

Összetett minták belső részleteinek elemzése prompt-gamma aktivációs analízissel

RÉVAY Zsolt*, BELGYA Tamás, SZENTMIKLÓSI László, KIS Zoltán

MTA Izotópkutató Intézet Nukleáris Kutatások Osztály, Konkoly-Thege Miklós utca 29-33., 1121 Budapest

1. Bevezetés

A prompt-gamma aktivációs analitika (PGAA) egy dinamikus fejlődő nukleáris analitikai módszer. Neutronok elnyelésekor az atommag gamma-sugárzást bocsát ki. Ez a sugárzás karakterisztikus, azaz energiája alapján azonosítható a kibocsátó nuklid, intenzitása pedig a nuklid mennyiségével arányos, segítségével így minőségi és mennyiségi analízis végezhető.¹ A PGAA módszer az ipar számos területén használatos nyersanyagok elemzésére, kutatólaboratóriumokban pedig a legkülönbözőbb vizsgálatokra.

A legsikeresebb PGAA berendezések kutatóreaktorok vezetett neutronnyalábjain üzemelnek, ahol az aktiválás tiszta hideg- vagy termikus neutronokkal történik alacsony sugárzási háttér mellett.²

A neutron és a gamma-sugárzás egyaránt mélyen behatol az anyagba, ezért ez a technika minták belsejének elemzésére alkalmazható. Képző eljárásokkal kombinálva a minta belső szerkezete is feltérképezhető.

A budapesti PGAA berendezést több mint 10 éve üzemelteti az MTA Izotópkutató Intézet,³ amely a folyamatos fejlesztések eredményeképpen mára a világ egyik vezető laboratóriumává vált. Nagy számú vendégkutató és ösztöndíjas érkezik ide minden évben, hogy részt vegyenek az itt folyó kutatásokban. Az alkalmazások köre a régészettől a geológián és az anyagtudományokon át a nukleáris biztonságig terjed.

A legújabb fejlesztéseink, a neutrontomográfiával kombinált PGAA és az in situ PGAA segítségével összetett minták belsejő szerkezete és összetétele vizsgálható.

2. A budapesti PGAA berendezés

A Budapesti PGAA berendezést 1996-ben helyeztük üzembe.⁴ A 10 MW teljesítményű vízhűtéses és vízmoderátoros Budapesti Kutatóreaktor ad otthont berendezésünknek. Az aktív zónától 35 méterre, a leghosszabb neutronvezető végén található a detektorrendszer. Az első évek természetes nikkal bevonatú neutronvezetők juttatták el a termikus neutronokat a reaktor belsejéből a mérőhelyre. 2001-ben helyezték üzembe az cseppfolyós hidrogént tartalmazó hidegneutron-forrást. Az elmúlt év végére pedig valamennyi neutronvezetőt kicseréltük a nagyobb reflexivitású szupertükrökből készültre. Mindennek köszönhetően a neutronfluxus $2.3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -ről $1.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ -ra, azaz

több mint 50-szeresére nőtt, lehetővé téve sokkal kisebb minták vizsgálatát, és a módszer továbbfejlesztését.⁵

A berendezés lelke az ún. Compton-elnyomós nagy tisztaságú germánium (HPGe) detektor. Az eredeti germánium detektort egy hosszabbra, egyúttal nagyobb hatásfokúra cseréltük, amely illeszkedik a régi bizmut-germánát szcintillátorhoz.⁵ A 10 cm vastag passzív védelem és a Compton-elnyomás együtt több mint két nagyságrenddel csökkentik a sugárzási háttérrel. A finoman beállított spektrométer és a rendkívül kedvező háttérviszonyok már a termikus nyalábban is kimagaslóan jó minőségű spektrumok felvételét tették lehetővé.⁶ Kis kimutatási határokat értünk el, és panoráma analízis végzésére is lehetőségünk volt.

Nemrégiben átmenetileg egy neutronradiográfias berendezést telepítettünk a műszerünk mellé egy 10 országra kiterjedő nemzetközi együttműködés (ANCIENT CHARM) keretében. A radiográf a minta és a nyalábcsapda között helyezkedett el. A ^6Li neutronkonvertert tartalmazó ZnS szcintillátoron keletkező képet egy ezüstmentes tükör továbbította egy nagyfelbontású digitális kamera optikájára. A rendszer felbontása 0,3 mm volt. A minták megfelelő pozicionálására és forgatására egy precíziós mozgatóasztal szolgált.⁷

A belső részletek elemzéséhez a neutron és a gamma-sugárzást egyaránt 1–2 mm-esre szűkítettük. A neutronkollimátor pár mm ^6Li tartalmú műanyagból, a gamma-kollimátor pedig 10 cm vastag ólomból készült.

3. Az alkalmazott módszerek

3.1. PGAA

Egy tipikus prompt-gamma spektrumban csúcsok százait, néha ezreit kell kiértékelni igen tág energia tartományban, általában 50–100 keV-től 11 MeV-ig. E különleges követelménynek nem tett eleget egyetlen a kereskedelembe kapható szoftver sem. A saját fejlesztésű spektroszkópiai programunk, a Hypermet-PC azonban megküzd az ilyen bonyolultságú spektrumokkal is.⁸ Az illesztési algoritmus, a csúcsalak-kalibráció és a beépített kalibrációs rutinok mind azt a célt szolgálják, hogy reprodukálható csúcspozíciókat és -területeket kapjunk a PGAA-ra oly jellemző aszimmetrikus csúcsok esetében is.^{9,10}

A detektort rendszeresen kalibráljuk. A detektálási hatásfokot hitelesített radioaktív forrásokkal (^{152}Eu ,

* Főszerző. Tel.: +361-392-2539; fax: +361-392-2584; e-mail: revay@iki.kfki.hu

^{133}Ba , ^{226}Ra) és bizonyos (n,γ) -reakciók (a nitrogen és a klór prompt-gamma vonalai) segítségével határozzuk meg.¹¹ A laboratóriumunkban kifejlesztett módszer, amelyet a Hypermet-PC program is tartalmaz, 6–8-ad fokú ortonormális polinomot illeszt a száznál is több mért értékhez a különböző nuklidokhoz tartozó adatsorok összenormálásával egyidejűleg. A hatásfokgörbe relatív hibája a mért pontok legsűrűbb tartományában kisebb mint 1%.

A szakirodalomban fellelhető adatok sokáig nem voltak olyan minőségűek, hogy azok alapján kémiai elemzést lehetett volna végezni. Ezért vállalkoztunk arra, hogy meghatározzuk minden kémiai elem legfontosabb prompt-gamma vonalainak spektroszkópiai adatait.^{6, 12} A minőségi elemzés a mért csúcsok és az adatbázisbeli gamma-vonalak energiájának egyezése alapján végezhető el. A mennyiségi elemzéshez meg kell határozni az elemek tömegét a karakterisztikus csúcsok területe, az ahhoz tartozó hatáskeresztmetszet, a detektor hatásfok, továbbá a mérés körülményeinek egyes adatai (fluxus, mérési idő stb.) alapján. A csúcsterületek aránya, és az abból számítható tömegarány, illetve koncentráció értékek kisebb bizonytalansággal határozhatók meg, mert egy sor módszeres hiba (mint pl. a neutron-önárnyékolás, a gamma-önabszorpció, a nyaláb inhomogenitása stb.) kiesik, ahogyan ez az alábbi képletből is látható:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{A_1 \sigma_2 \varepsilon_2}{A_2 \sigma_1 \varepsilon_1} \quad (1)$$

ahol m az adott elem tömege, A a csúcsterület, σ a parciális gamma-keltési hatáskeresztmetszet (azaz a termikus hatáskeresztmetszet, az izotópgyakoriság és az emissziós valószínűség szorzata) és ε a detektorhatásfok az adott karakterisztikus energián, az indexek pedig két tetszőleges komponensre vonatkoznak.

3.2. Neutronradiográfia és annak kombinálása a PGAA módszerrel

A neutronradiográfia segítségével hatékonyan vizsgálhatjuk a nyalábprofil és összetett minták belső szerkezetét. A neutronsugárzást megfelelő abszorbens és szcintillátor segítségével látható fénné alakítjuk, majd digitális kamerával lefényképezzük. A képpontok fényessége arányos az adott helyen mérhető fluxussal és a minta transzmissziójával. A kétdimenziós nyalábprofil felvétele után meghatározható a minta radiogramja. A különböző irányokból felvett radiogramok alapján pedig rekonstruálható a minta belső szerkezete.

A szerkezet ismeretében kiválaszthatjuk a minta egyes részleteit, amelyet azután kis keresztmetszetű neutronnyalábbal sugárunk be. A keletkező prompt-gamma sugárzást ugyancsak kis átmérőjű kollimátorral ellátott detektorral mérjük. A kollimált nyaláb és a kollimált detektor látószögének kereszteződése által meghatározott ún. izocentrum kb. 0,1 mm-es pontossággal állítható be. A kapott prompt-gamma spektrumok az előzőekben ismertetettek szerint értékelhetők ki.

4. Kísérleti rész

4.1. Vastag tartóba helyezett minták elemzése

Tokba helyezett minták elemzése is lehetséges a PGAA módszerrel. Néhány cm vastag ólom, vagy vastartó természetesen komoly önárnyékolást és önabszorpciót okoz. Ha azonban a tok méretei ismertek, ezek korrekcióba vehetők. Az önabszorpcióval terhelt hatásfok mérésével is könnyen meghatározható: a kalibráló források spektrumát a tokkal együtt kell felvenni.

Kísérleteink során 5 és 15 mm vastag sugárvédelmi ólomtokokat vizsgáltunk. A kalibráló forrásokkal meghatároztuk az egyes tokokra vonatkozó hatásfokokat, majd különböző vegyületet helyeztünk el bennük, és azok elemezhetőségét vizsgáltuk e speciális körülmények között.¹³

4.2. Neutronradiográfiával kombinált PGAA

Ha a tok geometriája és anyaga ismeretlen, akkor neutronradiográfiával kombinált PGAA technikával vizsgálhatjuk a tokba helyezett mintát. A radiogramok alapján a tok falvastagsága meghatározható, míg anyaga a tokra kollimált neutronnyalábbal és az onnan kilépő gamma-sugárzás kollimált detektorral történő vizsgálatával elemezhető. Ezen a módon tetszőleges alakú összetett minta elemezhető.

4.3. In situ PGAA

Ha az átlátszatlan tok nem más mint egy kémiai reaktor, és a minta pedig a reakcióelegy, amelynek az összetétele is változhat, akkor PGAA módszer kémiai reakciók in situ vizsgálatára is alkalmas. A legmegfelelőbb reaktortípus a csőreaktor, amelynek egyik végén engedjük be a reagáló komponenseket, a reakciótermékek a másik végén távoznak, míg a kettő között pl. egy katalizátorágyon zajlik le a kémiai reakció. A reakció a kilépő termékek vizsgálatával, pl. gázkromatográffal, vagy tömegspektrométerrel követhető, míg a reakció elegy változásai az in situ PGAA-val mérhetők. Ez az elrendezés különösen alkalmas katalizátoron kemisorbeált anyagok változó hidrogéntartalmának a vizsgálatára. A katalizátor ágyat a kollimátorok által meghatározott izocentrumba kell helyezni. Neutronradiográfiával pedig a reaktor pontos elhelyezése segíthető.¹⁴

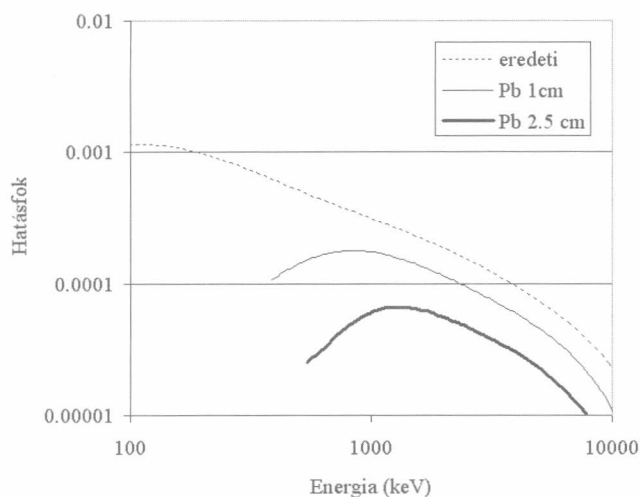
5. Eredmények

5.1. Vastag tokba helyezett minták elemzése

Az 1. ábra a detektálási hatásfokot mutatja az energia függvényében a szokásos elrendezés esetében, illetve 0,5 és 1,5 cm vastagságú ólom tok esetén. Meghatározásuk kalibráló források és prompt-gamma reakciók segítségével történt.¹³

A hatásfok-függvényeket log-log skálán ábráztuk. Ahogyan ez várható, kis energiákon drasztikusan csökken

az értékük, az ólom tokban mértek esetén már 2 MeV alatt. A megfelelő hatásfokgörbe alkalmazásával (1) segítségével a mennyiségi analízis a tok nélküli esethez hasonlóan végezhető. Ha csak a tömegarányokra vagyunk kíváncsiak, jó becslést végezhetünk a 2 MeV feletti energiájú csúcsok figyelembevételével még akkor is, ha a falvastagságot nem ismerjük, minthogy itt a hatásfok-görbék lényegében párhuzamosan haladnak, azaz a hatásfokarányok nem függnek jelentősen a vastagságtól.

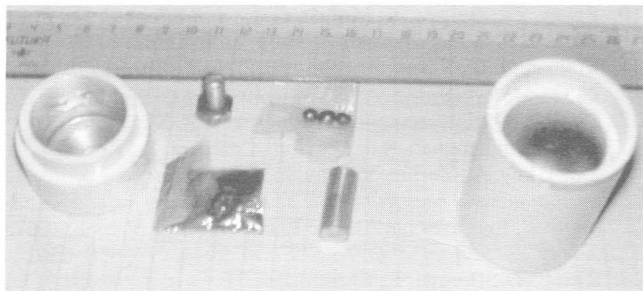


1. Ábra. Detektálási hatások a szokásos elrendezés, illetve különböző vastagságú ólomtokokban mérve.

5.2. Összetett minták vizsgálata neutronradiográfiával kombinált PGAA-val

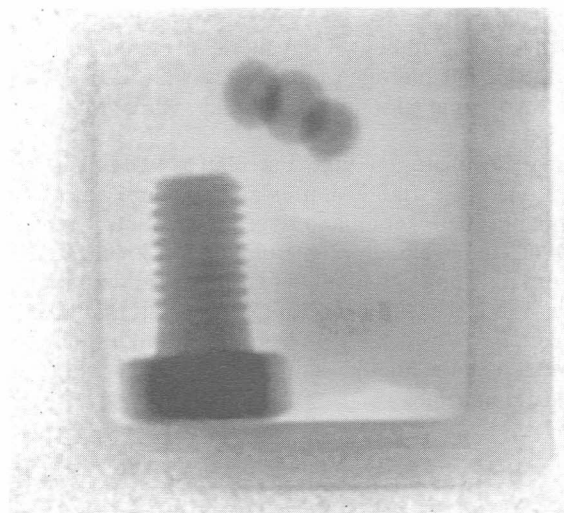
A módszer érzékenységeinek vizsgálatára egy tesztmintát készítettünk. Jelen esetben egy 7 mm vastag, festett ólom tokba helyeztünk különböző anyagokat, egy vas csavart, egy alumínium hengert, három réz gömböcskét teflon zacskóba csomagolva és urán-oxidot ugyancsak teflonban. A 2. ábrán látható fénykép ezeket a tárgyakat mutatja.

Majd a tokot neutronnyalábbá helyeztük, és különböző szögek alatt egy sorozat neutronradiográfiás felvételt készítettünk. Az egyes képek felvétele néhány másodpercet vett igénybe. A 3. ábrán az egyik radiogram látható.



2. Ábra. A vizsgált ólomtok különböző anyagokkal (vas, alumínium, réz és urán-oxid).

A képet korrigáltuk a nyalábprofil inhomogenitásával, ezért a széleken, ahol a fluxus már kicsi, digitális zaj jelenik meg. A tok körvonala világosan kivehető, jobbra fent még a matrica árnyéka is látható. Az egyes képeken a 25 mikron vastagságú teflon fóliák gyűrődései is láthatók.



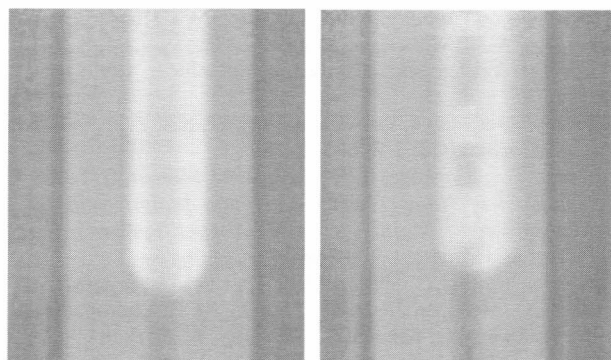
3. Ábra. A tesztminta radiográfiás képe: vas csavar, mögötte halványan az alumínium henger, fölöttük három réz golyó és jobbra ugyancsak halványan az urán-oxid teflon zacskóban.

Azonosításuk után az egyes részleteket az izocentrumba helyeztük és elemzést végeztünk rajtuk. A főkomponensek egyértelműen azonosíthatók voltak. A szomszédos objektumokból származó jelek, amelyeket a szórt neutronok keltettek, kb. két nagyságrenddel gyengébbek voltak a vizsgált anyagénál, azaz az „áthallás” viszonylag kicsi volt.

A képpontok fényességváltozása alapján a nyaláb gyengülésére lehetett következtetni, amelyből az elemi hatáskeresztmetszetek alapján a tömeg számítható volt. Az inhomogén eloszlású urán-oxid por esetében pl. kb. 10% pontossággal egyezett meg a mért és a számított adat.

5.3. In situ PGAA

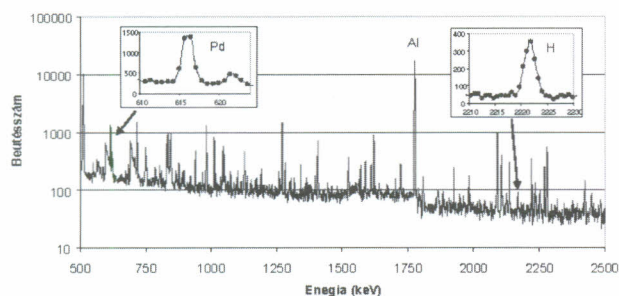
Kétféle vizsgálatot végeztünk, egy megvalósíthatósági tanulmányt és magát a kísérletet. Az első során egy 3 g tömegű alumínium-oxid kerámiaacsvet helyeztünk egy 1,6 kg tömegű alumínium házba, amely a reakció hőmérséklet szabályozásának céljait szolgálta. A csőreaktorba palládium katalizátort helyeztünk, amelyen hidrogén adszorpcióját vizsgáltuk. A palládium réteg került az izocentrumba, és a neutronradiográfiás kamerát használtuk a reaktor beállítására.



4. Ábra. A katalitikus csőreaktor radiogramja. A középső világos csík a kerámiaacsvő. A sötét ovális forma pedig az alumínium borítás ablaka, amelyen át a neutronok megvilágítják a reaktort. Két oldal hűtőcsövek láthatók. A második képen a palládium-rétegben buborékok látszanak.

A palládium mennyisége kb. 50 mg volt, míg az alumínium házból kb. 1 g tömeggel egyenértékű mennyiség látszott. Az adszorbeált hidrogén mennyisége 0,25 mg és 0,55 mg közötti volt, míg a kimutatási határ kb. 50 µg volt. 5.3.1.3

A megvalósíthatósági vizsgálat után a katalitikus kísérlet során némileg módosítottunk rendezésen. Csúszal alumínium-oxid kerámia csövet használtunk, átmérője 2 mm volt, tömege pedig 2 g. Bele hígított katalizátortöltetet helyeztünk: 7 mg palládiumot és 100 mg szilícium-karbidot. Alkin-hidrogénezést vizsgáltuk gázkromatográffal követve a reakciót. A következő ábra a prompt-gamma spektrum egy részletét mutatja, ahol jól láthatók a fő komponensek, az Al, a Pd és H vonalai.



5. Ábra. Katalitikus reaktor in situ prompt-gamma spektruma.

A spektrumokat a fent említettek szerint értékeltük ki. Különböző reakciókörülmények között megmértük a H/Pd tömegarányt. A hidrogénháttér ekvivalens mennyisége 70 µg volt, míg a reagáló hidrogén mennyisége 7 és 60 µg között változott. A kimutatási határt ebben az esetben 5

µg-nak mértük.¹⁴ Az eredmények alapján jobban felderíthető volt a katalitikus hidrogénezés mechanizmusa.^{15, 16}

6. Összefoglalás

A prompt-gamma aktivációs analitika jól alkalmazható összetett tárgyak belső részleteinek vizsgálatára. Vastag sugárvédelmi tokba helyezett anyagok a rutin elemzés módszereit alkalmazva elemeztük, csupán a hatásfokfüggvényt helyettesítettük egy olyanval, amely figyelembe veszi a falban lejátszódó önabszorpciót. A neutronradiográfiával kombinált PGAA alkalmas a belső részletek két- és háromdimenziós leképezésére, továbbá a kiválasztott belső részletek elemzésére. A radiogramok alapján az elrejtett anyagok tömege is kiszámítható volt. Hasonló megfontolások alapján kémiai reaktorok belsejében lezajló folyamatokat is vizsgálhatunk. Az általunk összeállított in situ PGAA kísérlet során alkinek hidrogénezését vizsgáltuk sikerrel, miközben a hidrogén kimutatási határa csupán 5 µg volt 7 mg palládium mellett egy 2 g tömegű kerámicsőben.

Köszönetnyilvánítás

Az in situ PGAA kísérleteket a berlini Fritz Haber Intézet és a budapesti Izotópkutató Intézet együttműködésében végeztük, Teschner Detre, Borsodi János és Wootsch Attila hozzájárulását köszönjük. A tokba helyezett minták vizsgálatát részben a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség, és az Országos Atomenergia Hivatal támogatta, köszönet érte.

Hivatkozások

1. Révay, Zs.; Belgia, T. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004** pp. 1–30.
2. Lindstrom, R. M.; Révay, Zs. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004**; pp. 31–58.
3. Molnár, G. L.; Belgia, T.; Dabolcsi, L.; Fazekas, B.; Révay, Zs.; Veres, Á.; Bikit, I.; Kis, Z.; Östör, J. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1997**, *215*, 111–115.
4. Révay, Zs.; Belgia, T.; Fazekas, B.; Molnár, G. L. *In Proc. 9th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Budapest, Hungary, October 8–12*, Molnár, G.; Belgia, T.; Révay, Zs. Eds.; Springer Verlag, Budapest, Berlin, Heidelberg, **1997**; pp. 783–785.
5. Révay, Zs.; Belgia, T.; Szentmiklósi, L.; Kis, Z. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 643–646.
6. Révay, Zs.; Firestone, R. B.; Belgia, T.; Molnár, G. L. *In Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár, G. L. Ed.; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, **2004** pp. 173–364.
7. Belgia, T.; Kis, Z.; Szentmiklósi, L.; Kasztovszky, Zs.; Festa, G.; Andreanelli, L.; De Pascale, M. P.; Pietropaolo, A.; Kudejova, P.; Schulze, R.; Materna, T.; Ancient Charm Collaboration; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 713–718.
8. Fazekas, B.; Östör, J.; Kis, Z.; Molnár, G. L.; Simonits A. *In Proc. 9th International Symposium on Capture Gamma-Ray Spectroscopy and Related Topics, Budapest, Hungary, October 8–12*, Molnár, G.; Belgia, T.; Révay, Zs. Eds.; Springer Verlag, Budapest, Berlin, Heidelberg, **1997**; pp. 774–776.
9. Révay, Zs.; Belgia, T.; Ember, P. P.; Molnár, G. L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2001**, *248*, 401–405.
10. Révay, Zs.; Belgia, T.; Molnár, G. L.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *265*, 261–266.
11. Molnár, G. L.; Révay, Zs.; Belgia, T. *Nucl. Instrum and Meth.* **2002**, *A489*, 140–145.
12. Choi, H. D.; Firestone, R. B.; Lindstrom, R. M.; Molnár, G. L.; Mughabghab, S. F.; Paviotti-Corcuera, R.; Révay, Zs.; Trkov, A.; Zerkov, V.; Chunmei, Z. *In Database of prompt gamma rays from slow neutron capture for elemental analysis*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **2007**.
13. Révay, Zs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *276*, 830–836.
14. Révay, Zs.; Belgia, T.; Szentmiklósi, L.; Kis, Z.; Wootsch, A.; Teschner, D.; Swoboda, M.; Schlogl, R.; Borsodi, J.; Zepernick, R. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 6066–6072.
15. Teschner, D.; Borsodi, J.; Wootsch, A.; Révay, Zs.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Jackson, S. D.; Schlogl, R. *Science*, **2008**, *320*, 86–89.
16. Teschner, D.; Révay, Zs.; Borsodi, J.; Hävecker, M.; Knop-Gericke, A.; Schlögl, R.; Milroy, D.; Jackson, S. D.; Torres, D.; Sautet, Ph. *Angewandte Chemie*, **2008**, *120*, 9414–9418.

Investigating Hidden Internal Details of Complex Objects with Prompt Gamma Activation Analysis

Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) is a rapidly developing nuclear analytical technique. Neutrons, when absorbed by atomic nuclei, induce the emission of the characteristic prompt gamma radiation. This radiation is characteristic, i.e. the energy identifies the emitter nuclide, while the intensity is proportional to its amount, thus a qualitative and quantitative analysis can be performed. PGAA is widely used in the industry for the analysis of raw materials and in scientific laboratories for a great variety of investigations.

The most successful PGAA facilities are located at guided neutron beams of research reactors, which provide pure thermal or cold neutrons and low radiation background.

Both neutrons and gamma photons penetrate deep in matter, thus this technique can be used for the investigation of internal composition of the material. When combining with neutron imaging techniques, the internal structure can also be mapped.

The PGAA facility has been operated by the Institute of Isotopes for more than ten years. As a result of the continuous methodological development it became one of the world-leading laboratories in the field and is accepting many guest scientists and trainees every year. A large number of samples have been analyzed from different

fields of application like archaeology, geology, material science or nuclear safety.

Our recent developments, neutron tomography driven PGAA and in situ PGAA enable the investigation of internal structures and compositions of complex objects.

Prompt gamma activation analysis was found to be a useful tool in the investigation internal details of complex objects. Materials placed in thick shielding containers could be analysed with the routine analytical procedure, replacing the efficiency function with one corrected for the self-absorption through the wall of the container. PGAA was combined with neutron radiography. Using radiography, the internal structure could be mapped and different objects inside a complex samples could be identified (Figs 3 and 4). Their compositions were determined with PGAA using beams collimated down to small cross-sections.

The same philosophy was used for the in situ monitoring of a chemical reaction inside a catalytic cell (Figure 4). The detection limit for hydrogen was found to be as low as 5 μg in 7 mg palladium placed in a 2-g reactor tube (Figure 5). The method was successfully applied for the investigation of the mechanism of alkyne hydrogenation.