

Attention Microfiche User,

The original document from which this microfiche was made was found to contain some imperfection or imperfections that reduce full comprehension of some of the text despite the good technical quality of the microfiche itself. The imperfections may be:

- missing or illegible pages/figures
- wrong pagination
- poor overall printing quality, etc.

We normally refuse to microfiche such a document and request a replacement document (or pages) from the National INIS Centre concerned. However, our experience shows that many months pass before such documents are replaced. Sometimes the Centre is not able to supply a better copy or, in some cases, the pages that were supposed to be missing correspond to a wrong pagination only. We feel that it is better to proceed with distributing the microfiche made of these documents than to withhold them till the imperfections are removed. If the removals are subsequently made then replacement microfiche can be issued. In line with this approach then, our specific practice for microficheing documents with imperfections is as follows:

1. A microfiche of an imperfect document will be marked with a special symbol (black circle) on the left of the title. This symbol will appear on all masters and copies of the document (1st fiche and trailer fiches) even if the imperfection is on one fiche of the report only.
2. If imperfection is not too general the reason will be specified on a sheet such as this, in the space below.
3. The microfiche will be considered as temporary, but sold at the normal price. Replacements, if they can be issued, will be available for purchase at the regular price.
4. A new document will be requested from the supplying Centre.
5. If the Centre can supply the necessary pages/document a new master fiche will be made to permit production of any replacement microfiche that may be requested.

The original document from which this microfiche has been prepared has these imperfections:

- missing pages/figures numbered: Table 3
- wrong pagination
- poor overall printing quality
- combinations of the above
- other

INIS Clearinghouse
IAEA
P. O. Box 100
A-1400, Vienna, Austria

OBS! Karbonet tas bort innan blanketten ifylls.

Blanketten ifylls på svenska och inlämnas i 2 exemplar om uppgifterna önskas sekretessbelegda, i annat fall i 5 exemplar.

Rapportdatum

1986-10-01

Diarienum Projekt nr

85-4345

STU programområde (fylls i av STU)

Rapportförfattare (namn, företag, institution, adress och telefonnr)

Gunnar Skarnemark, Thesse Rodinson,
Mats Skålberg, Ridvan K. TokayInstitutionen för kärnkemi
Chalmers tekniska högskola
412 96 Göteborg

Tel. 031/81 01 00 - 2051

Anslagsmottagare

GTH KÄRNKEMI

SKARNEMARK GUNNAR

412 96

GÖTEBORG

85-173175

Projekttitel

AKTIVERINGSANALYS MED FILTRERADE NEUTRONER

STUDSVIK
Biblioteket

1987-01-07

Rapporttitel

Aktiveringsanalys med filtrerade neutroner - en förstudie

Rapportsammandrag (högst 150 ord)

För att undersöka om mät känslighet och precision vid epitermisk neutronaktiveringsanalys kan förbättras genom att innesluta provet i ett extra filter för att reducera flödet av de neutroner som annars skulle inducera störande aktivitet i provet, har olika typer av geologiska och biologiska prover bestrålats omgivna av wolfram- eller natriumfilter. De geologiska proverna har bestått av lantanidhaltiga graniter som malts i wolframkarbidkvarn. Sådana prover uppvisar normalt en störande ^{187}W -aktivitet. Med användning av wolframfilter har den kunnat reduceras upp till 60%, vilket gett en markant förbättring av känslighet och precision i mätningen.

De biologiska proverna har utgjorts av indunstad urin från patienter som behandlats med cellgiftet cis-platinol. Någon bra rutinmetod att mäta platinhalten i dessa prover har inte funnits tidigare. Vår metod har dock visat sig tillåta bestämning av halter ner till ca 0.1 ppm, vilket är fullt tillräckligt.

Sammanfattningsvis anser vi att denna förstudie visar att aktiveringsanalys med filtrerade neutroner, tillämpad på ett riktigt sätt, är ett bra sätt att utan tidsödande och komplicerade kemiska separationsmetoder reducera interferenser. Vi bedömer resultaten som så lovande, att en fortsatt studie av metoden bör komma till stånd.

STU - 85 - 4345.

85-4345

AKTIVERINGSANALYS MED FILTRERADE NEUTRONER - EN FÖRST ÖIE

G. Skarnemark, T. Rodinson, M. Skålberg, R.K. Tokay

Institutet för kärnkemi, Chalmers tekniska högskola, 412 96 Göteborg

Slutrapport för projektet "Aktiveringsanalys med filtrerade neutroner",

STU nr. 85-4345

Anslagsinnehavare: Doc. G. Skarnemark

Innehållsförteckning

1. **Figurförteckning**
2. **Tabellförteckning**
3. **Beteckningar och definitioner**
4. **Bakgrund till experimenten**
5. **Försöksmetod**
6. **Försöksresultat**
 - 6.1. **Inverkan av filtertjockleken**
 - 6.2. **Bestrålning av lantanidhaltiga granitprover med wolframfilter**
 - 6.3. **Bestrålning av platinaprover**
7. **Slutsatser, förslag och rekommendationer**
8. **Litteraturförteckning**

1. Figurförteckning

Fig. 1. Schematisk bild av den bestrålningskapsel som använts vid bestrålningarna i TRIGA-reaktorn vid VTT.

2. Tabellförteckning

Tabell 1. Inverkan av filtertjockleken.

Prov: Mn/W-blandning, filter: W

Tabell 2. Inverkan av filtertjockleken.

Prov: granit, filter: W

Tabell 3. Inverkan av filtertjockleken.

Prov: Au/Na-blandning, filter: Na

Tabell 4. Bestrålning av granitprov i W-filter.

Bestrålningstid: 5 timmar.

Tabell 5. Bestrålning av granitprov i W-filter.

Bestrålningstid: 1 timma.

Tabell 6. Grundämnen som kan användas som neutronfilter.

3. Beteckningar och definitioner

Minskningen av interferensaktiviteten har beräknats som

$$\% \text{ red} = \frac{\text{räknehastighet med filter}}{\text{räknehastighet utan filter}} \cdot 100$$

Erhållna mätvärden har normaliserats med avseende på provmängd, neutronflöde, mättid och radioaktivt sönderfall mellan bestrålning och mättillfälle.

Förbättringen av känsligheten definieras som

$$IS = \frac{\left(\frac{S}{\sqrt{N}}\right)_{\text{with filter}}}{\left(\frac{S}{\sqrt{N}}\right)_{\text{without filter}}}, \text{ där } \begin{array}{l} S = 68\% \text{ av ytan under fototoppen} \\ N = \text{bakgrunden under fototoppen} \end{array}$$

Förbättringen av precisionen definieras som

$$IP = \frac{\left(\frac{S}{\sqrt{S + N}}\right)_{\text{with filter}}}{\left(\frac{S}{\sqrt{S + N}}\right)_{\text{without filter}}}$$

4. Bakgrund till experimenten

Aktiveringsanalys med termiska neutroner (NAA) har med tiden utvecklats till en rutinmetod för kvalitativ och kvantitativ analys av spårämnen i biologiska prover, omgivningsprover och vid industriell verksamhet. Även aktiveringsanalys med snabba neutroner (ENAA) har prövats med gott resultat, främst för lätta grundämnen vilka har låga infångningstvårsnitt för termiska neutroner. Båda typerna av aktiveringsanalys tillåter bestämning av mycket låga halter men de är tyvärr känsliga för interferens från aktivitet som induceras i matrixmaterialet eller i andra spårämnen som ingår i provet. Dessa interferenser är i huvudsak av två slag. I det ena fallet bildas någon nuklid som har hög γ -energi, vilket medför att man på grund av comptoneffekt får en hög bakgrund under de γ -linjer man vill utnyttja vid sin haltbestämning. På detta sätt minskas känsligheten och precisionen vid mätning av det element man vill bestämma. I det andra fallet ger något element i matrixmaterialet en γ -linje vars energi sammanfaller med energin hos den γ -linje man vill mäta på. Ett sätt att kringgå dessa problem har varit att isolera det intressanta spårämnet kemiskt. Detta fungerar i många fall, men samtidigt introducerar man nya osäkerheter genom förluster i den ofta tidsödande kemiska separationen. Dessa separationer kräver vanligtvis en betydande insats av manuellt arbete, vilket bidrar till att göra metoden mindre attraktiv i jämförelse med andra, ofta mindre noggranna analysmetoder.

För något år sedan presenterade vi en idé till en ny metod kallad FENA (Filtered Epithermal Neutron Activation analysis) som avsevärt kan reducera de ovan nämnda problemen (jfr. ref. 1 och STU-ansökan). Den

bygger på att en stor del av en kärnas neutronabsorptionstvärsnitt ligger inom ett begränsat energiområde, det s.k. resonansområdet. Detta område ligger vanligtvis vid olika energi för olika kärnor. Vår idé var att man, då besvärande interferenser föreligger, omger provet med ett filter av "interferensmaterialet" för att på så sätt filtrera bort en så stor del som möjligt av de neutroner som annars skulle inducera störande aktivitet i själva provet. Provet omges också med ett kadmiumfilter för att ta bort interferenser som orsakas av termiska neutroner.

I denna undersökning har vi valt att koncentrera oss på vissa geologiska och biologiska prover. Geologiska prover mals vanligen i kvarnar av wolframkarbid, vilket medför att de γ -spektra som mäts efter neutronaktivering (som är en vanlig metod för att bestämma t.ex. lantanidinnehållet) helt domineras av ^{187}W . Denna oönskade aktivitet minskar känsligheten och precisionen i bestämningen och vållar dessutom onödiga dödtidsproblem i mätelektroniken. Bland de biologiska proverna har vi valt att koncentrera oss på noggrann kvantitativ bestämning av platina i urinprover från patienter som genomgår behandling med cellgiftet cis-platinol. Någon bra metod att mäta denna halt har inte funnits tidigare.

Som framgår av fortsättningen har FENA-metoden fungerat mycket bra i båda dessa fall, och vi bedömer resultaten som så intressanta att metoden är värd att studera ytterligare.

5. Försöksmetod

Vid experimenten har <0.5 g prov bestrålats i speciella kapslar (jfr. fig. 1). Dessa bestod av aluminium, 0.8 mm kadmiumplåt för att ta bort termiska neutroner samt 0.0-3.0 mm av filtermaterialet i form av ett finkornigt pulver (W-metall eller NaCl). Aluminium valdes som konstruktionsmaterial eftersom det har lågt infångningstvärsnitt för epitermiska neutroner och dessutom saknar resonanser som stör aktiveringen av de nuklider vi studerat. Kapslarna bestrålades 5 min - 5 timmar i ett termiskt neutronflöde av $1.2 \cdot 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ i TRIGA-reaktorn vid VTT (Statens Tekniska Forskningscentral) i Helsingfors. Reaktorns kadmiumförhållande (Au_{Cd}) är 2. Alla mätningar utfördes med en Ge(Li)-detektor, och γ -spektra utvärderades automatiskt med hjälp av det vid VTT speciellt för aktiveringsanalys utvecklade programmet STOAV84 (2). Totalt har ca 250 mätningar gjorts.

Inga speciella svårigheter har noterats i samband med experimenten. Då metoden så småningom skall användas rutinmässigt måste dock bestrålningskapseln konstrueras om så att den kan öppnas utan att tas upp ur reaktorbassängen. Detta beror på att kapsel- och filtermaterialen blir kraftigt aktiverade i reaktorns neutronflöde.

6. Försöksresultat

De utförda experimenten delas nedan upp i tre grupper:

6.1. Inverkan av filtertjockleken

Vid dessa experiment bestrålades prover innehållande mangan och wolfram resp. granit i wolframfilter och prover med guld och natrium i natriumfilter. Därefter bestämdes mängden av olika nuklider i proverna, och resultaten jämfördes med referensprover som bestrålats utan filter. Filtrens tjocklek var 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 och 3.0 mm. Resultaten visas i tabell 1 (Mn/W-prover), 2 (granit) och 3 (Au/Na-prover). Med såväl wolfram- som natriumfilter erhöles snabbt ett i det närmaste konstant värde på reduktionen av ^{187}W - resp. ^{24}Na -aktiviteten (vid ~ 50 resp. $\sim 7\%$); dvs. den ytterligare reduktion som erhålls genom att göra filtren tjockare än ca 1 mm är liten. Som framgår av tabell 1 är reduktionen av manganaktiviteten mycket liten vid filtertjocklekar upp till 1.5 mm, och förbättringen av känsligheten vid bestämningen uppgår som mest till 1.43. Den reduktion av manganaktiviteten som sker beror på en viss överlappning av resonansenergier i ^{186}W och ^{55}Mn .

Även för granitproverna (tabell 2) erhöles en praktiskt taget konstant reduktion av både wolfram- och övrig aktivitet.

För guldproverna erhöles vid filtertjocklekar <1.5 mm ca 5% reduktion av ^{197}Au -aktiviteten. Reduktionen av ^{24}Na är här liten, varför ingen nämnvärd förbättring av känslighet eller precision erhöles.

6.2. Bestrålning av lantanidhaltiga granitprover med wolframfilter

Två typer av bestrålningar har utförts. I det ena fallet bestrålades proverna under relativt kort tid (ca. 1 timma), i det andra under längre tid (ca 5 timmar). De olika bestrålningstiderna innebar att vi i det ena fallet fick en avsevärt högre interfererande wolframaktivitet; dvs. en stor comptonfördelning under de förhållandevis svaga γ -linjerna från lantanider m.fl. grundämnen. Detta är en realistisk situation; på grund av att t.ex. lantanider förekommer i ppm-halter i granit och dessutom ofta har låga epitermiska infångningstvårsnitt och långa halveringstider fordras långa bestrålningstider för noggrann bestämning.

Resultaten visar (jfr. tabell 4 och 5) att man vid lång bestrålningstid uppnår en avsevärd reduktion av wolframaktiviteten (upp till 60%) utan att aktiviteten av t.ex. lantan, samarium, gadolinium, skandium, järn, kobolt eller thorium påverkas alltför mycket.

Som framgår av tabellerna innebär reduktionen av ^{187}W -aktiviteten också en betydande förbättring av känslighet och precision. De enda undantagen är terbium och lutetium, där känslighet och precision blir sämre då filter används. Orsaken torde vara att resonanserna i ^{186}W överlappar dem i ^{159}Th

och ^{175}Lu . Resultaten visar också att man vid korta bestrålningsstider i de flesta fall inte får någon förbättring.

6.3. Bestrålning av platinaprover

Experimenten visar att platinamängden ner till ca 100 ng (0.1 ppm) kan bestämmas i närvaro av natrium med hjälp av metoden. Detta är fullt tillräckligt för platinabestämningar i urin från patienter som genomgår platinolbehandling (halften i urinen ligger i allmänhet på några ppm).

7. Slutsatser, förslag och rekommendationer

De experiment som gjorts för att testa FENA-metoden visar att man, om filtermaterialets resonansabsorption är någonlunda stor ($W=352$ b), kan få en avsevärd reduktion av den interfererande aktiviteten i provet. Denna slutsats stöds av en sovjetisk rapport (3) som nyligen blev tillgänglig. I den rapporteras att man erhållit 75% reduktion av interfererande antimonaktivitet genom att omge provet med ett filter av antimon (resonansintegral = 175 b). Våra försök visar också att FENA-metoden ger en klar förbättring av känslighet och precision vid aktiveringsanalytiska bestämningar, i synnerhet i de fall då man har en relativt liten γ -topp överlagrad på en hög comptonfördelning från det interfererande elementet. De övriga grundämnen som, enligt våra slutsatser, skulle fungera bra som filtermaterial finns upptagna i tabell 6.

Försöken med natriumfilter visar att resonansabsorptionen här är för liten (0.31 b) för att reduktionseffekten skall bli praktiskt användbar. För att reducera interfererande natriumaktivitet bör istället olika kombinationer av filtermaterial med högre resonansabsorption inom samma energiområde som ^{23}Na prövas (jfr. nedan).

Analyserna av platinolproverna visar att vi här fått fram en enkel metod som i fråga om känslighet och noggrannhet är jämförbar med den aktiveringsanalysmetod som beskrivits av Sykes et al (4). Deras metod baseras dock på en mycket tidsödande kemisk separationsprocedur, vilket gör den mindre lämpad för rutinanalyser.

Inom ramen för projektet har vi också genomfört en omfattande litteraturstudie för att få fram lämpligt bakgrundsmaterial för en fortsättning av projektet. Totalt har ca 175 intressanta referenser studerats. Det är något förvånande att finna att ingen (med undantag av de tidigare nämnda sovjetiska forskarna) publicerat något arbete där neutronfilter utnyttjats för att reducera störande aktivitet.

Ett resultat av projektet är också att vi kunnat etablera ett gott samarbete med aktiveringsanalysgruppen vid VTT i Helsingfors (främst P. Hölttää och R. Rosenberg). Detta samarbete ger oss möjlighet att fritt utnyttja både reaktor, mätutrustning och personal för våra försök. Detta anser vi vara av stor vikt, eftersom man dels har ett högt automatiserat mätsystem som specialdesignats för aktiveringsanalys, dels då man har mångårig vana vid aktiveringsanalytiska problemställningar. Valet av bestrålningsplats innebär ett avsteg från vad som angavs i ansökan, men vi anser att denna ändring väsentligt gagnat verksamheten.

Resultat från mätningarna presenterades nyligen vid en "poster-session" om radioanalytiska metoder vid "International Conference on Nuclear and Radiochemistry" i Beijing. Vid detta tillfälle hade vi tillfälle att diskutera metoden med ett trettiotal forskare som alla var mycket positiva. Resultaten kommer också inom kort att sändas in för publicering i "Radioanalytical Chemistry".

Den förundersökning som diskuterats i föreliggande rapport har gett oss en god uppfattning om hur ett bra neutronfilter bör vara konstruerat, vilka

grundämnen som lämpar sig till filtermaterial och vilka interferensreduktioner som bör kunna uppnås. Metoden kan sannolikt aldrig helt eliminera interferenser, men vi bedömer att den skulle kunna vara till nytta vid bl.a. följande typer av mätningar:

- lantanidanalyser i geologiska material,
- för att minska ^{24}Na -aktiviteten vid bestrålning av biologiska prover. Minskningen kan ej uppnås med natriumfilter, men en framkomlig väg är att använda något (några) andra ämne(n) med högt resonansinfångningstvärsnitt i samma energiintervall som ^{23}Na .
- platinabestämningar i samband med platinolbehandling,
- analys av spårämnen i ett flertal metaller,
- selektiv aktivering, t.ex. vid framställning av tyngre aktinider eller vid aktivering av lantanider.

Vi avser att ta upp några intressanta tillämpningar i en ansökan om medel för fortsatta studier av FENA-metoden och dess tillämpningar. De fortsatta undersökningarna kommer att planeras i samarbete med aktiveringsanalysgruppen vid VTT.

8. Litteraturförteckning

1. R.K. Tokay, M. Skålberg, G. Skarnemark, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters 96(3), 265 (1985).
2. R. Rosenberg, L. Vänskä, Statens Tekniska Forskningscentral's rapport 415, Espoo 1985.
3. A.G. Belov, Yu. S. Zamyathnin, Yu. G. Teterev, Joint Institute for Nuclear Research Report 18-83-635, Dubna 1983.
4. T.R. Sykes, L.G. Stephens-Newsham, M.J. Apps, A.A. Noujaim, J. Radioanal. Chem. 69, 441 (1982).

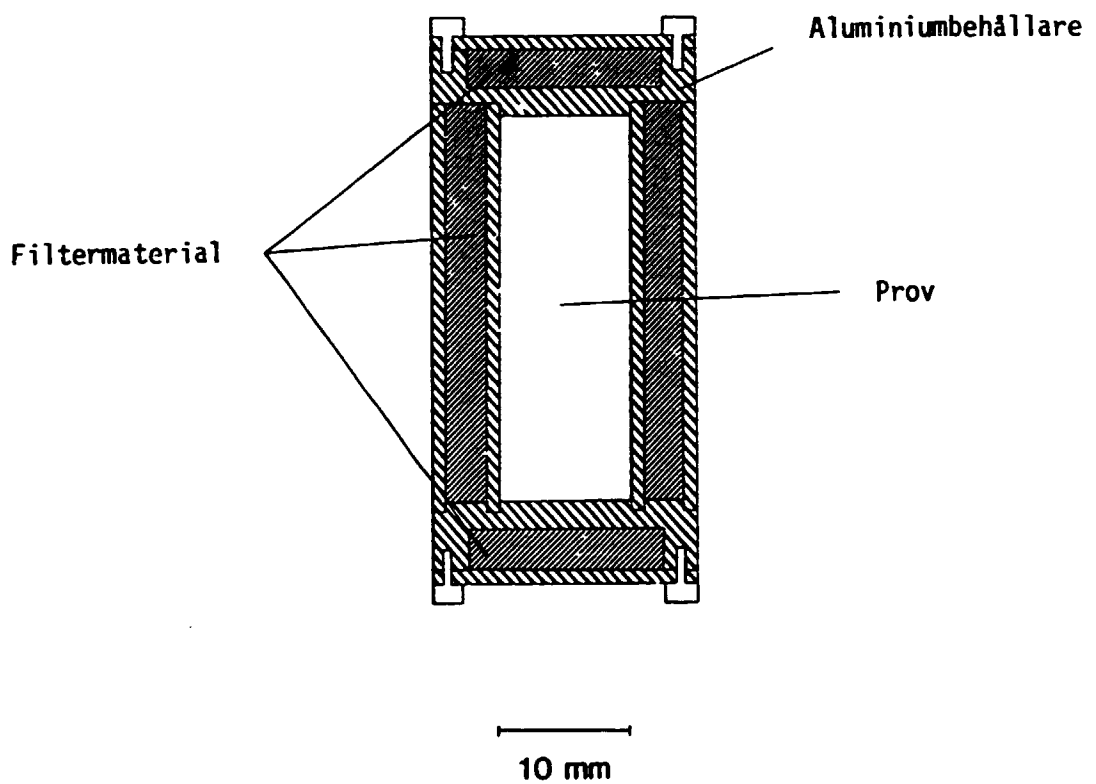


Fig. 1. Bestrålningkapsel använd vid FENA-experiment. Vid bestrålningarna omgavs kapseln utvändigt av 1 mm kadmiumplåt.

Tabell 1. Inverkan av filtertjockleken.

Prov: Mn/W-blandning

Filter: W

<u>Filtertjocklek,mm</u>	<u>% reduktion, W</u>	<u>% reduktion, Mn</u>	<u>IS</u>	<u>IP</u>
0.5	39.2	2.6	1.43	1.07
1.0	41.3	0.5	1.38	1.04
1.5	44.3	2.5	1.15	0.92
2.0	49.7	11.7	1.07	0.84
2.5	56.6	13.6	1.08	0.75
3.0	56.2	15.9	1.05	0.74

Tabell 2. Inverkan av filtertjockleken.

Prov: Granit mald i wolframkvarn

Filter: W

<u>Filtertjocklek,mm</u>	<u>% reduktion, W</u>	<u>% reduktion, La</u>	<u>% red., Sm</u>	<u>% red., Co</u>	<u>% red., Th</u>
0.5	51.1	+2.9	+1.1	10.8	+1.0
1.0	58.9	3.8	7.5	15.4	5.1
1.5	60.7	4.2	6.7	16.3	5.0
2.0	61.7	+4.0	5.6	10.8	10.8

Ett positivt värde på reduktionen innebär att den uppmätta aktiviteten var högre med filter.

Tabell 4. Bestrålning av granitprov i W-filter.

Bestrålningstid: ca 5 timmar

Filtertjocklek: 0.5 mm

<u>Grundämne</u>	<u>% reduktion</u>	<u>IS</u>	<u>IP</u>
Sc	+14.3	1.25	1.21
Fe	+8.6	1.44	1.38
Co	+0.8	1.82	1.40
La	+8.7	1.59	1.38
Sm	8.6	1.22	1.06
Eu	6.3	1.37	1.36
Gd	10.6	1.06	1.03
Tb	35.8	0.61	0.66
Yb	+2.6	1.09	0.91
Lu	27.8	0.61	0.66
Th	4.7	1.41	1.30
W	52.9		

Ett positivt värde på reduktionen innebär att den uppmätta aktiviteten var högre med filter.

Tabell 5. Bestrålning av granitprov i W-filter.

Bestrålningstid: ca 1 timma

Filtertjocklek: 0.5 mm

<u>Grundämne</u>	<u>% reduktion</u>	<u>IS</u>	<u>IP</u>
Sc	8.8	1.00	0.99
Fe	46.9	0.65	0.66
Co	10.8	1.05	0.98
La	+2.9	1.03	1.02
Sm	+1.1	1.13	1.03
Eu	26.9	0.98	0.97
Gd	+8.6	1.24	1.20
Tb	58.4	0.45	0.47
Yb	-	-	-
Lu	17.6	0.94	0.94
Th	+1.0	1.24	1.19
W	51.1		

Ett positivt värde på reduktionen innebär att den uppmätta aktiviteten var högre med filter.

Tabell 6. Grundämnen som kan användas som neutronfilter.

<u>Grundämne</u>	<u>Resonansintegral, b</u>
B	341
Rh	1100
Ag	747
Cd	700
In	3200
Sb	175
Cs	415
Sm	1400
Eu	2430
Gd	390
Th	430
Dy	1600
Ho	700
Er	740
Tm	1720
Lu	900
Hf	2000
Ta	710
W	352
Re	830
Ir	2250
Au	1560
U	275