

**STUČNÝ PRŮŘEZ ČESKÉ NEUTRONOVÉ AKTIVAČNÍ ANALÝZY A
JEJÍ VÝZNAM PRO POTŘEBY HORNICTVÍ A HUNICTVÍ NA
GLOBALIZUJÍCÍM PRAHU 21. STOLETÍ**

„A k tomu ještě oheň jsem jím poskytl.“

Prométheus

*„Nevím s jakými zbraněmi se udělá třetí světová válka,
ale vím, že čtvrtá se udělá dřívky a kameny.“*

Albert Einstein

*„Smát se všemu co říká nebo se dělá, náleží pošetilému.
Je hloupé se ničemu nasmát.“*

Erasmus

Anotace:

Jsou prezentovány nedestrukční metody neutronové aktivační analýzy (NAA) založené na gama spektrometrii včetně její koincidenční metodické varianty. Přitom je snaha vhodně vycházet z požadavků a/nebo předpokladů spojených s hornictvím, hutnictvím, životním prostředím a managementem. Ukazuje na nutnost jasného postřehu spojením výše citovaných multidisciplinárních vědních či technických odvětví lidské činnosti nejen pro vyvážený vývoj, ale také jakožto nutnou hnací sílu pro další potřebný harmonický vývoj. Na závěr se poukazuje na objektivní nutnost vzít v úvahu všechny faktory hornické, hutnické, technologické, zdravotní, environmentální a také vědecky jako základ pro vytvoření nových synergií. K tomu bude zapotřebí i odpovídající vhodný přístup managementu.

**A BRIEF OVERVIEW OF THE CZECH NEUTRON ACTIVATION
ANALYSIS AND ITS MEANING FOR THE NEEDS OF MINING AND
METALLURGY AT THE THRESHOLD OF THE GLOBALIZING OF
THE 21ST CENTURY**

Synopsis:

Principally are presented the non-destructive methods of neutron activation analysis, based on gamma spectrometry, including its coincidence methodological variation. Simultaneously, an effort is appropriately basing on the requirements and/or assumption associated with mining,

metallurgy and management. It shows necessity of sharp perception by connecting of above mentioned multidisciplinary scientific or technical branches of human activity not only for balanced development, but also as a necessary driving force required for further harmonic development. Finally, it is pointed on an objective need to consider all factors, mining, metallurgical, technological, health, environmental and science as the basis for creating new synergies. This will require an appropriate and suitable management's access.

1. Úvod

Metoda instrumentální neutronové analýzy (INAA) náleží mezi metody prvkové analýzy. K její výhodám patří citlivost na stopová množství prvku a její nedestrukční charakter (např. vzorek lze po poměření podrobit i klasické chemické analýze).

Motivace

Zdá se, že světové trendy vývoje věd a technologií kladou čím dále tím větší důraz na nutnost udržení životaschopnosti přírody a tedy správné zvážení pravých ekologických vztahů (poměrů), jejichž rovnováhy je nezbytně nutné zachovat. To vede ke snaze dosažení takzvaného udržitelného rozvoje¹, kterým se dále podrobně nebudeme zabývat. Všechny zásahy do ekologické soustavy, k níž patří sám i lidský druh, mají být provedeny tak, aby nedocházelo k ohrožení životního prostředí (ŽP) a jeho obyvatel. Globalizace, kterou bychom mohli chápat jako snahu o nacházení objektivního spojení (vztahu) mezi různými činnostmi či oblastmi provádění lidské aktivity, které zdánlivě nesouvisejí. V našem případě jsme motivováni viditelnou souvislostí mezi hornictvím, hutnictvím, životním prostředím, vědou, technikou a pochopitelně i lidským zdravím [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Harmonický rozvoj mezi těmi odvětvími, přinejmenším, klade organizacím další povinnosti spočívající, mimo jiné, k zavedení čím dále tím účinnějšími nástroje při udržování kvality. Jejich aplikace je i míra konkurence schopnosti, protože tím získávají lepší možnosti vzájemné porovnávání jejich. To znamená být v souladu s mezinárodně uznávanými normami a/nebo standardy sloužícími jako reference². Při každém zásahu do životního prostředí dolování (hornictvím či těžbou jiných surovin), může docházet k šíření určitých látek či prvků jako kontaminanty. Tyto kontaminanty mohou být přirozeně radioaktivní (viz uranová řada, thoriová řada, ⁴⁰K) nebo stabilní. Mohou také být produkovány antropogenní činnostmi zdánlivě nemající nic společného s jadernými obory. Například energetika, jejíž spady popílků mohou zákeřným způsobem

¹ Dle Brundtlanda (1987) tj. takový rozvoj, uspokojující potřeby současnosti, aniž by ohrožoval a pokrytí potřeb budoucích generací.

² Pojmy norma a standard se často ztotožňují pod jediným názvem standard mající také význam normy.

nadměrně (nad přijatelnou mez) zvyšovat hladinu přirozené radioaktivity a toxických látek a tak ohrozit ekosystém. V případě jaderné energetiky, jaderné výbuchy z minulého století (např. ^{137}Cs , ^{90}Sr), kdy vzniká radioaktivita je také nutné mít pod kontrolou, aby se nešířila nad přípustnou měrou a aby byla zajištěna účinná ochrana před zářením z prostředí a aby nedocházelo k vnitřní kontaminaci přes potravinový řetěz (více než jen dodržení zásad hygieny ionizujícího záření). Vystává nutnost monitorování životního prostředí za účelem sledování nejen radioaktivity, ale i eventuálního šíření kontaminantů. Jeden z neúčinnějších nástrojů tohoto monitorování se stal INAA umožňující díky její citlivosti k řadě prvků na úrovni velmi nízkých koncentrací. Na této úrovni funguje řada esenciálních prvků, fyziologicky klíčových pro organismus.

2. Princip metody

Neutronová aktivační analýza je založena na tvorbě indukované jadernou reakcí terčového izotopu prvku, který v daném vzorku stanovujeme. Princip a teoretické základy popsány v radě monografií [8, 9, 10, 11]. Indukovanou aktivitu A na konci ozařování vzorku popisuje rovnice:

$$A = N_{te} \phi \sigma S, \quad (1)$$

kde N_{te} - je počet terčových jader $m \frac{N_{av}}{M} \theta$,

σ - účinný průřez terčového nuklidu, [barn],

ϕ - tok aktivujících částic, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,

S - saturační faktor $(1 - e^{-\lambda t_i})$,

m - hmotnost terčového, [g],

N_{av} - Avogadrova konstanta,

θ - přirozené izotopové zastoupení nuklidu,

M - molární hmotnost terčového nuklidu,

λ - přeměnová konstanta měřeného radionuklidu, [s^{-1}],

t_i - doba ozařování, [s].

„Naměřenou aktivitu“ A_{exp} , která je počtem registrovaných přeměn za jednotku času, jenž respektuje experimentální podmínky pracovního postupu, lze ze vztahu (1) získat následovně:

$$A_{exp} = N_{te} \sigma \phi S R \eta F, \quad (2)$$

kde R - je rozpadový faktor $e^{-\lambda t_d}$,

t_d - doba od konce ozařování do zahájení měření aktivity,

η - celková účinnost detekce měřeného záření ϵr ,

ϵ - účinnost měřící aparatury,

r - zastoupení měřené odezvy radionuklidu³

F - korekce na rozpad během doby měření $\frac{\lambda t_c}{(1-e^{-\lambda t_c})}$,

t_c - doba měření,

V aktivační analýze se při nejčastěji užívané metody srovnávací (komparativní) ozařuje analyzovaný vzorek spolu se standardem, tedy za stejných podmínek aktivace. Z aktivit vzorku $(A_{exp})_x$ a standardu $(A_{exp})_s$ měřených za identických podmínek se získá hmotnost stanovovaného prvku m_x pomocí vztahu:

$$m_x = m_s \frac{(A_{exp})_x}{(A_{exp})_s} \quad (3)$$

kde - x označuje hodnoty pro vzorek,

- index s označuje hodnoty pro standard.

Jinak vedle toho lze, v případě *absolutního postupu*, přímo vycházet ze základní rovnice (1) k výpočtu hmotnosti stanovovaného prvku.

3. Historie

Roku 1919 dopadem alfa částic na jádrech dusíku Ernest Rutherford vytvořil první umělý radionuklid kyslíku dle reakce ${}^{14}_7N + {}^4_2He \rightarrow {}^{17}_8O + {}^1_1H$.

Georg von Hevesy, už v r. 1923 použil první přirozený radioizotop k biologickým laboratorním studiím [12]. Po prvé v roce 1932 byla izotopová zředovací metoda ke kvantitativnímu stanovení stopových množství olova řádu 1ppm v rudě použita Hevesym. Hevesy s H. Leviou jako první poukázali na možnost analytického využití radioaktivity indukované neutrony v roce 1936 [13]. Dva roky poté použili k aktivační analýze deuterony G. T. Seaborg a J. J. Livingood ke stanovení galia v železe [14]. Teprve existence experimentálních jaderných reaktorů, které poskytují ke stanovení stopových koncentrací prvků toky neutronů potřebné intenzity, vedla k metodickému rozvoji především radiochemické neutronové aktivační analýzy (RNAA).

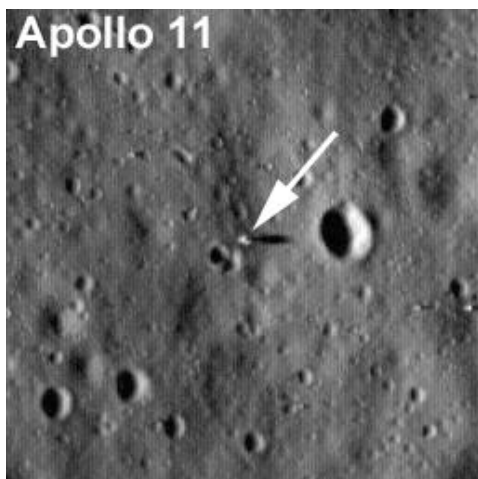
³ V anglickém jazyce bývá označován branching ratio a udává pravděpodobnost zkoumaného rozpadu radionuklidu.

Podmínky pro metodický rozvoj a aplikaci NAA v Československu nastaly s uvedením do provozu experimentálního jaderného reaktoru v tehdejším Ústavu jaderného výzkumu ČSAV v Řeži. Významným metodickým přínosem k RNAA byl na počátku šedesátých let objev substechiometrické separace pracovníky Katedry jaderné chemie FJFI ČVUT. Tato metoda se rozšířila o metodickou variantu tzv. metody substechiometrického vytěšňování zavedenou Obrusníkem a Adámkem v ÚJV ČSAV Řež [15]. Následující objev a vývoj polovodičových Ge(Li) detektorů záření gama s vysokým rozlišením, poskytl nástroj umožňující nedestrukční simultánní stanovení řady prvků. Tato metodická varianta označena jako instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA) se stala pro řadu analytických aplikací přitažlivější než RNAA, vyžadující chemické zpracování ozařovaného vzorku. Vývoj aktivační analýzy a radioanalytických metod v Československu a v České republice je podrobně popsán v publikacích [16, 17].

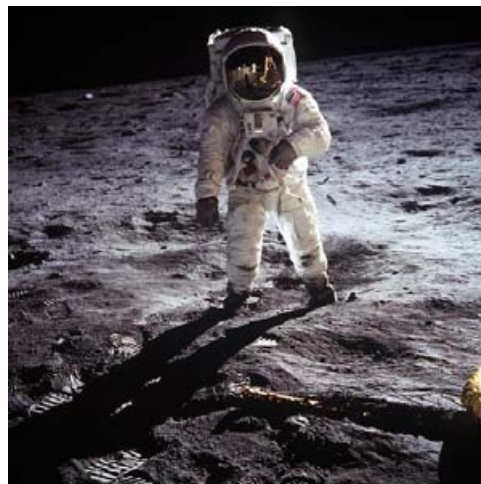
Neutronová aktivační analýza založena na detekci záření gama je vhodná pro stanovení prvkového složení látek. Zabírá velmi široký okruh stanovitelných a stanovovaných prvků. Použitím instrumentální neutronové aktivační analýzy lze současně stanovit řadu prvků. Zde, pro výstižnost, lze prakticky rozeznat krátkodobou, dlouhodobou a promptní neutronovou analýzu, kdy se provádí měření gama spektrometrií přímo ve svazku, tj. okamžitého záření doprovázejícího interakci neutronů s vzorkem, jako jisté formy INAA. Při první jmenované, dochází k ozáření od zlomku až řadově několika minut, kdežto v druhé mohou být vzorky vystaveny neutronovému poli až na desítky hodin. Pro optimální měřitelnost se pak vzorky nechají odležet přiměřenou dobu (tzv. „dobu vymírání“) v závislosti na vzniklé aktivitě a na měřící aparatuře.

Již od počátku sedmdesátých let minulého století pracovníci z ÚJV Řež u Prahy (M. Vobecký a J. Frána) spolu s pracovníky Ústavu nerostných surovin z Kutné Hory (Z. Řanda, J. Benada a J. Kuncíř) a Bauerem z VŠCHT v Praze použili metodiku INAA ke stanovování řady prvků ve vzorcích získaných z povrchu Měsíce americkými expedicemi Apollo 11 (viz. Obr. 1 a Obr. 2)⁴ a Apollo 12 [18].

⁴ Viz. http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:369234main_lroc_apollo11labeled_256x256.jpg
http://fr.wikipedia.org/wiki/Apollo_11



Obr.1: Obraz místa přistání na Apollo 11 Měsícem vyfotografováno Sonda Lunar Reconnaissance Orbiter dne 15. Července 2009.



Obr. 2: Buzz Aldrin chodící s kombinézou A7L na Měsíc

Takový úspěch ukazuje nejen na vynikající úroveň českých analytiků, kteří dokázali, bez nadsázky opravdu pionýrskou práci, stanovením 26 (z toho 15 krátkodobou aktivací) prvků pomocí INAA [18]. V této tradici od té doby pokračují a tak např. Řanda rozšířil aplikaci svých zkušeností i na INAA pro stanovování stopových prvků v houbách a tím poukazuje, přinejmenším, dle mého názoru, i na jistý způsob monitorování životního prostředí pomocí hub založeném na jaderně analytické metodě [20,21].

Další významné práce v rámci NAA a zvláště v INAA byly realizovány v osmdesátých letech minulého století Obrusníkem a Kučerou. Práce se zaměřily nejen na stanovování prvků v různých vzorcích životního prostředí, jako např. emise popílku, ale také ke kontrole homogenity testovaných RM i ověřování spolehlivosti výsledků získaných INAA pomocí certifikovaných referenčních materiálů. Tím nejen oba autoři přispěli k vyjasnění úlohy referenčních materiálů při zabezpečení jakosti analýz, ale také současně ověřili použitelnost INAA jako analytický nástroj ve srovnání s jinými metodami⁵ [22, 23, 24, 25].

Téměř ve stejné době, kdy pionýrské úsilí Stewarta z amerického báňského úřadu v 70. letech minulého století s přímou podporou ústřední vlády umožnily nástup prvních prototypů přístrojů založených PGNAA pro „on-line“ prvkovou analýzu v polovině osmdesátých let, pracovníci Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze s tehdejší Ústavem nukleární biologie a radiochemie ČSAV realizovali

⁵ Získal Hevesyho medaile. Hevesyho medaile se uděluje od roku 1968 za vynikající výsledky a soustavnou celoživotní práci v oblasti radioanalytických metod a jaderné chemie. Ocenění si český vědec převzal v Koně na Havajských ostrovech, při příležitosti konání Mezinárodní konference o metodách radioanalytických a jejich aplikacích. Vědecký svět ocenil Kučerův příspěvek k rozvoji jaderných analytických metod, zejména aktivační analýzy, jejich využití při výzkumu, a také jeho příspěvek k výchově jak českých, tak zahraničních studentů, z nichž je i autor tohoto textu.

výzkum, k aplikaci v hornictví, pro stanovování prvků v uhlí pomocí PGNAA a nepružného rozptylu neutronů. [26].

Přes své velké výhody může aplikace INAA být omezená interferencemi ve spektrech gama záření. K tomu dochází, když charakteristické energetické čáry dvou či více indukovaných radionuklidů se liší o hodnotu, která je menší než rozlišovací schopnost použitého detektoru. Tím horší (nižší) je rozlišovací schopnost detektoru, čím vyšší je interferenční vliv skreslující správnost získaných výsledků. Jako známé případy interferujících radionuklidů lze citovat např. ^{203}Hg (279,2 keV) s ^{75}Se (279,2 keV) a ^{75}Se (264,5 keV) s ^{182}Ta (264,1 keV). Je vidět, že i přes velmi dobré rozlišení dnešních HPGe detektorů (detektory z germania vysoké čistoty), stále zůstávají uvedené energetické čáry nakupeny. K tomu, aby se zabránilo takovému analytickému úskalí INAA, Vobecký a spolupracovníci použili koincidenční detekci dvou kvant už v sedmdesátých letech minulého století. Jestli rozpad stanovovaného prvku je provázen emisí dvou gama kvant v kaskádě, lze k omezení interference použít koincidenční detekci těchto kvant [27].

4. Závěr

Od uskutečnění první umělé jaderné reakce nás dělí téměř celé jedno století, přesněji 92 let. Můžeme dokonce říci, že v celém minulém století se lidský druh velmi snažil o největší pochopení jaderných věd, technik a dalších. Zdá se, že v průběhu pouhého století se nahromadilo tolik spolehlivě cenných poznatků, i když v doprovodu četných nepříjemných událostí: válka, zkoušky zbraní, havárie (v Americe, Černobyl a posléze to největší ze všech ve Fukušimě). Tyto události mají vliv na lidskou psychiku, která bohužel, není exaktně poznatelná, ale hraje nepochybně velkou roli při rozhodování veřejnosti ve volbě té či oné podoby akceptovatelného energetického zdroje. I když, se lze domnívat, že najít náhradní zdroj za jadernou energetiku je skoro nemožné v krátkém časovém výhledu (horizontu), bez důvěry se i její přijetí v budoucnosti stává velmi problematická. Proto, aby jaderná energetika byla opět přitažlivější a lákala investory, bude zřejmě potřeba si uvědomit, že se její technologie zabývá bezpečností, i když skutečně odborníky či činitele v této oblasti jsou dokonalí lidé. Dále, není vyloučeno, že interakce mezi činností odborníků s politikou nemusí vždy být optimální a vhodné (co do smyslu vědecké objektivity), což může mít nepříznivý vliv na konečný výsledek řešení spojených s otázkami bezpečného provozování jaderných zařízení [28, 29].

Na druhé straně, i když pomineme jadernou energetiku, nelze zapomenout na fakt, že existuje řada dalších jiných oborů, ať už se tykají ochrany životního prostředí (v rámci globálního

strategického posuzování vlivů na něm – SEA⁶), zdravotnictví, potřeby ochrany před ionizujícím zářením, kde INAA je nezbytným nástrojem zvláště v její rutinní podobě. Pro hornické aplikace se zvláště hodí i ta její samotná část spektrometrie gama, která může sloužit jako monitor přirozené aktivity např. z ²²⁶Ra nebo ⁴⁰K. Stačí si jenom uvědomit, kdy mohly být porušeny radioaktivní rovnováhy a mít k dispozici vhodné referenční materiály. Je třeba si více uvědomit propojení jednotlivých vědních odvětví a mít vhodný manažerský přístup schopný podporovat vznik a růst synergií. Možná, že by stačilo jenom vhodně propojit jednotlivé oblasti při dodržení norem a standardů až na mezinárodní úrovni přes nařízení vlád (tedy odborný, legislativní i etický charakter je zohledněn). Zdá se mi, že to je právě to nejlepší co může potkat jako odměna české vědce, kteří se přičinili o metodicky rozvoj INAA a tolik přispěli k jejímu rozvoji doma i v zahraničí. I zde je nástrojem pro zapojení se znova do trendu celosvětového a úspěšně prosadit českou dovednost, tam kde je zřejmě očekávána a potřebná a je dostatečně konkurence schopná.

Literatura

- [1] Dienstbier Z.: *Nukleární medicína*, Avicenum, Zdravotnické nakladatelství, Praha 1980.
- [2] Řanda Z., Vobecký M., Benada J., Kuncíř J.: *Non destructive Neutron Activation Analysis of Minerals III, Application of Short-Term Activation*. Czech Atomic Energy Commission, Nuclear Information Centre, Prague 1979.
- [3] Svoboda V., Kotašková Z., Housová R.: *Odpověď krvotvorného systému myši na retenci ²²⁶Ra*, Institut Hygieny a epidemiologie, Centrum hygieny záření, Praha 1975, Výzkumná zpráva, 69s.
- [4] Svoboda V., Klener V.: *Effect of incorporation ²²⁶Ra on Colony Forming Units of Bone Marrow And Spleen in Mice*, Acta Radiologica, vol. 11, Fasc. 5, (1972) 472.
- [5] Mayer V. a kol. : *Základy jaderné chemie*, SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [6] Mayer V. a kol. : *Základy užití jaderné chemie*, SNTL/ALFA, Praha 1985.
- [7] Vostarek P., Všečetka M., Lusk K., Proskočilová Š., Trojačková K.: *SOUHRNNÁ INFORMACE o výsledcích monitoringu a stavu složek životního prostředí DIAMO, s.p. za rok 2010, dne 15. 04. 2011, Výtisk číslo 1.*
- [8] Mayer V. a kol. : *Základy jaderné chemie*, SNTL/ALFA, Praha 1981.
- [9] Tölgyessy J. and Kyrš M.: *Radioanalytical Chemistry*, Volume 2, Veda Bratislava 1989.
- [10] Rakovič M.: *Activation Analysis*, Academia, 1980.

⁶ SEA: Strategic Environmental Assessment čili strategické posuzování vlivů na ŽP.

- [11] V. Mayer a kol.: *Základy jaderné chemie*, SNTL/ALFA Praha, 1981.
- [12] E. Roth: *Chimie nucléaire appliquée*, Masson & Cie, 1968.
- [13] G. von Hevesy, H. Leviovou: *Kgl. Danske Videnskarnenees Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser* **14** (1936)5.
- [14] G. T. Seaborg, J. J. Livingood: *J. Am. Chem. Soc.* 25 (1938) 905.
- [15] P. Kotas: *Radiochem. Radioanal. Letters* (1978) 209.
- [16] Vobecký: *Radiochem. Radioanal. Letters* 6 (1971) 237.
- [17] *Radioanal. Chem.* 5, 369 (1970).
- [18] Miloslav Vobecký, Jaroslav Bauer, Řanda Zdeněk, Jaroslav Benada, Jaroslav Kuncíř: *Progress report of Apollo 11 and Apollo 12*, ÚJV 2428, 1970.
- [19] Borovička J., Řanda Z., IAA 04, Souhrn přednášek „Semináře Radioanalytické Metody“, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 30. Června 2004.
- [20] Borovička J., Řanda Z., IAA 05, Souhrn přednášek „Semináře Radioanalytické Metody“, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha 30. Června 2005.
- [21] Obrusník I.: *Úloha referenčních materiálů při zabezpečování jakosti analýz*, Československá spektroskopická společnost, Bulletin 52, 1987.
- [22] J. Kučera: *Použití aktivační analýzy při přípravě referenčních materiálů*, Československá spektroskopická společnost, Bulletin 52, 1987.
- [23] Byrne, A. R., Kučera J.: *Role of self-validation principle of NAA in quality assurance of bioenvironmental studies and in certification of reference materials*. In: *Harmonization of the Health Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotopic Techniques*, Hyderabad, India, 4 – 7 November, 1996, IAEA, Vienna, (1997) 223.
- [24] *Metrologie*, 2/2006, Ročník 15, 12 (2006).
- [25] I. Ndiaye: *The analytical merit of the multi-parametric gamma-gamma coincidence spectrometry in INAA*. IV. *Anorganická analýza životního prostředí*, Pardubice, 19. – 22. září 2005).
- [26] Janout Z., Pospíšil S., Koníček J., Čechák T., Klusoň, Ryparová E., Vobecký M.: *Analýza uhlí pomocí radiačního záchytu a nepružného rozptylu neutronů*. Výzkumná zpráva, FJFI ČVUT, Praha 1988, 160s.
- [27] Ibrahima Ndiaye, Miloslav Vobecký, Stanislav Pospíšil, Jan Jakůbek, Tomáš Holý: *Stanovení iridia v meteoritu koincidenční instrumentální neutronovou analýzou*, *Chem. Listy* 101, 333 (2007).
- [28] Martin Uhlíř: *Poučení z Fukušimy*, RESPEKT č. 34, 16 (2011).
- [29] Václav Cílek: *Jaderná havárie ve Fukušimě*, RESPEKT č. 34, 63 (2011).