

استفاده از نوترونهاى فراحراتى در تجزيه به روش فعال سازى نوترونى

عظیم احمدی نیار، رامین شیرینی، عبد... توکلی

بخش رآکتور مینیاتوری، مرکز تحقیقات و تولید سوخت اصفهان، سازمان انرژی اتمی ایران

چکیده

برای اندازه گیری مقدار بسیار کم (رد) عنصر ید در نمونه های زیست شناختی از نوترونهاى فراحراتى^۱ استفاده شده است. برای کاستن آکتیویته ناخواسته و فر نشاندن کامپتونهای حاصل از آنها کپسول B_۲C به عنوان صافی نوترونهاى حرارتى بکار رفته است. با استفاده از این صافی آکتیویته ایزوتوپهای ^{۵۶}Mn، ^{۲۲}Na، ^{۳۸}Cl به ترتیب ۱۸، ۲۰ و ۹ برابر کاهش یافته است. برای نشان دادن حساسیت و دقت اندازه گیری، پنج نمونه استاندارد مرجع (SRM) تجزیه و تحلیل شده و حد آشکارسازی برای نمونه های زیست شناختی حدود ۲۶ p.p.b. بدست آمده است.

۱- مقدمه

در رآکتورهای تحقیقاتی برای کاستن شار نوترون حرارتی معمولاً از کادمیوم یا ترکیبات بور (مانند B_۲C)، که سطح مقطع جذب حرارتی بالایی دارند، به عنوان صافی استفاده می شود. هدف از این کار، کاستن آکتیویته عناصر رادیو آکتیوی است که فراوانی آنها در مواد زیست شناختی و زمین شناختی بالا بوده و سطح مقطع جذب نوترونهای حرارتی در آنها نسبت به جذب در حالت رزنانس بیشتر است. مهمترین این عناصر عبارتند از Al، Cl، Mn و Na که پس از پرتو دهی به آنها (در رآکتور) آکتیویته بالایی پیدا می کنند. ایزوتوپهای حاصل از این عناصر انرژی گامای بالایی دارند و پیوستاری کامپتونهای^۲ ایجاد شده در طیف گامای آنها امکان آشکارسازی عناصر کم مقدار را کاهش داده و یا از بین می برد (جدول ۱).

برای رسیدن به حد آشکارسازی مطلوب، جلوگیری از پیوستاری کامپتون در طیف گامای نمونه های پرتو دیده ضروری است. برای این منظور معمولاً از سه روش در آزمایشگاههای NAA^۳ استفاده می شود. جدیدترین و بهترین روش، استفاده از دستگاه فرونشانی کامپتون^۴ است. این دستگاه بر مبنای شمارش غیرهمزمان طراحی شده است، به این ترتیب که یک آشکارساز HPGe با آشکارسازهایی از نوع NaI به شکل استوانه احاطه شده است که مانع از فرار پرتوهایی می شوند که در اثر پدیده کامپتون از آشکارساز HPGe خارج می گردند [۲ و ۳]. روش دیگر،

جدا سازی شیمیایی عناصر مزاحم بعد از پرتو دهی نمونه است و روش سوم کاستن نوترونهاى حرارتى به وسیله صافی کادمیوم و یا یکی از ترکیبات بور مانند BN و B_۲C است [۴ و ۵]. هر یک از این روشها مزایا و معایبی دارد که هدف ما پرداختن به آنها نیست؛ در اینجا فقط به برخی از مزایا و مشکلات روش مورد استفاده می پردازیم:

انتخاب کپسول B_۲C برای پرتو دهی نمونه، آکتیو شدن زیاد کادمیوم به صورت پوشش نمونه، شکل دهی به ظرف نگهدارنده نمونه وقتی که از ترکیبات بور استفاده می شود و بطور کلی، کاهش فلوی نوترون در موقعی که تجزیه و تحلیل چند عنصر مورد نظر است از مشکلات عمده این روش می باشند. بدیهی است نصب ورقه کادمیوم در محل پرتو دهی (درون رآکتور) پاره ای از این مشکلات را مرتفع می کند، اما این کار مستلزم محاسبات نوترونی در طراحی رآکتور می باشد که در رآکتور مورد استفاده ما صورت نگرفته است.

علیرغم این مشکلات، نوترونهاى فراحراتى در سالهای اخیر به صورت گسترده ای به ویژه برای تجزیه و تحلیل ید در مواد غذایی و در بافتهای انسانی بکار گرفته شده اند [۶ و ۷]. در اغلب بافتهای

۱- Epithermal

۲- Compton Continuum

۳- Neutron Activation Analysis

۴- Compton Suppression

جدول ۱- خصوصيات هسته اي و واياشي عناصر مزاحم و عنصر كم مقدار يَد (مرجع ۱)

ايزوتوپ هدف	درصد فراواني طبيعي	سلح مقطع حرارتي (ميلي بارن)	سلح مقطع رزنانس (ميلي بارن)	ايزوتوپ توليد شده	نيمه عمر (دقيقه)	انرژي گاما (keV)	شدت واياشي (درصد)
^{27}Al	۱۰۰	۲۲۶	۱۶۰	^{28}Al	۲/۲۴	۱۷۷۹	۱۰۰
^{37}Cl	۲۴/۲۳	۴۲۲	۲۹۰	^{38}Cl	۳۷/۲۴	۱۶۴۲/۷	۳۱
^{55}Mn	۱۰۰	۱۳۳۰۰	۱۳۹۰۰	^{56}Mn	۲/۵۸ (ساعت)	۸۴۶/۸	۹۸/۸۷
^{23}Na	۱۰۰	۵۱۳	۳۰۳	^{24}Na	۱۴/۹۶ (ساعت)	۱۳۶۸/۶	۱۰۰
^{127}I	۱۰۰	۴۰۴۰	۱۰۰۰۰۰	^{128}I	۲۴/۹۹	۴۴۲/۹	۱۶/۹

رآكتور زياد است كپسول به تدريج مستهلك مي شود و به علت احتمال نشت B_7C در محل پرتودهي نمونه، پس از مدتي كنار گذاشته مي شود؛ ولي مي توان از B_7C موجود در آن دوباره استفاده كرد.

۲-۲- آماده سازي نمونه ها و استانداردها

براي نشان دادن مزيت ENAA و همچنين كاهش ميزان آكتيويت ناخواسته حاصل از عناصر Na ، Cl و Mn ، محلولهاي NaCl و MnO خالص با غلظت هاي زير تهيه گرديد:

NaCl Na ۲۰۰۰ $\mu\text{g}/\text{ml}$

Cl ۳۰۸۴ $\mu\text{g}/\text{ml}$

MnO Mn ۵۰ $\mu\text{g}/\text{ml}$

همچنين از KIO_4 خالص براي تهيه محلول استاندارد يَد به غلظت $400 \mu\text{g}/\text{ml}$ استفاده شد. از اين محلولها به مقدار $100 \mu\text{l}$ به وسيله ميكروپيت روي كاغذ صافي چكانده و در دماي محيط خشك شد. براي نشان دادن برتري روش ENAA (در اندازه گيري يَد) نسبت به روش TNAA و همچنين مقايسه دقت اندازه گيري هر دو روش، چهار نمونه استاندارد از $^6\text{NIST}$ و يك نمونه از كمييون اتحاديه اروپا^۸ (به صورت پودر) به جرمهاي ۳۰۰ و ۵۰۰ ميلي گرم تهيه و براي پرتودهي در پلاستيك تميز بسته بندي گرديد (جدول ۲).

زيست شناختي، به علت زياد بودن مقادير سدیم و كلر تجزيه مقادير خيلي كم (رَد) يَد به روش متداول ^{23}Na امکان پذير نيست، ولي با بكارگيري نوترونهاي فراحرارتي و به روش ENAA^۶ حد آشكار سازي تقريباً پانزده برابر افزايش مي يابد و در نتيجه تجزيه مقادير جزي يَد امکان پذير مي شود.

۲- روش كار و تجهيزات

۲-۱- انتخاب كپسول پرتودهي

در اين تحقيق، به علت آكتيو شدن زياد كادميوم، از كاربيد بور (B_7C) به عنوان صافي نوترونهاي حرارتي استفاده شده است. كپسول نگهدارنده B_7C از جنس تفلون مطابق شكل (۱-الف) ساخته شده كه شامل شش قطعه است (شكل ۱-ب): قطعه شماره ۲ داخل قطعه شماره ۱ قرار مي گيرد به طوري كه فضاي خالي به پهنای يك ميلي متر بين اين دو قطعه ايجاد مي شود. پس از ريختن B_7C در اين فضاي خالي انتهاي كپسول با قطعه شماره ۳ مسدود مي گردد. داخل قطعه شماره ۴ نيز به ضخامت يك ميلي متر B_7C ريخته مي شود و قطعه شماره ۵ روي آن سوار مي گردد. سپس تمام اتصالاتها با حرارت جوش داده شده و در آخر براي نگهداشتن نمونه و قطعات در پوش ۴ و ۵، از قطعه شماره ۶ كه به شكل پيچ تهيه شده است استفاده مي شود (شكل الف).

با اين كپسول مي توان هر بار دو تا سه نمونه زيست شناختي و ۶ نمونه زمين شناختي را درون رآكتور پرتودهي كرد. محدوديت ما در ساخت آن، به علت محدود بودن ابعاد محل پرتودهي در قلب رآكتور است. در هر كپسول به طور متوسط تقريباً $1/4$ گرم B_7C مصرف مي شود و هر كپسول را مي توان ۳۰ تا ۴۰ بار مورد استفاده قرار داد. چون حركت اين كپسول در دستگاه انتقال نمونه به داخل

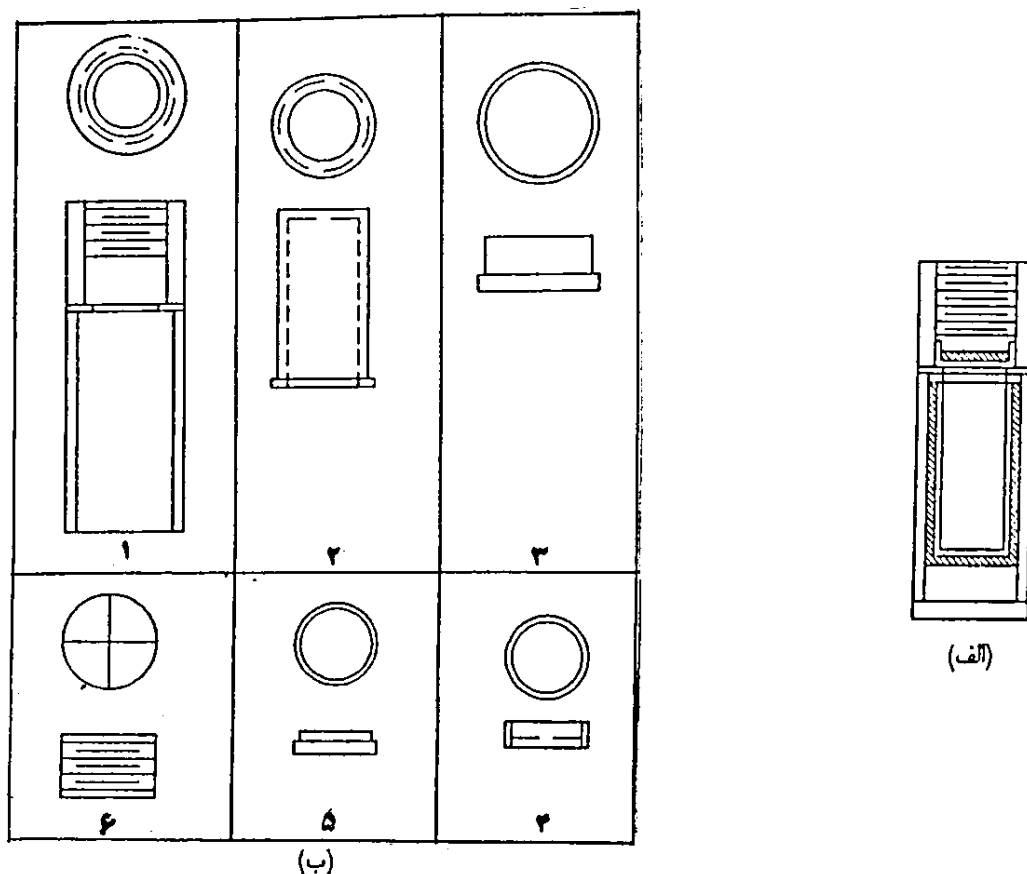
۵- Thermal Neutron Activation Analysis

۶- Epithermal Neutron Activation Analysis

۷- National Institute of Standards & Technology

۸- Commission of the European Communities

(Community Bureau of Reference-BCR)



شکل ۱- الف) کیسول پرتو دهی نمونه ب) قطعات کیسول

مقیاس ۱:۱

وضعیت حرارتی و فراحرارتی به مدت پنج دقیقه پرتو دهی شده‌اند. پس از سه دقیقه واپاشی، طیف گامای هریک از آنها به مدت ده دقیقه گرفته شده است؛ نمونه‌های استاندارد یُد و استانداردهای دیگر نیز به مدت سه تا شش دقیقه پرتو دهی شده‌اند و به مدت ده دقیقه طیف گامای آنها نیز گرفته شده است.

از استاندارد یُد، که محلول ۴۰۰ ppm یُد حاصل از ترکیب KIO_3 می‌باشد، برای تعیین ضریب تصحیح^۹ استفاده شده است. طیف‌های گاما به وسیله آشکارساز ^{60}Co با بازدهی ۲۲٪ و توان تسفیک $2/2 \text{ keV}$ (در انرژی ^{60}Co ۱۱۳۳ MeV) و MCA^{۱۰} (۴۰۹۶ کاناله) گرفته شده‌اند. برای اندازه‌گیری غلظت استانداردها از روش مقایسه و نرم‌افزار SPAN که یکی از بهترین نرم‌افزارهای NAA می‌باشد استفاده شده است [۸].

جدول ۲- کد شناسایی و مشخصات استانداردهای استفاده شده

کد شناسایی	نام استاندارد	نام سازنده	کد سازنده
S1	پودر شیر بدون چربی	Non-Fat Milk Powder	NIST
S2	پودر شیر دست‌نخورده	Whole Milk Powder	NIST
S3	پودر شیر	Skim Milk Powder	CEC ^{۱۱}
S4	گلون گندم	Wheat Gluten	NIST
S5	سوس‌وزن	Corn Bran	NIST

۲-۳- پرتو دهی و طیف‌گیری نمونه‌ها

نمونه‌های مجهول و استاندارد در رآکتور MNSR^۹ با شار نوترون حرارتی و فراحرارتی $2/5 \times 10^{11} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ (بدون استفاده و با استفاده از کیسول B_۲C) پرتو دهی شده‌اند ابتدا به منظور پی بردن به مزیت روش و به خاطر ساده بودن محاسبات، مدت پرتو دهی، زمان واپاشی، مدت شمارش (طیف‌گیری) و همچنین مقدار نمونه یکسان در نظر گرفته شده است. در این حالت، با اندازه‌گیری مساحت زیر پیک‌های گامای حاصل از ایزوتوپهای تولید شده (^{36}Cl ، ^{55}Mn ، ^{24}Na) می‌توان میزان کاهش آکتیویته را برای هر مورد بدست آورد. هر یک از نمونه‌های NaCl و MnO در دو

۹- Miniature Neutron Source Reactor

۱۰- Correction Factor

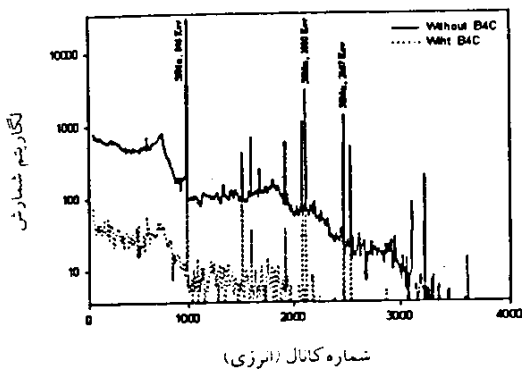
۱۱- Multichannel Analyzer

۳- نتایج

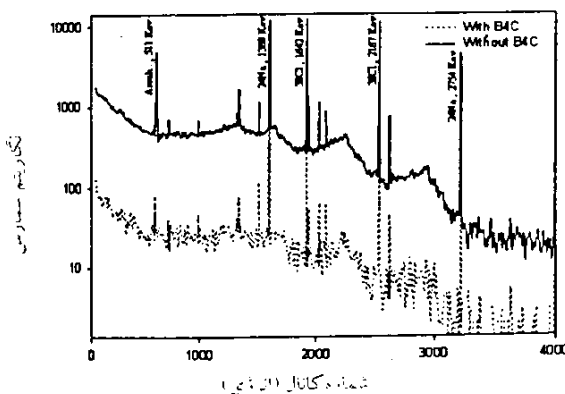
شکلهای ۲ و ۳ و ۴ طیفهای گامای نمونه های NaCl و MnO نمونه استاندارد شیر بدون چربی را بدون استفاده از کپسول B₄C و با استفاده از آن نشان می دهند. مساحت زیر پیک ایزوتوپهای ²⁴Na، ³⁸Cl و ⁵⁴Mn، با استفاده از نرم افزار SPAN بدست آمده است. مساحت زیر پیک برای انرژی ۸۴۶/۸ keV (⁵⁴Mn) با شمارش ۸۵۶۱۵ مشخص شده است در حالی که در همان شرایط و با استفاده از کپسول B₄C شمارش ۴۷۹۲ بدست آمده است که کاهش آکتیویته را حدود هجده برابر نشان می دهد. کاهش آکتیویته برای انرژیهای سایر ایزوتوپها، یعنی ²⁴Na، ³⁸Cl و ⁵⁴Mn نیز اندازه گیری شده و نتایج در جدول ۳ درج گردیده است. به طوری که مشاهده می شود کاهش آکتیویته در موارد ⁵⁴Mn، ³⁸Cl و ²⁴Na به مراتب بیشتر از ⁵⁴Mn می باشد. این موضوع از سطح مقطع بالای جذب در رزناس فرارحارثی ¹²⁷I ناشی می شود و مزیت روش ENAA را برای آشکارسازی یَد نشان می دهد. این روش را برای هر عنصری که سطح مقطع جذب آن در این رزناس نسبت به سطح مقطع جذب حرارثی بیشتر باشد می توان بکار برد. جدول ۴ برخی از این عناصر همراه با ایزوتوپهای مربوط به آنها و سطح مقطع جذبشان ارائه شده است.

برای نشان دادن حساسیت روش ENAA در مقایسه با TNAA و همچنین دقت اندازه گیری، پنج نمونه استاندارد به دو روش پرتو دهی شده اند. در شکل ۴ طیف گامای یکی از استانداردها (شیر بدون چربی) که با این دو روش پرتو دهی شده ارائه گردیده است. به طوری که در شکل مشاهده می شود پیوستاری کامپتون در روش ENAA به میزان قابل ملاحظه ای پایین تر از روش TNAA می باشد و پیک مربوط به ¹²⁷I با انرژی ۴۴۳ keV با ارتفاع بیشتری ظاهر گردیده است. به علت کاهش آکتیویته در روش ENAA ما توانستیم نمونه ها را در این روش به مدت سه دقیقه پرتو دهی کنیم در صورتی که در روش TNAA به علت وجود آکتیویته بالا نمی توان آنها را بیش از یک دقیقه پرتو دهی کرد. طیفهای حاصل از نمونه های استاندارد به وسیله نرم افزار SPAN و با استفاده از محلول استاندارد یَد به روش مقایسه تجزیه و تحلیل و نتایج حاصل در جدول ۵ ارائه شده است. به طوری که در جدول مشاهده می شود با

کاهش مقدار یَد در نمونه مزیت ENAA آشکار می گردد، و در مقادیر پایین تر (۰/۰۶۰ ppm و ۰/۰۲۶ ppm) امکان تجزیه و تحلیل یَد به روش TNAA از بین می رود. با بکارگیری این روش حد آشکارسازی برای اندازه گیری یَد در نمونه های زیست شناختی پانزده تا بیست برابر پایین تر می رود.



شکل ۲- طیف گامای ⁵⁴Mn با استفاده از کپسول B₄C و بدون استفاده از آن



جدول ۳- مساحت زیر پیک‌های گامای حاصل از عناصر مزاحم در دو روش و کاهش آکتیویته آنها

نسبت کاهش آکتیویته	مساحت زیر پیک به روش ENAA	مساحت زیر پیک به روش INAA	درصد شدت واپاشی	انرژی گاما (keV)	رادیوایزوتوپ
۱۷/۹ ۱۸/۲ ۱۷/۳	۴۷۹۲ ۵۵۶ ۲۷۷	۸۵۶۱۵ ۱۰۱۵۲ ۴۷۸۵	۹۸/۹ ۲۷/۲ ۱۴/۳	۸۴۶/۸ ۱۸۱۰/۷ ۲۱۱۳/۰	^{51}Mn
۹/۰ ۸/۹	۱۹۴۸ ۲۰۵۱	۱۷۵۷۳ ۱۸۲۳۱	۳۱/۰ ۴۲/۰	۱۶۴۲/۷ ۲۱۶۷/۷	^{38}Cl
۲۰/۲ ۱۹/۲	۱۸۶۹ ۹۳۸	۳۷۷۷۲ ۱۸۲۵۳	۱۰۰/۰ ۹۹/۹۴	۱۳۶۸/۶ ۲۷۵۴/۰	^{24}Na
۳/۶ ۳/۳	۱۵/۵۷ ۱۱۱۸	۵۴۲۲۹ ۳۷۲۰	۱۶/۹ ۱/۶	۴۳۲/۹ ۵۲۶/۶	^{124}I

جدول ۴- برخی از عناصری که روش ENAA برای آنها مزیت دارد (مرجع ۱)

^{238}U	^{197}Au	^{186}W	^{170}Er	^{160}Gd	^{150}Nd	^{124}Sn	^{115}In	^{108}Pd	^{100}Mo	^{79}Br	^{69}Ga	ایزوتوپ هدف
^{235}U	^{199}Au	^{187}W	^{171}Er	^{161}Gd	^{151}Nd	^{125}mSn	^{116}mIn	^{109}Pd	^{101}Mo	^{80}mBr	^{70}Ga	ایزوتوپ محصول
۲/۷۵	۹۸/۴۵	۳۸/۷	۸/۸۵	۱/۵۱	۰/۹۱	۰/۱۱۶	۱۵۷/۰	۸/۷۷	۰/۲۰	۲/۴	۱/۶۸	سطح مقطع حرارتی (بارن)
۲۸۴/۰	۱۵۵۰/۰	۵۳۰	۳۹/۱	۵/۷۸	۱۱/۲	۶/۹۷	۲۶۳۸/۰	۲۵۳/۰	۳/۷۷	۲۲/۰	۱۵/۶	سطح مقطع رزونانس (بارن)
۲۳/۴۷m	۲/۷d	۲۳/۹h	۷/۵۲h	۳/۶۶m	۱۲/۴۴m	۹/۵۳m	۵۴/۱۵m	۱۳/۷h	۱۴/۶m	۴/۴h	۲۷/۱۵m	نیمه عمر محصول

d - روز h - ساعت m - دقیقه

جدول ۵- نتایج تجزیه و تحلیل در پنج نمونه استاندارد با دو روش ENAA و INAA

انحراف از مقادیر گواهی شده (درصد)		مقادیر گواهی شده (ppm)	مقادیر اندازه گیری شده (ppm)		کد استاندارد	نام استاندارد
روش ENAA	روش INAA		روش ENAA	روش INAA		
۱۶	۲۸	$2/3 \pm 0/4$	$2/68 \pm 0/11$	$2/94 \pm 0/35$	۸۴۴۵	Whole Milk Powder
۶	۵	$3/28 \pm 0/02$	$3/58 \pm 0/14$	$3/21 \pm 0/38$	۱۵۴۹	Non-Fat Milk Powder
۱۲	۳۸	$0/81 \pm 0/05$	$0/91 \pm 0/10$	$0/504 \pm 0/202$	CRM-۶۳R	Skim Milk Powder
۱۲۱	-	$0/060 \pm 0/013$	$0/133 \pm 0/086$	نامعین	۸۴۱۸	Wheat Gluten
۳/۸	-	$0/026 \pm 0/006$	$0/027 \pm 0/014$	نامعین	۸۴۴۳	Corn Bran

۴- تشکر و قدردانی

نماییم. از آقایان احمد مقدس و محمد رستمی که در طراحی و ساخت کپسول پرتو دهی نهایت دقت و حوصله را به خرج داده‌اند سپاس‌گزاریم.

در پایان بر خود لازم می‌دانیم که از سرپرستی بخش رآکتور مینیاتوری و کلیه همکارانی که در این کار ما را یاری کرده‌اند تشکر

References

1. IAEA - TEC.DOC - 564, Practical Aspects of Operating A Neutron Activation Analysis Laboratory.
2. S. LANDSBERGER, S. PESHEV, Compton Suppression Neutron Activation Analysis Past, Present and Future , Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, Vol. 202, No. 2, 201-224 , (1996).
3. N.port, E. Mauerhoter , H.O. Denschlag , Test of Multielement Analysis of Bone Samples Using Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Anti Compton Spectrometry , Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry , Vol. 224 , Nos. 1-2 , 103-107 , (1997).
4. W. D. EHMANN, J. BRUCKNER , D.M MCKOWN , Epithermal NAA Using Boron Carbide Irradiation Filter , Journal of Radioanalytical Chemistry , Vol. 57 No. 2 , 491-502 , (1980).
5. S. J. PARRY , Detection Limits in Epithermal Neutron Activation Analysis of Geological Material , Journal of Radioanalytical Chemistry , Vol. 59 No. 2 , 423-427 , (1980).
6. M. M. Mason, V. L. Spate, C. K. Baskett, C.L. Reams, Determination of Iodine in Urine, Using ENAA , J. of Ra. and N. Ch. , Vol. 195 , No. 1 , 57-65 , (1995).
7. V.L. Spate, J. S. Morris, S. Chickos, C. K. Baskett & ect., Determination of Iodine in Human Nails Via ENAA, J. of Ra. and N. Ch. , Vol. 195 No. 1 , 21-30 (1995).
8. M. Blaauw , Vosorio Fernandez , etc., IAEA, γ -ray Spectra Testing of Spectrum Analysis Software, Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, A. 387 , 416-432 , (1997).

THE USE OF EPITHERMAL NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

A. Ahmadi Niar, R. Shirini, A. Tavakoli

MNSR Department, Esfahan Fuel Production and Research Center, AEOI, P.O. Box

Abstract

Trace Iodine measurement in Biological samples has been carried out using Epithermal Neutron Activation Analysis. In this work B_4C capsule were used to the thermal neutrons filtration and the compton suppression.

This filtration caused that the activity of ^{56}Mn , ^{24}Na , ^{38}Cl to be reduced as much as 18 , 20 and 9 times respectively. The measuremint of Iodine in Five standard reference materials were analyzed and compared.