

STANOVENIE VÁPNIKA V MONOKRYŠTÁLOCH NaCl AKTIVAČNOU ANALÝZOU

JURAJ ŠÁCHA, Bratislava

Pri štúdiu vlastností iónových kryštálov sa zistilo, že vo vyšetrovanom monokryštáli je veľmi dôležité poznať obsah vápnika. Keďže materiál, z ktorého sa ťahali monokryštály NaCl, sa špeciálne čistil, obsah vápnika je taký malý, že sa nedá bezpečne stanoviť ani spektroskopickou analýzou. Preto sme sa pokúsili zistiť jeho množstvo aktivačnou analýzou, pričom sme sa však nemohli opierať o jeho krátkodobé izotopy. Ožarovacia doba musela byť preto dosť dlhá, čo malo za následok silné aktivovanie základného materiálu.

Skúmané vzorky NaCl vážili asi 1 gram. Obsahovali menej ako $100\text{ }\mu\text{g}$ vápnika a zanedbateľné množstvo iných prímiešanín. Vzorky sa ožarovali v reaktore (Rež pri Prahe) tokom asi 10^{13} neutrónov/cm². sec približne 80 hod. * Pretože sme sa opierali o dlhodobejšie izotopy (^{45}Ca , ^{47}Ca), nechali sme vzorky určitú dobu vynierať, aby krátkodobé izotopy nerušili meranie. Asi po 11 dňoch (cca 260 hod.) sme mohli zanedbať aktiváciu izotopov ^{23}Ne , ^{20}F , ^{38}mCl , ^{38}Cl , ^{37}S , ^{41}Ca , ^{49}Ca a ^{49}Se , ktoré vznikli ožarením z ^{23}Na , ^{35}Cl a ^{48}Ca .

Pri stanovení množstva vápnika vo vzorke môžeme sa opierať alebo o gama žiarenie, alebo beta žiarenie niektorého zo vzniknutých izotopov vápnika. Obsah vápnika sme sa pokúsili stanoviť tromi rôznymi spôsobmi:

1. analýzou gama žiarenia vzniknutého ^{47}Ca a ^{47}Sc ;
2. meraním beta aktivity ^{45}Ca Geigerovým — Müllerovým počítačom s ťelným okienkom;
3. meraním beta aktivity ^{45}Ca upraveným 4 π -počítačom.

URČENIE OBSAHU VÁPNIKA NA ZÁKLADE ANALÝZY GAMA ŽIARENIA

Z ožarených vzoriek sme chemicky oddelili vápnik (pozri prácu [11]). Chemická separácia znížila obsah sodíka v meranej vzorke asi 10^4 až 10^5 -krát, ale aj tak zvyšková aktivita ^{24}Na a ^{22}Na , ktorý sa už nedal od vápnika oddeliť (za predpokladu, že vzorka obsahuje asi $10\text{ }\mu\text{g}$ vápnika na 1 g NaCl), je pravdepodobne rádovo rovnaká ako aktivita ^{47}Ca a ^{44}Se (asi 10^{-11} curie).

* Podľa údajov pracovníkov ÚSV.

Na meranie sa nedá využiť gama žiarenie energie 1310 keV (^{47}Ca), lebo sa nedá odlišť od gama žiarenia energie 1380 keV (^{24}Na), ani gama žiarenie energie 495 keV (^{47}Ca), lebo sa nedá odlišť od anihilačného žiarenia (^{22}Na). Pri určovaní množstva vápnika vo vzorke je preto najvýhodnejšie opierať sa o gama žiarenie energie 155 keV (^{47}Sc) a energie 810 keV (^{47}Ca). Spektrum gama žiarenia vzoriek sme odmerali pomocou 400-kanálového amplitúdového analyzátoru (Victoreen). Na nameraných spektrách sme nemohli bezpečne stanoviť nijaký vrchol ani v oblasti asi 150 keV, ani v oblasti približne 800 keV. Situácia sa zlepšila ani po opakovaní merania cca o 3 dni, keď aktívita ^{24}Na klesla približne 10-krát (aktívita ^{32}Na ostáva prakticky konštantná) a aktívita ^{47}Sc sa znížila len relatívne málo.

Na základe zistených skutočností prihliadame k záveru, že pri danom chemickom spracovaní nedá sa obsah vápnika v NaCl stanoviť pomocou analýzy gama žiarenia.

Je možné, že vzorka obsahuje menej vápnika, ako sme predpokladali.

STANOVENIE OBSAHU VÁPNIKA NA ZÁKLADE ANALÝZY BETA ŽIARENIA MERANÉHO GM—POČÍTACOM

Na stanovenie obsahu vápnika meraním intenzity beta žiarenia sme použili izotop ^{45}Ca . Beta aktívitu sme merali počítačom Tesla GM 30/50 AB s plošnou váhou okienka asi 5 mg/cm². GM-počítač sme položili do olovenej meracej veže, ktorej stena mala hrúbku 50 mm. Preparát bol v hliníkovej mišičke vo vzdialenosti asi 5 mm od okienka na počítaci.

Pred meraním aktivity preparátov (chemicky separovaného vápnika) sme pomocou sekundárneho normálu určili účinnosť celého meracieho usporiadania. Použili sme sekundárny normál anglickej výroby ROC — R 030 C, ktorý obsahoval ^{147}Pm . Aktívita normálu ku dňu 19. 6. 1959 bola 3,7 · 10³ častíc/min (vyžiarených do polovичného priestorového uhla). Maximálna energia beta žiarenia ^{147}Pm bola 223 keV, takže sa len veľmi málo líšila od E_{max} ^{45}Ca , ktorá bola 254 keV.

Účinnosť nášho meracieho usporiadania bola 10,5 %.

Pretože pri meraní beta aktivity sme sa opierali o ^{45}Ca s polčasom rozpadu 153 dní, bolo výhodné nechať vzorky ďalej vymierať, aby sa čo najviac znížil obsah rušiacoho ^{32}P a ^{35}S .

Merania operujúce sa o ^{45}Ca sme robili po uplynutí ďalších 28 dní (asi 670 hodín).

Jednoduchým výpočtom sa možno presvedčiť, že ak sa pri stanovení obsahu vápnika chceme opierať o beta aktívitu ^{45}Ca , je nutné chemickou separáciou znížiť obsah ^{35}S najmenej 10⁵—10⁶-krát a obsah ^{32}P 10⁴—10⁵-krát.

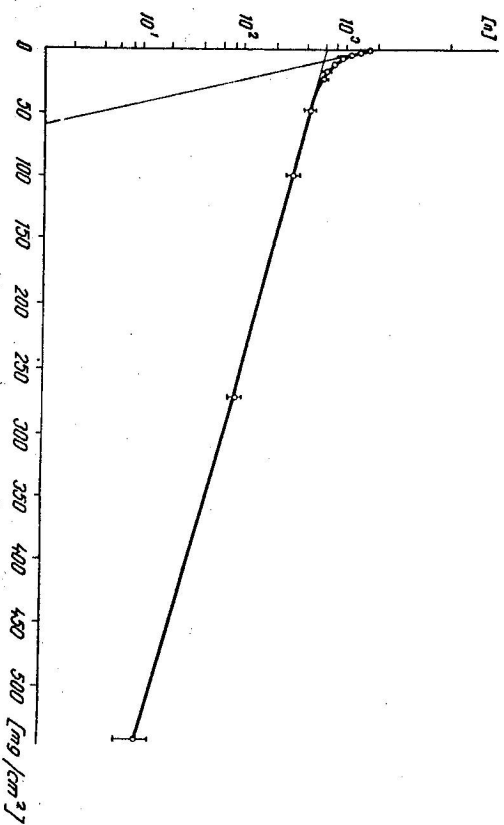
Ruší najmä ^{35}S , lebo jej vzniká veľmi mnoho a jej E_{max} sa rovná asi 85 % E_{max} ^{45}Ca .

Z ožiarených kryštálov NaCl sme rôznymi chemickými separáciami pripravili tri vzorky (č. 1, 3 a 4), ktoré obsahovali prakticky všetok ^{45}Ca a obsah iných prvkov (rušiacich), hlavne ^{35}S a ^{32}P , znížil sa na minimum. Vzorky mali prakticky rovnakú hmotu (asi 100 mg) a na meranie sa pripravili takisto ako vápnikový štandard. Rovnako sa aj merali. Pre každú vzorku sme urobili absorpčnú charakteristiku a na jej základe sme chceli stanoviť obsah ^{45}Ca , ^{35}S a ^{32}P v nich. Každé meranie trvalo 10 min. Namerané výsledky sú v tab. 1. (Pozadie odpočítané.)

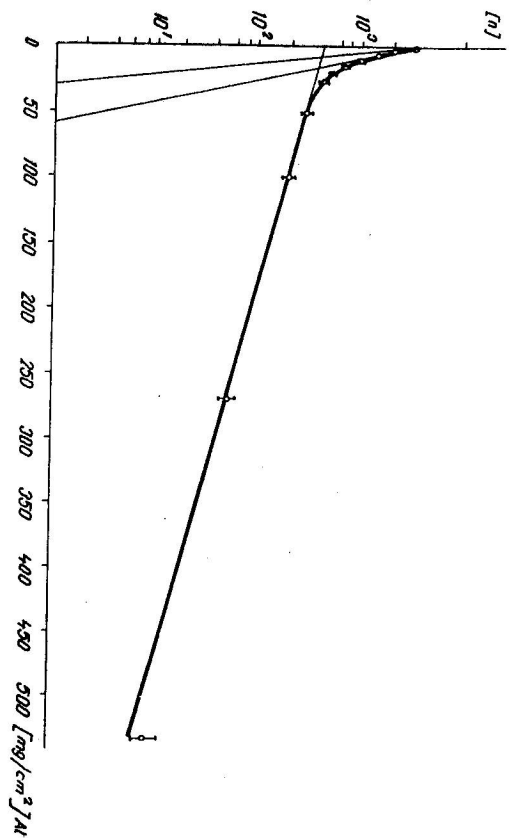
Tabuľka 1

Vzorka	1	3	4	štandard 10 µg Ca
Počet impulzov [min ⁻¹]	1835,2	3552,3	1102,3	256,8

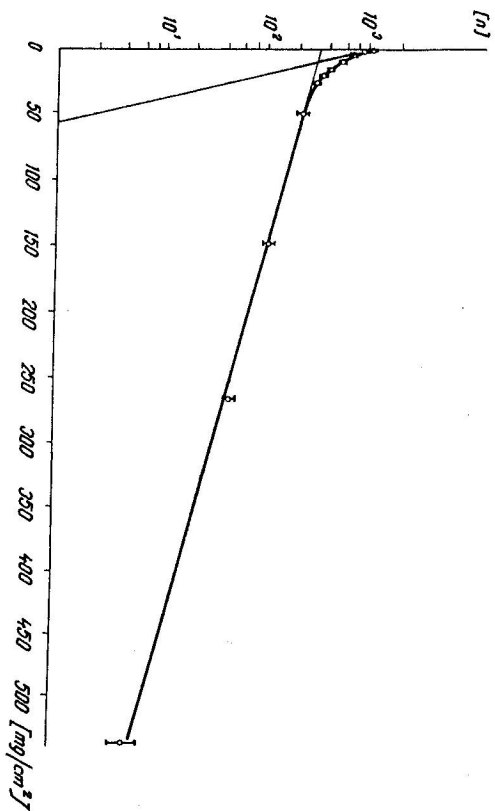
Ako z diagramov na obr. 1 2 a 3 vidieť, na ich základe sa nedá stanoviť množstvo ^{35}S vo vzorkách, ba dokonca — okrem vzorky č. 3 — nedá sa ani bezpečne stanoviť, či sa v nich vôbec nachádza, alebo nie. Naproti tomu obsah ^{32}P sa dá určiť pomerne presne.



Obr. 1. Absorpčná charakteristika vzorky č. 1.



Obr. 2. Absorpčná charakteristika vzorky č. 3.



Obr. 3. Absorpčná charakteristika vzorky č. 4.

Keď predpokladáme, že celková aktivita N_c , zmenšená o aktivitu fosforu ^{32}P , $^{32}\text{N}_p$, je už len aktivita daná obsahom ^{45}Ca , môžeme porovnaním s aktivitou vápnikového štandardu určiť množstvo vápnika v jednotlivých vzorkách. Namerané a vypočítané hodnoty sú zhrnuté v tab. 2.

Keďže vzorky môžu obsahovať aj určité množstvo ^{35}S , zistené hodnoty sú vlastne len hornými hranicami možného obsahu Ca . Presnejšie výsledky dostaneme, keď budeme poznať obsah ^{35}S vo vzorke.

Tabuľka 2

Vzorka	1	3	4
	N_c	N_c	N_c
Počet im- pulzov [min ⁻¹]	1835,2	3652,3	1102,3
$N_c - N_{^{32}\text{P}}$	630	450	330
$N_c - N_{^{32}\text{P}}$	1205,2	3102,3	772,3
$K^* = \frac{N_{^{32}\text{P}}}{N_c - N_{^{32}\text{P}}}$	0,52	0,14	0,42
Obsah Ca [μg]	<46,93	<120,8	<30

STANOVENIE POMERU OBSAHU ^{45}Ca KU ^{35}S A OBSAHU VÁPNIKA VO VZORKE POMOCOU 4π -POČÍTAČA

Meraním aktivity preparátu naneseného na tenkú podložku a umiestneného vnútri 4π -počítacia dá sa stanoviť pomer aktivity ^{45}Ca a ^{35}S .

Na meranie si vezmeme 1/100 vzorky. Je taká tenká, že samoabsorpciu môžeme zanedbať. Vzorku nanesieme na tenkú podložku, takže zanedbávame aj odraz od podložky. Aby sme znížili štatistickú chybu, každé meranie bude trvať 10 minút.

V hornej polovici počítacia zaznamenávame N_1 impulzov, kde

$$N_1 = A_1 + A_2 + A_3, \quad (1)$$

$Q_1 = 2 \cdot A_1$ = aktivita ^{45}Ca ,

$Q_2 = 2 \cdot A_2$ = aktivita ^{35}S ,

$Q_3 = 2 \cdot A_3$ = aktivita ^{32}P .

V spodnej polovici počítacia zaregistrujeme N_2 impulzov, t. j. žiarenie zo-
slabené absorpciou v podložke preparátu:

$$N_2 = A_1 k_1 + A_2 k_2 + A_3 k_3, \quad (2)$$

kde k_1 = korekcia na absorpciu žiarenia ^{45}Ca v podložke,

k_2 = korekcia na absorpciu žiarenia ^{35}S v podložke,

k_3 = korekcia na absorpciu žiarenia ^{32}P v podložke.

Aby sme mohli určiť všetky tri neznáme — A_1 , A_2 a A_3 —, potrebujeme ešte jednu rovnicu. Využijeme meranie s GM-počítáčom, na základe ktorého

máme možnosť určiť K^* , t. j. pomer intenzity žiarenia ^{32}P ku intenzite žiarenia celého preparátu, zmenšeného o intenzitu žiarenia ^{32}P .

$$K^* = \frac{A_3 k'_{32} s_3}{A_1 k_{11} s_1 + A_2 k_{22} s_2}, \quad (3)$$

kde s_1 = koeficient samoabsorpcie pre ^{45}Ca
 s_2 = koeficient samoabsorpcie pre ^{35}S
 s_3 = koeficient samoabsorpcie pre ^{32}P } v preparáte meranom okienkovým GMC.

Abby sme nemuseli dvakrát počítať koeficienty k , dáme preparát na hliníkovú podložku plošnej váhy 5 mg/cm² (= plošná váha okienka GM-počítacza). Potom $k'_i = k_i$.

Úpravou rovnice dostaneme vzťahy pre A_1 , A_2 a A_3 .

$$A_3 = \frac{k_{32} s_3}{N_2 (k_{11} s_1 - k_{32} s_2) + N_1 k_1 k_2 (s_2 - s_1)}, \quad (4)$$

$$A_1 = \frac{N_2 - N_1 k_2 + A_3 (k_2 - k_1)}{k_1 - k_2}, \quad (5)$$

$$A_2 = N_1 - A_1 - A_3. \quad (6)$$

Obsah vápnika môžeme stanoviť aj na základe meraní aktivity vzoriek v 4π -počítači. (Porovnaním hodnôt Q_i .)

Z tab. 3 je zrejmé, že obsah ^{35}S vo vzorkách je rôzny. Išli sa až o dva rády. Obsah fosforu je približne rovnaký, asi desatina aktivity ^{45}Ca .

Tabuľka 3

Číslo vzorky	N_1 [min ⁻¹]	N_2 [min ⁻¹]	K^*	Q_1	Q_2	Q_3	$\frac{Q_2}{Q_1} = k'$	$\frac{Q_3}{Q_1} = k''$	Obsah Ca [μg]
1	3793,8	1769,9	0,51	3528	3380	678	0,95	0,19	34,3
3	14465	5021	0,14	2980	25472	483	8,55	0,16	28,98
4	1776	997	0,42	3024	196	333	0,064	0,11	29,41
štandard	514	269	—	1028	—	—	—	—	10,0

Pomocou získaných pomerov $Q_1 : Q_2$ môžeme spresniť výsledky získané pomocou GM-počítacza s účelným okienkom:

$$N_c - N_{^{32}\text{P}} = N_{\text{Ca}} + N_{\text{S}}, \quad \frac{N_{\text{S}}}{N_{\text{Ca}}} = \frac{Q_2}{Q_1} = k'. \quad (7a, b)$$

Úpravou dostaneme:

$$N_{\text{Ca}} = \frac{N_c - N_{^{32}\text{P}}}{1 + k'}. \quad (8)$$

Tabuľka 4

Číslo vzorky	$N_c - N_{^{32}\text{P}}$	$1 + k'$	$\frac{N_c - N_{^{32}\text{P}}}{1 + k'}$	Obsah Ca [μg]
1	1205,2	1,95	618	24,0
3	3102,3	9,54	325	12,6
4	772,3	1,064	735	28,2

STANOVENIE OBSAHU VÁPNIKA LEN NA ZÁKLADE MERANÍ V 4π -POČÍTAČI

Keď uskutočníme v 4π -počítači dve merania na dvoch rôzne hrubých podložkách, môžeme taktiež určiť obsah Ca, S a P v meranej vzorke.

Meranú vzorku dáme na 0,5 mm (= 135 mg/cm²) hrubú hliníkovú dosičku a znova odmeráme hodnoty N_1 a N_2 .

Úpravou rovnice (2) dostaneme

$$N_2 = A_1 k'_1 + A_2 k'_2 - A_3 k'_3, \quad (2a)$$

kde dvakrát ťažkované hodnoty k sú absorpčné koeficienty pre hrubšiu podložku. Pretože pre 135 mg/cm² hrubú podložku k'_1 a $k'_2 = 0$ dostaneme

$$N_2 = A_3 k'_3 \quad (k_3 = 0,4436). \quad (9)$$

Na základe tohto merania a predchádzajúcich meraní v 4π -počítači môžeme tiež stanoviť obsah vápnika vo vzorkách. Namerané a vypočítané hodnoty sú v tab. 5.

Ako z tabuľky vidieť, stanovené obsahy vápnika sú prakticky rovnaké ako v predchádzajúcom prípade na základe meraní v 4π -počítači a hodnoty K^* .

ZÁVER

Mali sme za úlohu stanoviť obsah vápnika v monokryštáloch NaCl. Pretože

predpokladaný obsah vápnika bol veľmi nízky, na jeho stanovenie sme použili aktivačnú analýzu.

Po ožiarení sme zo vzoriek rôznymi spôsobmi chemicky separovali vápnik.

Tabuľka 5

Číslo vzorky	N_1 [min ⁻¹]	N_2 [min ⁻¹]	Q_1	Q_2	Q_3	Obsah Ca [μg]
1	3721	155,8	3464	3420	702,4	33,69
3	14582	107,7	2972	25486	485,4	28,91
4	1782	73,6	3030	186	331,8	29,47

Tabuľka 6

Obsah vápnika v monokryštáloch NaCl [μg]

Číslo vzorky	Stanovenie pomocou oktenkového GMC		Stanovenie pomocou 4π-počítacia		Rozlianka
	bez korekcie na ³⁵ S	s korekciou na ³⁵ S	s použitím hodnoty K*	len v 4π	
1	< 46,9	24,0	34,31	33,69	obsahuje ³⁵ S
3	< 120,8	12,6	28,98	28,91	mnoho ³⁵ S
4	< 30,7	28,2	29,41	29,47	málo ³⁵ S

Na stanovenie jeho množstva sme použili tri rozlíšené metódy:

1. gama žiarenie vznikajúcich gama žiaričov,
2. meranie aktivity vznikajúcich beta žiaričov GM-počítacom,
3. meranie aktivity vznikajúcich beta žiaričov 4π-počítacom.

Prvou metódou sa nám obsah vápnika nepodarilo bezpečne stanoviť. Výsledky získané druhou a treťou metódou sú zhnuté v tab. 6.

Z tab. 6 je zrejmé, že meraním pomocou GM-počítacia s okienkom plošnej váhy asi 5 mg/cm² dá sa stanoviť asi 10 μg Ca/1 g NaCl, pričom tento obsah je zhruba aj hranicou citlivosti uvedenej metódy. V meraných vzorkách musí byť aktívita ³⁵S aspoň o jeden rád nižšia ako aktívita ⁴⁵Ca, ináč sa dorúšame veľkých chýb.

Kombináciou meraní okienkovým počítacom a 4π-počítacom (stanovenie pomeru obsahu ⁴⁵Ca : ³⁵S) získame presnejšie výsledky. Veľký obsah ³⁵S má za následok, že stanovíme menší obsah vápnika, ako je v skutočnosti.

Najpresnejšie výsledky dostaneme meraním v 4π-počítaci, ktorý okrem toho umožňuje používať až 100 × menšie vzorky. Okrem zvýšenia presnosti stanovenia obsahu vápnika v NaCl klesne aj spodná hranica citlivosti asi pod 1 μg Ca/1 g NaCl.

Uvedená metóda je vhodná aj na meranie aktivity inej zmesi β-žiaričov, ako sme opísali v tejto práci.

LITERATÚRA

- [1] Bowen H. J. M., Gibbons D., *Radioactivation Analysis*. Oxford at the Clarendon Press, 1963.
- [2] Koch R. C., *Activation Analysis Handbook*. Academic Press, New York — London 1960.
- [3] *Jaderné chemické tabuľky*. SNTL, Praha 1964.
- [4] Crouthamel G. E., *Applied Gamma Ray Spectrometry*. Pergamon Press, London 1960.
- [5] Hillebrand W. F., *Udrvané metódy anorganické analýzy*. SNTL, Praha 1958.
- [6] Lukeš R., *Základy preparatívnej organickej chémie*. SNTL, Praha 1956.
- [7] Baumgärtner F., *Tabelle zur Neutronenaktivierung*. Kerttechnik 1961, Nr 8, 356.
- [8] Варганов И. А., Самойлов П. С., *Практические методы количественной гамма спектрометрии*. Атомиздат, Москва 1964.
- [9] Сиборг Г., Перлман И., Голдендер Дж., *Таблица изотопов*. Издательство иностранной литературы, Москва 1956.
- [10] Джеменов В. С., Пенерг К., *Decay schemes of radioactive nuclei*. Издательство академии наук СССР, Москва 1958.
- [11] Kliment V., *Stanovenie stopových prvkov v monokryštáloch NaCl neutónov aktivačnou analýzou*. Chemické zvesti (v tlačí).

Došlo 23. 11. 1966

fyzikálny ústav
Slovenskej akadémie vied,
Bratislava

DETERMINATION OF THE CALCIUM CONTENT OF NaCl BY ACTIVATION ANALYSIS

Juraj Šácha

Summary

A way how to establish the Ca content in NaCl is described. After chemical treatment, which helps to decrease the interfering ³⁵S and ³²P content 10⁴ to 10⁵ times, the activity of ⁴⁵Ca is measured, deposited on two supporting sheets of different thickness. This allows to find the ratio of ³⁵S and ³²P to ⁴⁵Ca activity.