

ZASTOSOWANIA ANALIZY AKTYWACYJNEJ

Rajmund Dybczyński

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, 03-195 Warszawa, ul. Dorodna 16

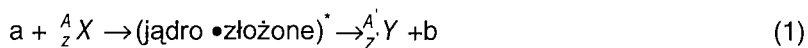


PL0100797

1. WSTĘP

Analizę aktywacyjną można zdefiniować jako metodę wykrywania i oznaczania zawartości pierwiastków w danym materiale przez pomiar promieniowania emitowanego przez nuklidy promieniotwórcze powstałe w wyniku wybranych reakcji jądrowych [1].

Fizyczną podstawą analizy aktywacyjnej są reakcje jądrowe typu:



które w formie skróconej można zapisać w postaci:



gdzie: X i Y - symbole pierwiastków chemicznych; A i A' - masy atomowe; Z i Z' - liczby atomowe; a i b - neutrony, fotony lub cząstki naładowane (protony, deuteron, ${}^3\text{He}$ etc.).

W zależności od rodzaju cząstek użytych do aktywacji wyróżnia się trzy podstawowe metody:

- analizę aktywacyjną za pomocą cząstek naładowanych,
- fotonową analizę aktywacyjną (analiza fotoaktywacyjna) (PAA),
- neutronową analizę aktywacyjną (NAA).

Analiza aktywacyjna za pomocą cząstek naładowanych wykorzystuje różnorodne reakcje jądrowe od prostych do złożonych i bywa stosowana do oznaczania przede wszystkim lekkich pierwiastków. Jej główną wadą (która niekiedy może być także zaletą) jest to, że zasięg penetracji cząstek naładowanych w ciałach stałych jest bardzo mały w porównaniu do neutronów i wysokoenergetycznych fotonów. Zatem metoda ta dostarcza informacji raczej o składzie powierzchni niż o całej masie materiału [2].

Analiza fotoaktywacyjna posiada określone ograniczenia wynikające z faktu, że przekroje czynne na aktywację nie są zbyt duże, a także dlatego, że znaczna liczba radionuklidów powstających w wyniku aktywacji fotonami rozpada się przez emisję pozytonu (rozpad β^+), przez co w widmie promieniowania gamma występuje przede wszystkim promieniowanie anihilacyjne 511 keV. Tym niemniej

PAA uważana jest za wartościowe dopełnienie NAA i pozwala niekiedy na oznaczenie pierwiastków trudnych do oznaczenia za pomocą NAA (np. Pb) [3]. W Polsce PAA z użyciem betatronu jako źródła promieniowania gamma była zastosowana do oznaczania miedzi w pulpach flotacyjnych zagłębia miedziowego [4].

NAA z wykorzystaniem reaktora jądrowego jako źródła neutronów (typowe gęstości strumienia: 10^{12} - 10^{15} n cm⁻² s⁻¹) jest najważniejszą spośród metod aktywacyjnych. Jednocześnie zajmuje ważne miejsce w arsenale metod nieorganicznej analizy śladowej [5-8]. Przy aktywacji w reaktorze wykorzystuje się przede wszystkim reakcje wychwytu radiacyjnego (n,γ) zachodzące pod wpływem neutronów termicznych ($E_n=0,001$ - $0,2$ eV) i epitermicznych ($E_n=0,2$ eV- $0,5$ MeV). Neutrony prędkie ($E_n>0,5$ MeV) obecne w widmie rozszczepieniowym uranu wywołują reakcje progowe (n,α), (n,p), (n,2n) i na ogół mogą prowadzić do niepożądanych interferencji. Jednak w pojedynczych przypadkach są one także wykorzystywane w reaktorowej NAA.

Inne źródła neutronów (izotopowe np. Ra/Be i Am/Be, kalifornowe (²⁵²Cf), etc.) nigdy nie zyskały większego znaczenia z powodu niższej o rzędy wielkości, niż osiągana w reaktorze, gęstości strumienia neutronów.

Pewne znaczenie uzyskała tzw. generatorowa NAA wykorzystująca neutrony o energii 14 MeV wytwarzane w reakcji: ³T(d,n)⁴He w akceleratorach typu Cockrofta-Waltona. Metoda ta pozwala na oznaczanie około 50 pierwiastków w przedziałach stężeń od pojedynczych μg do kilkudziesięciu % [9 i cytowana tam literatura]. Sztandarowymi zastosowaniami generatorowej NAA było oznaczanie tlenu w metalach oraz azotu, a tym samym białka w nasionach, produktach przemysłu rolno-spożywczego, nawozach itp. [9].

Tematem niniejszego artykułu ze względu na swoje unikatowe walory będzie tylko reaktorowa NAA.

2. PODSTAWY I OGÓLNE ZASADY METODY

Aktywność A_0 radionuklidu wzbudzona w wyniku napromieniania neutronami i wyrażona w bekerelach (liczba rozpadów w sekundzie) dana jest równaniem:

$$A_0 = N \Phi \sigma (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3)$$

gdzie: N - liczba atomów danego izotopu w materiale tarczowym;

t - czas napromieniania [sekundy, s];

Φ - gęstość strumienia neutronów [n cm⁻² s⁻¹];

σ - przekrój czynny na aktywację (prawdopodobieństwo zajścia reakcji jądrowej wyrażone w cm²; 1 barn = 10^{-24} cm²);

λ - stała rozpadu promieniotwórczego, $\lambda = \ln 2/T$;

T - okres połowicznego rozpadu radionuklidu;

$(1 - e^{-\lambda t}) = S$ - współczynnik nasycenia reprezentujący ułamek maksymalnej aktywności możliwej do uzyskania po czasie napromieniania t, S zmienia się od 0 (dla $t \equiv 0$) do 1 (dla $t \gg T$).

W praktyce mierzy się nie aktywność lecz proporcjonalną do niej wielkość - liczbę zliczeń P lub powierzchnię netto charakterystycznego dla danego radionuklidu fotopiku w widmie promieniowania gamma zarejestrowane w czasie pomiaru t_m . Po odpowiednich przekształceniach wzoru (3) liczbę zliczeń P można przedstawić za pomocą następującej zależności [5]:

$$P = \frac{m \theta N_A}{M} (\sigma_{th} \Phi_{th} + I \Phi_{epi}) a \varepsilon S D C \quad (4)$$

gdzie: m - masa napromienianego pierwiastka;

θ - zawartość danego izotopu w mieszaninie naturalnej (ułamek, 100%=1);

N_A - liczba Avogadro, $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;

M - masa atomowa oznaczanego pierwiastka;

Φ_{th} , Φ_{epi} - gęstości strumienia neutronów termicznych i epitermicznych;

σ_{th} - przekrój czynny na aktywację neutronami termicznymi;

I - całka rezonansowa (efektywny przekrój czynny na aktywację neutronami epitermicznymi);

a - absolutne natężenie promieniowania gamma (prawdopodobieństwo rozpadu jądra atomu z emisją fotonu danej energii, tj. liczba fotonów na rozpad);

ε - wydajność detekcji kwantów gamma o danej energii (liczba zliczeń na 1 foton);

$D = e^{-\lambda t_d}$ - poprawka na rozpad promieniotwórczy;

t_d - czas rozpadu (czas schładzania);

$C = (1 - e^{-\lambda t_m}) / \lambda$; poprawka na rozpad radionuklidu w trakcie czasu pomiaru, t_m .

Jak wynika z równania (4) teoretycznie możliwa jest „absolutna” analiza aktywacyjna, ponieważ jeżeli znane są wszystkie wielkości występujące we wzorze to można obliczyć szukaną masę oznaczanego pierwiastka, m . W praktyce podejście to prawie nie jest stosowane, ponieważ stałe fizyczne i jądrowe często nie są znane z dostateczną dokładnością, pomiar gęstości strumienia nie jest łatwy, a poza tym jej wartość może on ulegać fluktuacjom w czasie, układ detekcyjny musi być bardzo precyzyjnie skalibrowany itp. Dlatego stosuje się metody komparatrowe [10, 11] lub wzorce pierwiastkowe, które poddaje się napromienianiu wspólnie z badanymi próbkami. Ten ostatni sposób jest metodologicznie najprostszy i najdokładniejszy, chociaż jest jednocześnie dość pracochłonny, ponieważ wymaga przygotowania, a później pomiaru wielu wzorców (standardów). W przypadku stosowania wzorców pierwiastkowych szukaną masę pierwiastka w analizowanej próbce można obliczyć z prostej relacji:

$$\frac{m_{x(\text{próbka})}}{m_{x(\text{stand.})}} = \frac{\left(\frac{P}{DC}\right)_{\text{próbka}}}{\left(\frac{P}{DC}\right)_{\text{stand.}}} \quad (5)$$

NAA można realizować w wersji czysto instrumentalnej (INAA), w której po aktywacji neutronami próbek i wzorców wykonuje się pomiary gamma-spektrometryczne po czym przeprowadza się obróbkę danych spektrometrycznych i przez porównanie z analogicznymi danymi dla wzorców oblicza się zawartości badanych pierwiastków. Stosując odpowiedni dobór czasów napromieniania, schładzania i pomiaru można oznaczyć nawet do kilkudziesięciu pierwiastków z jednej próbki.

Tabela 1. Obliczone najlepsze granice detekcji INAA dla 68 pierwiastków (w μg) - w nieobecności interferencji, (wg Guinn'a i Hoste [6], jednak dostosowane do gęstości strumienia neutronów termicznych: $\Phi_{\text{th}}=10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

$1-3 \times 10^{-8}$	In, Eu, Dy
$4-9 \times 10^{-8}$	Ho
$1-3 \times 10^{-7}$	Mn, Sm, Au
$4-9 \times 10^{-7}$	Rh, Lu, Re, Ir
$1-3 \times 10^{-6}$	Co, Cu, Ga, As, I, Cs, La, Er, W, Hg, U
$4-9 \times 10^{-6}$	Na, V, Br, Ru, Pd, Sb, Yb, Th
$1-3 \times 10^{-5}$	Sc, Ge, Sr, Te, Ba, Nd, Ta
$4-9 \times 10^{-5}$	Cl, Se, Cd, Gd, Tb, Tm, Hf, Pt,
$1-3 \times 10^{-4}$	Al, Zn, Mo, Ag, Sn, Ce, Os
$4-9 \times 10^{-4}$	K, Ti, Cr, Ni, Rb, Y, Pr
$1-3 \times 10^{-3}$	Mg
$4-9 \times 10^{-3}$	Zr
$1-3 \times 10^{-2}$	F, Ca, Nb
$4-9 \times 10^{-2}$	
$1-3 \times 10^{-1}$	Fe
$4-9 \times 10^{-1}$	Si
1-3	S, Pb

Oprócz wyżej wymienionych 68 pierwiastków, 3 inne można oznaczyć za pomocą pomiarów promieniowania β^- : P ($5 \times 10^{-5} \mu\text{g}$), Bi ($1 \times 10^{-3} \mu\text{g}$) i Tl ($2 \times 10^{-3} \mu\text{g}$).

W przypadkach, gdy aktywność głównych składników jest na tyle duża, że zdecydowanie przeszkadza lub uniemożliwia oznaczenia pierwiastków śladowych, stosuje się radiochemiczny wariant neutronowej analizy aktywacyjnej (RNAA). Zaktywowaną próbkę po dodaniu znanych ilości oznaczanych pierwiastków (nośniki izotopowe) przeprowadza się do roztworu po czym wykonuje się uprzednio zaplanowane i sprawdzone rozdzielania radiochemiczne. W zależności od liczby i rodzaju oznaczanych pierwiastków, typu próbki (rodzaju matrycy), wymaganych granic detekcji stosuje się kombinacje rozmaitych metod rozdzielczych, takich jak: wymiana jonowa, ekstrakcja, destylacja, strącanie osadów, różne rodzaje chromatografii i inne [12-14]. Jeżeli schemat rozdzielczy prowadzący do grupowego lub indywidualnego wydzielenia radionuklidów będących przedmiotem oznaczania nie gwarantuje 100% wydzielenia radionuklidu w żądanej

frakcji konieczne jest także wyznaczenie wydajności chemicznej. Możliwe do osiągnięcia granice detekcji zestawione są w tabeli 1.

3. ZASTOSOWANIA NAA

Neutronowa analiza aktywacyjna znalazła zastosowanie w bardzo wielu kierunkach (tabela 2). Również w Polsce prowadzone były prace nad zastosowaniem NAA w wielu obszarach nauki i techniki. Wyczerpujące ich omówienie przekracza ramy niniejszego opracowania. Zasygnalizowane więc zostaną jedynie najważniejsze kierunki.

Tabela 2. Niektóre typowe zastosowania NAA.

Nr	Dziedzina	Rozwiązywany problem
1	Technologia materiałów wysokiej czystości	Oznaczanie ppm i ppb ilości zanieczyszczeń w materiałach reaktorowych, półprzewodnikach, metalach wysokiej czystości, stopach etc.
2	Geologia	Oznaczanie składu skał, osadów i minerałów. Poszukiwania geochemiczne i biogeochemiczne.
3	Kosmochemia	Oznaczanie składu meteorytów, skał księżycowych etc.
4	Oceanografia	Badanie składu osadów oceanicznych. Oznaczanie metali śladowych w wodzie morskiej.
5	Sądownictwo	Identyfikacja włosów ludzkich, narkotyków, okruszków farby, papieru, szkła etc. Wykrywanie śladów prochu, porównywanie pocisków z broni palnej etc.
6	Nauki biomedyczne	Oznaczanie pierwiastków ważnych dla życia lub toksycznych w ludzkich organach, tkankach, płynach ustrojowych, ślinie, mleku, włosach, paznokciach etc. Diagnoza schorzeń.
7	Rolnictwo i nauka o żywieniu	Oznaczanie mikroelementów w glebach, roztworach glebowych, produktach żywnościowych. Oznaczanie pozostałości pestycydów w roślinach.
8	Nauka o środowisku człowieka	Ocena zanieczyszczenia wody i powietrza. Weryfikacja narażenia ludzi na metale ciężkie. Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń.
9	Archeologia	Analiza porównawcza starożytnych monet, sreber, ceramiki, rzeźb, wyrobów z brązu etc., w celu ustalenia ich pochodzenia, stanu dawnych technik wytwórczych, dróg handlowych etc.
10	Historia sztuki	Weryfikacja autentyczności starych obrazów i rzeźb
11	Zapewnienie jakości w analizie	Weryfikacja dokładności innych metod nieorganicznej analizy śladowej. Atestacja (certyfikacja) materiałów odniesienia.

Między innymi opracowano metody oznaczania śladowych zanieczyszczeń w metalach szlachetnych (Pt, Rh, Pd, stopy Pt-Rh) [15-17], La, Ga, Hf i Sc w materiałach ogniotrwałych [18], śladów pierwiastków ziem rzadkich w czystych preparatach innych ziem rzadkich [19-22], rtęci w materiałach biologicznych [23, 24], szeregu pierwiastków śladowych we krwi ludzkiej [25], materiałach półprzewodnikowych [26, 27], żywności [28], wodach i ściekach [29], materiałach geologicznych [30], biologicznych materiałach odniesienia [31] itp.

NAA pozwoliła na pierwsze, w pełni wiarygodne określenie zawartości złota (Au), palladu [Pd] i platyny [Pt] w rudach i koncentraty polskiego zagłębia miedziowego [32-34], oraz Au, Pd i Pt w materiałach geologicznych i przemysłowych [35].

NAA zastosowano do określania zawartości pierwiastków śladowych w popiołach. Wykorzystano ją także do atestacji polskiego materiału odniesienia - popiołu lotnego (CTA-FFA-1). Na podstawie NAA opracowano oryginalną metodę badania wymywalności pierwiastków z popiołów pod wpływem wody i kwaśnych deszczów [36-38]. NAA wraz z metodami mikroskopowymi zastosowano do badania jednorodności materiałów proszkowych i wykorzystano tę metodykę do bliższego scharakteryzowania materiałów odniesienia, także w aspekcie ich stosowania w metodach mikroanalitycznych [39-40]. Opracowano również metody oznaczania pierwiastków śladowych we włosach ludzkich (w tym także w krótkich odcinkach pojedynczych włosów) dla celów kryminalistyki [41], badania zanieczyszczenia środowiska [41, 42] oraz diagnostyki medycznej [43]. NAA była także wykorzystywana do badania autentyczności, pochodzenia itp. dzieł sztuki [44, 45]. Stosując NAA i inne metody po raz pierwszy w świecie zbadano skład chemiczny nowego polskiego meteorytu „Baszkówka” (1994 r.) i stwierdzono genetyczne powinowactwo tego meteorytu z innym meteorytem „Mt.Tazerzait” (1991 r.), który spadł kilka lat przedtem w Afryce [46-48].

Na specjalną uwagę zasługują opracowane w Zakładzie Chemii Analitycznej Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej (ICHTJ) „definitywne” i „bardzo dokładne” metody oznaczania wybranych pierwiastków za pomocą selektywnych, wszechstronnie sprawdzonych procedur opartych na radiochemicznej NAA [49-54]. Metody te nie są przeznaczone do analizy rutynowej lecz do weryfikacji dokładności innych metod analizy śladowej oraz atestacji materiałów odniesienia. Dzięki ich zastosowaniu możliwa była pozytywna weryfikacja wartości certyfikowanych ustalonych w procesie opracowania danych porównań międzylaboratoryjnych.

4. MIEJSCE NAA WŚRÓD INNYCH METOD NIEORGANICZNEJ ANALIZY ŚLADOWEJ

Mimo szybkiego rozwoju innych technik, jak: absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS), fluorescencja rentgenowska (XRF), spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) czy spektrometria masowa (ICP-MS), NAA wciąż zajmuje poczesne miejsce w arsenale metod nie-

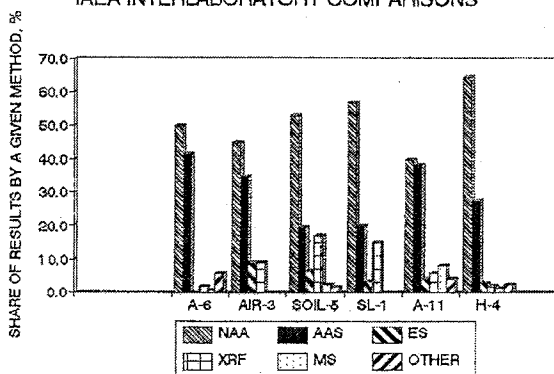
organicznej analizie śladowej. Jej zalety podsumowane są w tabeli 3. Unikatową właściwością NAA jest praktyczny brak tak zwanej „ślepej próby”, która jest złą wszystkich innych metod oznaczania śladów. Po aktywacji próbki żadne mogące

Tabela 3. Zalety NAA.

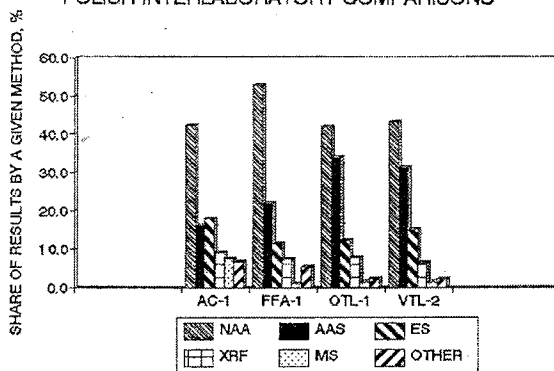
1	Korzystne granice detekcji dla dużej liczby pierwiastków.
2	Nieobecność ślepej próby.
3	Możliwość analizy wielopierwiastkowej.
4	Możliwość analizy nieniszczącej.
5	Możliwość analizowania bardzo małych i unikatowych próbek.
6	Możliwość automatyzacji pomiarów.
7	Dobra selektywność (identyfikacja radionuklidów poprzez energie promieniowania gamma i/lub X oraz za pomocą okresu połowicznego rozpadu).
8	Metoda oparta na własnościach jądra atomowego - dzięki temu stosunkowo małe efekty matrycowe (niezależność od stanu chemicznego, towarzyszących pierwiastków etc.), łatwa kalibracja przy użyciu wzorców pierwiastkowych.
9	Technika izotopowa - możliwość samosprawdzenia poprzez wykorzystanie do oznaczania różnych izotopów tego samego pierwiastka.
10	Ogólnie dobra dokładność oznaczenia pierwiastków śladowych w szerokim zakresie stężeń analitu.
11	Potencjalne możliwości instrumentalnej analizy dużych próbek (w niektórych reaktorach).
12	Dojrzałość metody (zarówno możliwości, jak i ograniczenia oraz potencjalne źródła błędów są zidentyfikowane i dobrze znane).

się do niej dostać (niepromieniotwórcze) zanieczyszczenia pochodzące z powietrza laboratoryjnego, wody, odczynników, naczyń itp. nie mogą już wpłynąć na wynik oznaczenia. Między innymi dlatego NAA jest uważana powszechnie za metodę o dobrej dokładności i stosowana do sprawdzania wiarygodności innych metod analitycznych. Mimo zmniejszenia się liczby centrów jądrowych na świecie i zamknięcia wielu reaktorów badawczych, NAA jest powszechnie stosowana, zwłaszcza w takich przypadkach, w których dokładność oznaczenia jest najważniejszą wartością. Dobrą ilustracją tego faktu jest bardzo znaczny udział wyników uzyskanych za pomocą NAA w porównaniach międzylaboratoryjnych mających na celu atestację (certyfikację) nowych materiałów odniesienia (rysunek), mimo że inne metody są nieporównywalnie częściej stosowane w oznaczeniach rutynowych. NAA zajmuje wciąż bardzo ważne miejsce w systemie zapewnienia jakości w nieorganicznej analizie śladowej.

METHODS USED IN 1975-1980 IAEA INTERLABORATORY COMPARISONS



METHODS USED IN 1987-1994 POLISH INTERLABORATORY COMPARISONS



A-6 – Fish solubles

AIR-3 - Simulated air filters

Soil-5 – Peruvian soil

SL-1 Lake sediment

A-11 Milk powder

H-4 Animal muscle

AC-1 - Koncentrat Apatytowy

FFA-1 – Popiół Lotny

OTL-1 - Liście tytoniu (Oriental)

VTL-2 - Liście tytoniu (Virginia)

Rys. Porównanie udziału wyników za pomocą NAA i innych metod w szeregu porównaniach międzylaboratoryjnych [5].

LITERATURA

1. Dybczyński R., Chem. Anal. (Warsaw), **30** (1985) 749.
2. Vandecasteele C., Activation Analysis with Charged Particles, E. Horwood Ltd., Chichester 1988.
3. Segebade C., Weise H.P., Lutz G.J., *Photon Activation Analysis*, W. de Gruyter, Berlin 1988.
4. Kamiński R., Materko J., Mencil J., Janiczek J., Kielsznia R., Nukleonika, **19** (1974) 593-605.
5. Dybczyński R., Chem. Anal. (Warsaw), (2000), w druku.
6. Guinn V.P., Hoste J., *Neutron Activation Analysis In: Elemental Analysis of Biological Materials*, Technical Reports Series No. 197, IAEA, Vienna 1980, pp.105-140.
7. Heydorn K., Neutron Activation Analysis for Clinical Trace Element Research. Vol I. and II, CRC Press, Boca Raton 1984.
8. Parry S.J., *Activation Spectrometry in Chemical Analysis*, Wiley, New York 1991.
9. Wasek M., Hammer W., Sterliński S., Dybczyński R., PTJ, **37(1)** (1994) 3-10
10. Girardi F., Guzzi G., Pauly J., Anal. Chem., **37** (1965) 1085.
11. De Corte F., Simonits A., De Wispelaere A., Hoste J., J. Radioanal. Nucl. Chem., **113** (1987) 145.
12. Dybczyński R., J. Chromatogr. **600** (1992) 17-36.
13. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis. Horwood, Chichester 1982.
14. Fardy J.J., *Radiochemical Separations in Activation Analysis*, In: Activation analysis. Vol. I, Ed. Z.B. Alfassi, CRC Press, Boca Raton 1990, pp. 61-96.
15. Maleszewska H., Dybczyński R., J. Radioanal. Chem., **31** (1976) 177-193.
16. Sterliński S., Maleszewska H., Dybczyński R., J. Radioanal. Chem., **31** (1976) 61-87.
17. Sterliński S., Maleszewska H., Szopa Z., Dybczyński R., J. Radioanal. Chem., **59** (1980) 141-155.
18. Földzińska A., Dybczyński R., J. Radioanal. Chem., **21** (1974) 507-517.
19. Minczewski J., Dybczyński R., Chem. Anal., **10** (1965) 1113-1122.
20. Dybczyński R., Sterliński S., Chem. Anal., **17** (1972) 1275-1289.
21. Dybczyński R., Sterliński S., Golian C., J. Radioanal. Chem., **16** (1973) 105-114.
22. Polkowska-Motrenko H., Radiochem. Radioanal. Letters, **52** (1982) 273-282.
23. Földzińska A., Dybczyński R., J. Radioanal. Chem., **31** (1976) 89-102.
24. Polkowska-Motrenko H., Dybczyński R., Radiochem. Radioanal. Letters, **26** (1976) 217-222.
25. Żmijewska W., Wódkiewicz L., Masiak M., Chem. Anal., **25** (1980) 531-537.
26. Jaskólska H., Rowińska L., Waliś L., J. Radioanal. Chem., **38** (1977) 752-756.
27. Jaskólska H., Rowińska L., Waliś L., Radiochem. Radioanal. Letters, **49** (1981) 365-370.
28. Polkowska-Motrenko H., Żmijewska W., Stokowska H., Chem. Anal., **32** (1987) 541-549.

29. Żmijewska W., Polkowska-Motrenko H., Stokowska H., *J. Radioanal. Nucl. Chem., (Articles)*, **116** (1987) 243-252.
30. Sterliński S., Dybczyński R., Szopa Z., Kulisa K., Kaczorowski J., *Chem. Anal.*, **32** (1987) 551-567.
31. Sterliński S., Bober Z., Nazarov V.M., *Activation Analysis in Environment Protection*, JINR, Dubna, 1993, pp.369-375.
32. Dybczyński R., Maleszewska H., Sterliński S., Szopa Z., Wasek M., *ZFI-Mitteilungen*, **70** (1983) 268-284.
33. Dybczyński R., Majchrzak J., Stokowska H., Szyszko H., *Chem. Anal.*, **35** (1990) 609-625.
34. Żmijewska W., Polkowska-Motrenko H., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **38** (1993) 211-219.
35. Samczyński Z., Dybczyński R., *Chem. Anal.*, (2000) w druku.
36. Dybczyński R., Kulisa K., Małusecka M., Mandecka M., Polkowska-Motrenko H., Sterliński S., Szopa Z., *Biological Trace Element Research*, **26/27** (1990) 335-345.
37. Dybczyński R., Kulisa K., Małusecka M., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Szopa Z., Tenerowicz B., *Application of Isotopes and Radiation in Conservation of the Environment*, IAEA Vienna 1992, pp. 561-570.
38. Szopa Z., Dybczyński R., Kulisa K., Sterliński S., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **39** (1994) 497-508.
39. Dybczyński R., Kulisa K., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Szopa Z., Wasek M., *Chem. Anal. (Warsaw)*, **42** (1997) 815-824.
40. Dybczyński R., Danko B., Polkowska-Motrenko H., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245** (2000) 97-104.
41. Dybczyński R., Boboli K., *J. Radioanal. Chem.*, **31** (1976) 267-289.
42. Dutkiewicz T., Paprotny W., Sokołowska D., Kulka E., Woyciechowska E., Dybczyński R., Sterliński S., *Chem. Anal.*, **23** (1978) 261-622.
43. Białkowska M., Hoser A., Szostak W.B., Dybczyński R., Sterliński S., Nowicka G., Majchrzak J., Kaczorowski J., Danko B., *Ann. Nutr. Metabol.*, **31** (1987) 327-332.
44. Pańczyk E., Ligęza M., Waliś L., *Nukleonika*, **37** (1992) 29.
45. Pańczyk E., Ligęza M., Waliś L., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **244** (2000) 543-551.
46. Dybczyński R., Danko B., Kulisa K., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Stępniewski H, Szopa Z., *Chem. Anal.*, **44** (1999) 471-484.
47. Dybczyński R., Chwastowska J., Danko B., Kulisa K., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Sterlińska E., Szopa Z., *Geological Quarterly*, (2000), w druku.
48. Dybczyński R., Borucki J., Danko B., Kulisa K., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Stępniewski M., Szopa Z., Tanida K., *Chem. Anal.*, (2001), w druku.
49. Dybczyński R., Wasek M., Maleszewska H., *J. Radioanal. Nucl. Chem. (Articles)*, **130** (1989) 365.
50. Dybczyński R., Danko B., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **181** (1994) 43-59.
51. Dybczyński R., Danko B., *Biological Trace Element Research*, **43/45** (1994) 615.

52. Dybczyński R., Samczyński Z., J. Radioanal. Nucl. Chem. (Articles), **150** (1991) 143.
53. Danko B., Dybczyński R., J. Radioanal. Nucl. Chem., **216(1)** (1997) 51.
54. Samczyński Z., Dybczyński R., Chem. Anal. (Warsaw), **41** (1996) 873-890.