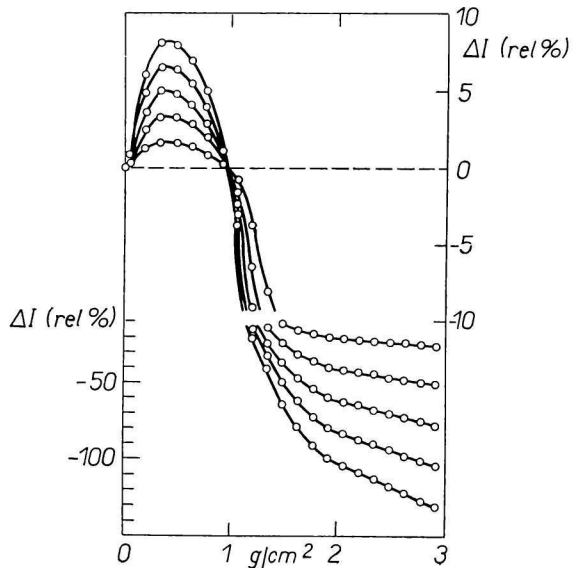
Absolutní rozdíly mezi dvěma sousedními křivkami na obr. 1 musí být při dané tloušťce x stejné, což lze snadno dokázat.

Uvažujme jednu z křivek, pro kterou byla volena hodnota konstanty a_n , a dvě sousední křivky, pro jejichž výpočet byly za a_i dosazeny určité konstanty a_{n+1} a a_{n-1} . Průběh těchto 3 křivek je vyjádřen funkcemi $f_{a_{n+1}}(x)$, $f_{a_n}(x)$ a $f_{a_{n-1}}(x)$. Pro rozdíly mezi nimi platí:



Obr. 4. Relativní rozdíly ΔI (rel %) mezi absorpčními křivkami pro čistý radioaktivní draslík a pro radioaktivní draslík znečištěný radioaktivním sodíkem tak, že se tento uplatní dvěma, čtyřmi, šesti, osmi a deseti procenty na četnosti naměřené bez filtrace.

Obr. 3. Relativní rozdíly ΔI (rel %) mezi absorpčními křivkami pro čistý radioaktivní sodík a pro radioaktivní sodík znečištěný radioaktivním draslíkem tak, že se tento uplatní dvěma, čtyřmi, šesti, osmi a deseti procenty na četnosti naměřené bez filtrace.



$$f_{a_{n+1}}(x) - f_{a_n}(x) = a_{n+1} f_1(x) + (1 - a_{n+1}) f_2(x) - [a_n f_1(x) + (1 - a_n) f_2(x)], \quad (2)$$

$$f_{a_n}(x) - f_{a_{n-1}}(x) = a_n f_1(x) + (1 - a_n) f_2(x) - [a_{n-1} f_1(x) + (1 - a_{n-1}) f_2(x)]. \quad (3)$$

Porovnáme-li pravé strany obou rovnic (2, 3), obdržíme po zjednodušení:

$$f_1(x) (2a_n - a_{n-1} - a_{n+1}) - f_2(x) (2a_n - a_{n-1} - a_{n+2}) = 0. \quad (4)$$

Konstanty a_i byly voleny tak, že platí rovnice (5):

$$a_{n+1} - a_n = a_n - a_{n-1} \quad (5)$$

takže podle rovnice (5) je $2a_n - a_{n-1} - a_{n+1} = 0$, čím rovnice (4), vyjadřující rovnost mezi pravými stranami rovnic (2) a (3), je splněna.

Stejnost absolutních rozdílů mezi dvěma sousedními křivkami při dané tloušťce filtru je vidět na obr. 2, kde jsou první části křivek zobrazeny v lineárních souřadnicích.

Dále byly vypočítány hodnoty $0,02 f_1(x) + 0,98 f_2(x)$, $0,04 f_1(x) + 0,96 f_2(x)$, $0,06 f_1(x) + 0,94 f_2(x)$, $0,08 f_1(x) + 0,92 f_2(x)$ a $0,1 f_1(x) + 0,9 f_2(x)$, byla od nich odečtena hodnota $f_2(x)$, rozdíl byl vydělen hodnotou $f_2(x)$ pro jednotlivá x a vynásoben stem. Takto získané hodnoty byly označeny ΔI (rel %) a vyneseny na obr. 3 v závislosti na tloušťce absorbující vrstvy x .

Obr. 3 tedy znázorňuje, o kolik relativních procent se liší průběh absorpční křivky pro čistý radioaktivní sodík od křivek pro preparát radioaktivního draslíku, který by obsahoval takovou příměs radioaktivního draslíku, že by se tento radionuklid podílel na četnosti impulsů měřené bez filtrace dvěma, čtyřmi, šesti, osmi a deseti procenty.

Analogicky byly zjištěny relativní procentické rozdíly mezi křivkami pro čistý radioaktivní draslík a křivkami směsí, na jejichž počátečních četnostech impulsů se uplatnil radioaktivní sodík dvěma, čtyřmi, šesti, osmi a deseti procenty. Tyto relativní rozdíly jsou opět jako hodnoty ΔI (rel %) v závislosti na tloušťce absorbující vrstvy znázorněny na obr. 4.

Diskuse

Na obr. 3 vidíme, jaké možnosti skýtá absorpční křivka v případě kontroly, není-li radiosodík znečištěn malým množstvím radioaktivního draslíku. Maximální rozdíly lze pozorovat při tloušťce filtru $0,37 \text{ g cm}^{-2}$.

Radiochemickou čistotu preparátu radiosodíku získaného izolací z aktivovaného vzorku lze tedy pomocí absorpční křivky snadno kontrolovat s použitím radiochemicky čistého radiosodíku získaného aktivací standardu. Postačí k tomu změřit četnost impulsů obou preparátů jednak při nulové absorpci, jednak při použití absorbující vrstvy tloušťky $0,37 \text{ mg cm}^{-2}$. Není problémem změřit pouhé 4 hodnoty s předvolbou počtu impulsů 100 000, přičemž statistická chyba bude pouze 0,32 %. Při této přesnosti měření by bylo možno zjistit i zhruba jednaprocentní podíl radioaktivního draslíku na naměřené aktivitě, což je při neutronové aktivizační analýze zpravidla dostačující.

Rozdíly v maximálních energiích záření β (pro radioaktivní draslík 3,55 MeV, pro radioaktivní sodík 1,39 MeV) [3] dávají tedy dobré předpoklady pro indikaci nečistot ^{42}K v případě radiochemické separace ^{24}Na .

Poněkud jinak je to v případě příměsí radioaktivního sodíku při separaci radioaktivního draslíku. Relativní rozdíly, vzniklé díky rozdílné energii záření β jsou, jak ukazuje obr. 4, při tloušťce filtru $0,37 \text{ g cm}^{-2}$ podstatně menší. Zato však můžeme pozorovat značné relativní rozdíly při sledování absorpce složky γ .

Absorpční křivka pro záření γ se obvykle nehodí ke kontrole radiochemické čistoty. Ve sklonu absorpčních křivek pro záření γ obou radionuklidů také není příliš značný rozdíl. Zato však je veliký rozdíl mezi podíly četnosti impulsů záření γ na celkové četnosti impulsů naměřené bez filtru pro radiosodík a radiodraslík.

Je tomu tak proto, že u radioaktivního sodíku je každý rozpad β doprovázen vysláním paprsku γ , zatímco u radioaktivního draslíku jsou emitovány paprsky γ jen v 18 % z celkového počtu rozpadů.

Díky způsobu, jakým se liší rozpadové schema radioaktivního draslíku od rozpadového schematu radioaktivního sodíku, lze tedy dobře rozpoznat i velmi malé příměsi radioaktivního sodíku v preparátu radioaktivního draslíku.

ИЗУЧЕНИЕ АБСОРБЦИОННЫХ КРИВЫХ РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ ^{24}Na — ^{42}K ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАДИОХИМИЧЕСКОЙ ЧИСТОТЫ ПРИ НЕЙТРОНОВОМ АКТИВАЦИОННОМ АНАЛИЗЕ

М. Ракович, З. Прохазкова

Кафедра медицинской физики и ядерной медицины, Карлов университет,
Прага

Из измеренных ходов абсорбционных кривых для ^{42}K и ^{24}Na вычислились ходы абсорбционных кривых смесей, в которых принадлежит одному нуклиду основная часть числа импульсов (измеренная без фильтрации) и участие второго радионуклида составляет два, четыре, шесть и десять процентов от этого числа импульсов. При различных толщинах алюминиевых фильтров существуют разные различия между величинами для различных смесей. Для контроля загрязнения радионатрия радиокалийем можно использовать максимальных различий при толщинах $0,37 \text{ мг/см}^2$. Измерением числа импульсов для чистого радионатрия и для испытуемого препарата без фильтрации, а также с соответствующим фильтром можно доказать даже 1 %-ную долю от измеренного числа импульсов. Примеси радионатрия в радиокалийю можно точнее определить из доли гамма компонента (последний прямолинейный участок абсорбционной кривой) в данной смеси благодаря раздельным схемам процессов распада обеих радионуклидов (из общего числа распада приходится 100 % распадов гамма в случае ^{24}Na , пока что только 18 % распада гамма в случае ^{42}K). Описанный метод позволяет контролировать загрязнение радионатрия радиокалийем и радиокалия радионатрием даже в случае незначительных загрязнений, которые абсолютно невозможно открыть методом кривых распада из-за близких периодов полураспада обеих рассуждаемых радионуклидов.

Preložil M. Fedoroňko

STUDIUM DER ABSORPTIONSKURVEN VERSCHIEDENER GEMISCHE VON ^{24}Na — ^{42}K ZWECKS KONTROLLE DER RADIOCHEMISCHEN REINHEIT BEI DER NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYSE

M. Rakovič, Z. Procházková

Lehrstuhl für medizinische Physik und Nuklearmedizin, Medizinische Fakultät an der Karlsuniversität, Praha

Auf Grund des gemessenen Verlaufs der Absorptionskurven von ^{42}K und ^{24}Na wurde der Verlauf der Absorptionskurven von Gemischen berechnet, in denen einem Radionuklid der wesentliche Anteil der Impulszahl (gemessen ohne Filterung) zugehört, während das zweite Radionuklid nur mit zwei, vier, sechs und zehn Prozenten an der Impulszahl partizipiert. Bei verschiedenen Dicken der Aluminiumfilter wurden unterschiedliche Differenzen zwischen den Werten für verschiedene Gemische festgestellt. Für die Kontrolle der Verunreinigung des Radionatriums durch Radiokalium läßt sich die maximale Differenz bei Dicken von $0,37 \text{ mg/cm}^2$ auswerten. Durch die Messung der Impulszahl bei reinem Radionatrium und beim untersuchten Präparat, sowohl ohne Filterung als auch mit entsprechendem Filter, läßt sich noch ein 1 %-Anteil der gemessenen Impulszahl nachweisen. Beimengungen von Radionatrium und Radiokalium lassen sich auf Grund unterschiedlicher Zerfallsschemata beider Radionuklide, am besten aus dem Anteil der gama-Komponente in gegebenem Gemisch bestimmen (der letzte, lineare Abschnitt der Absorptionskurve). Aus der gesamten Zerfallszahl entfallen bei ^{24}Na 100 % auf den gama-Zerfall und nur 18 % im Falle von ^{42}K . Die beschriebene Methode ermöglicht die Kontrolle der Verunreinigung des Radionatriums durch Radiokalium und des Radiokaliums durch Radionatrium auch im Falle einer so geringen Verunreinigung, die mittels der Methode der Zerfallskurven wegen der ähnlichen Halbwertszeiten beider Radionuklide nicht zu entdecken sind.

Preložil M. Liška

LITERATURA

1. Bujdosó E., Kardos G., *Activation and Decay Tables of Radioisotopes*, Publ. Group Centr. Res. Inst. Phys., Budapest 1963.
2. Spieyn V. I., Kodočigov P. N., Golutvina M. M., Kuzina A. F., Sokolova Z. A., *Methody práce s radioaktivními indikátory*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
3. Strominger D., Hollander J. M., Seaborg G. T., *Rev. Modern Phys.* **30**, 585 (1958).

Do redakcie došlo 26. 6. 1965

V revidovanej podobe 21. 3. 1966

Adresa autorů:

Inž. Miloslav Rakovič, CSc., Z. Procházková, Praha 2, Salmovská 3.