

Možnosti nedestruktivního stanovení fluoru v uhlí a biologických materiálech metodou IPAA

Řanda Zdeněk, Mizera Jiří, Chvátil David

Ústav jaderné fyziky AVČR, v.v.i., Řež u Prahy

Fluor se v přírodě vyskytuje převážně ve formě fluoridů. Obsah F v zemské kůře je ~300 $\mu\text{g g}^{-1}$ (ppm), koncentrace ve vodách obvykle nepřekračuje 10 mg l^{-1} . Lidskou činností se F dostává do životního prostředí především ze spalování uhlí, výroby hliníku, výroby a používání fosfátových hnojiv, a stále ještě i ve formě fluorovaných uhlovodíků – freonů, rozkládajících stratosférickou ozonovou vrstvu. Ačkoli F ve stopovém množství představuje pro rostliny i živočichy esenciální prvek, v nadbytku je toxický. Toxicita F pro člověka je spojena s celou řadou klinických příznaků, projevujících se především na kostní a zubní tkáni, které jsou souhrnně označovány jako fluoróza. Z tohoto hlediska je diskutabilní i používání fluorizace vody pro prevenci zubního kazu, neboť minimální koncentrace F, při níž je prokázán jeho efektivní pozitivní účinek na zubní tkáň, se téměř překrývá s koncentrací, při níž mohou být již pozorovány negativní účinky ve formě mírné zubní fluorózy (~1 mg l^{-1}). Směrná hodnota doporučená WHO pro maximální obsah F v pitné vodě je 1,5 mg l^{-1} , pro záměrnou fluorizaci vody se doporučuje 0,5-1,0 mg l^{-1} . Mnohem vyšší koncentrace F v pitné vodě mohou způsobit těžší, kostní formu fluorózy, která může končit až ochrnutím.^{1,2} Případy endemické fluorózy způsobené vysokými koncentracemi F v pitné vodě jsou známy např. z Číny, Indie a jižní Afriky. Zajímavý je endemický výskyt fluorózy v souvislosti s pitím lisovaného čaje (*brick tea*) v některých čínských provinciích vč. Tibetu.³ Čína je také zemí nejvíce postiženou výskytem fluorózy; má více než 40 miliónů pacientů se zubní fluorózou a 2,6 miliónu pacientů s kostní fluorózou.⁴ Endemický výskyt choroby především v jihozápadní Číně souvisí se spalováním uhlí v domácích otevřených ohništích. Zdrojem F zde není pouze uhlí, ale i jíly bohaté na F, které se používají jako aditivum a pojídlo pro přípravu uhelných briket.⁵

V uhlí představuje F jeden z nejvíce zastoupených stopových prvků. Jeho koncentrace je ve většině uhlí v rozmezí 10-1000 ppm, průměrně podle různých autorů 80-150 ppm.⁵⁻⁷ Většinou je F vázán v minerální, výjimečně i organické hmotě. Nejčastějším minerálem F v uhlí je fluoroapatit, menší část F je asociována s jílovými minerály, kde F nahrazuje OH v kaolinitu, montmorillonitu a illitu. Okrajově se F může vyskytovat i v dalších minerálech, jako jsou amfiboly a slídy, nebo ve vzácnějších minerálech turmalínu a topazu.⁶ Při spalování uhlí se F uvolňuje do ovzduší ve formě plynů HF, SiF_4 a CF_4 .^{4,8} Zvláště HF je nebezpečný svou toxicitou pro živočichy i rostliny (je až stokrát toxicitější než SO_2)⁴, ale i jako zdroj koroze kovových a keramických materiálů.⁶ Těkavost F při pyrolýze a spalování uhlí značně závisí na jeho chemické formě. Na rozdíl od tepelně nestabilního fluoroapatitu rozkládajícího se už při 200 °C, CaF_2 a jeho komplexní směsné formy s CaO , Al_2O_3 a SiO_2 se rozkládají při teplotách nad 1000 °C. Uvolňování F během pyrolýzy uhlí lze potlačit přidávkem CaO nebo CaCO_3 .⁸

Stanovení nízkých koncentrací F v uhlí je poměrně problematické. Pro stanovení F jsou v současnosti nejčastěji používány spektrofotometrie, potenciometrie s fluoridovou iontově selektivní elektrodou a iontová chromatografie. Tyto metody ovšem vyžadují úplný rozklad a rozpuštění vzorku a jeho chemickou úpravu k převedení F do iontové formy (F^-), nejčastěji pomocí destilace, alkalického tavení, spalování v bombě a pyrohydrolyzy. Kromě rizika možné kontaminace a nedokonalého uvolnění či ztráty F ze vzorku jsou tyto postupy velmi pracné a časově náročné, což vylučuje jejich použití pro rozsáhlé sériové analýzy.^{7,9} Z instrumentálních metod je dosud zřejmě nejvýhodnější metoda PIGE (*proton induced gamma-ray emission*), která byla úspěšně použita mj. i pro stanovení obsahu F v uhlí.⁹

Před několika lety byly na našem pracovišti možnosti PIGE pro stanovení F v biologických a environmentálních referenčních materiálech porovnávány s možnostmi instrumentální neutronové aktivační analýzy (INAA) a fotonové (gama) aktivační analýzy (PAA) s radiochemickou separací (RPAA).² Zatímco PIGE umožňovala stanovení F ve většině vybraných referenčních materiálů s mezí detekce ~ 5 ppm, metoda INAA s mezí detekce ~10² ppm se ukázala jako nedostatečná, a to i při ozařování rychlými neutrony (v kadmiovém pouzdru – FNAA). Nejnižší meze detekce (~0,5 µg g⁻¹) bylo dosaženo metodou RPAA, založenou na alkalickém oxidačním tavení vzorku a extrakci F chelátem Zr-DEHPA v hexanu. Přehled jaderných reakcí využitých ke stanovení F jednotlivými metodami uvádí Tab. 1.

Tab. 1

Jaderné reakce využívané ke stanovení F metodami aktivační analýzy a PIGE²

Metoda	Jaderná reakce	Poločas	E _γ (keV)	Interferenční reakce	Příspěvek (%)
INAA	¹⁹ F (n, γ) ²⁰ F	11,0 s	1633,6	²³ Na (n, α) ²⁰ F	1,4
FNAA	¹⁹ F (n, p) ¹⁹ O	26,9 s	197,1	¹⁸ O (n, γ) ¹⁹ O	0,11
RPAA	¹⁹ F (γ, n) ¹⁸ F	1,83 h	511,0	-	-
PIGE	¹⁹ F (p, p' + γ) ¹⁹ F	-	110; 197	-	-

Možnosti PAA pro instrumentální stanovení fluoru

Fotojaderná reakce ¹⁹F(γ, n)¹⁸F se vyznačuje jedním z největších výtěžků tohoto typu reakcí a relativně nízkým energetickým prahem, což ji předurčuje k využití při stanovení F metodou IPAA. Produkt reakce ¹⁸F je čistý pozitronický zářič, jehož přeměna je doprovázena pouze emisí nespécifického anihilačního záření s energií 511,0 keV. Z tohoto důvodu byla PAA ve výše uvedeném srovnání s INAA a PIGE při stanovení F použita v kombinaci s radiochemickou separací, neboť vedle ¹⁸F vzniká fotojadernými reakcemi v závislosti na energii gama záření celá řada produktů – pozitronických zářičů. Některé z nich jsou čisté pozitronické zářiče, řada produktů však má kromě nespécifické linky 511 keV další gama linky. Přehled hlavních produktů fotojaderných reakcí vznikajících aktivací fotonovým zářením s energií < 20 MeV je uveden v Tab. 2 a 3. Energetický práh fotojaderných reakcí, pod nímž neprobíhají, umožňuje při PAA částečné potlačení interferenčních jaderných reakcí výběrem optimální energie svazku pod prahem těchto reakcí. Z Tab. 2 je zřejmé, že převážná většina uvedených radionuklidů má poločas přeměny výrazně kratší než ¹⁸F a řada radionuklidů uvedených v Tab. 3 má poločas též výrazně odlišný od ¹⁸F. Další možností, jak minimalizovat vliv interferujících pozitronických zářičů je tedy optimalizace ozařovací, vymírací a měřicí doby.

Tab. 2

Produkty fotojaderných reakcí ($E_\gamma < 20$ MeV) – čisté pozitronické zářiče ¹⁰

Radionuklid	Poločas	Jaderná reakce	Prahová energie (MeV)	Izotopické zastoupení (%)
¹⁸ F	1,83 h	¹⁹ F (γ, n) ¹⁸ F	10,43	100
¹¹ C	20,4 m	¹² C (γ, n) ¹¹ C	18,72	98,9
¹³ N	9,97 m	¹⁴ N (γ, n) ¹³ N	10,55	99,6
¹⁵ O	2,04 m	¹⁶ O (γ, n) ¹⁵ O	15,67	99,8
^{26m} Al	6,35 s	²⁷ Al (γ, n) ^{26m} Al	13,29	100
²⁷ Si	4,16 s	²⁸ Si (γ, n) ²⁷ Si	17,18	93,2
³⁰ P	2,5 m	³¹ P (γ, n) ³⁰ P	12,31	100
³⁹ Ca	0,86 s	⁴⁰ Ca (γ, n) ³⁹ Ca	15,62	96,9
⁶² Cu *	9,76 m	⁶³ Cu (γ, n) ⁶² Cu	10,84	69,2
⁶⁴ Cu **	12,7 h	⁶⁵ Cu (γ, n) ⁶⁴ Cu	9,92	30,8
¹⁴⁰ Pr	3,39 m	¹⁴¹ Pr (γ, n) ¹⁴⁰ Pr	9,36	100

* slabé gama 876 keV (0,147 %), 1173 (0,335 %)

** slabé gama 1346 keV (0,48 %)

Tab. 3

Produkty fotojaderných reakcí ($E_\gamma < 20$ MeV) – pozitronické i gama zářiče ¹⁰

Radionuklid	Poločas	Jaderná reakce	Prahová energie (MeV)	Izotopické zastoupení (%)	Gama (keV) / další jaderná reakce
²² Na	2,6 r	²³ Na (γ, n) ²² Na	12,42	100	1274,5
²³ Mg	11,3 s	²⁴ Mg (γ, n) ²³ Mg	16,53	79,0	439,8
^{34m} Cl	32,2 m	³⁵ Cl (γ, n) ^{34m} Cl	12,78	75,8	146,4; 2128
³⁸ K	7,64 m	³⁹ K (γ, n) ³⁸ K	13,07	93,3	2167,7
⁴⁴ Sc	3,93 h	⁴⁵ Sc (γ, n) ⁴⁴ Sc	11,32	100	1157
⁴⁵ Ti	3,08 h	⁴⁶ Ti (γ, n) ⁴⁵ Ti	13,19	8,0	719,6 (jen 0,15%) 159,4 (⁴⁸ Ti (γ, p) ⁴⁷ Sc - 3,3 d)
⁴⁹ Cr	42,1 m	⁵⁰ Cr (γ, n) ⁴⁹ Cr	12,93	4,3	90,6; 152,9
⁵³ Fe	8,51 m	⁵⁴ Fe (γ, n) ⁵³ Fe	13,62	5,8	377,9
⁵⁸ Co	70,9 d	⁵⁹ Co (γ, n) ⁵⁸ Co	10,46	100	810,8
⁵⁷ Ni	1,5 d	⁵⁸ Ni (γ, n) ⁵⁷ Ni	12,20	68,27	1377,6
⁶³ Zn	38,1 m	⁶⁴ Zn (γ, n) ⁶³ Zn	11,85	48,6	669,8
⁶⁵ Zn	244,1 d	⁶⁶ Zn (γ, n) ⁶⁵ Zn	11,03	27,9	1115,5
⁶⁸ Ga	1,14 h	⁶⁹ Ga (γ, n) ⁶⁸ Ga	10,33	60,1	1077,3
⁷⁴ As	17,8 d	⁷⁵ As (γ, n) ⁷⁴ As	10,24	100	595,9
⁷⁸ Br	6,46 m	⁷⁹ Br (γ, n) ⁷⁸ Br	10,70	50,7	613,8
⁸⁰ Br	17,7 m	⁸¹ Br (γ, n) ⁸⁰ Br	10,16	49,3	616,9
⁸⁴ Rb	32,9 d	⁸⁵ Rb (γ, n) ⁸⁴ Rb	10,48	72,2	881,7
⁸⁹ Zr	3,27 d	⁹⁰ Zr (γ, n) ⁸⁹ Zr	11,99	51,5	909,1

Možnost výrazného omezení vlivu interferenčních fotojaderných reakcí při stanovení F metodou PAA byla podnětem k ověření použitelnosti metody v nedestruktivním, instrumentálním režimu (IPAA). Jako materiál vhodný k analýze, kromě biologických materiálů, bylo zvoleno uhlí. Vzhledem k výše uvedenému významnému podílu F v uhlí na znečištění životního prostředí a postižení populace fluorózou má informace o obsahu F v uhlí a vývoj nové instrumentální metody pro jeho stanovení velký význam. Uhlí je svým původem i složením přechodem mezi biologickým a geologickým materiálem. Makrosložky C, O, H, S, N neinterferují nebo jsou prakticky eliminovány výše uvedenou optimalizací experimentálních podmínek. Obsah možných interferujících prvků závisí na obsahu a složení minerálního podílu, v němž, podle typu uhlí, převažují nejčastěji jílové minerály, křemen, sulfidy (pyrity), sulfáty a karbonáty. S nimi je samozřejmě asociována celá řada mikro- a stopových prvků včetně stanovovaného F. Postup IPAA, který jsme navrhli pro pilotní experimenty a u nějž předpokládáme další optimalizaci, využívá kromě výše uvedených

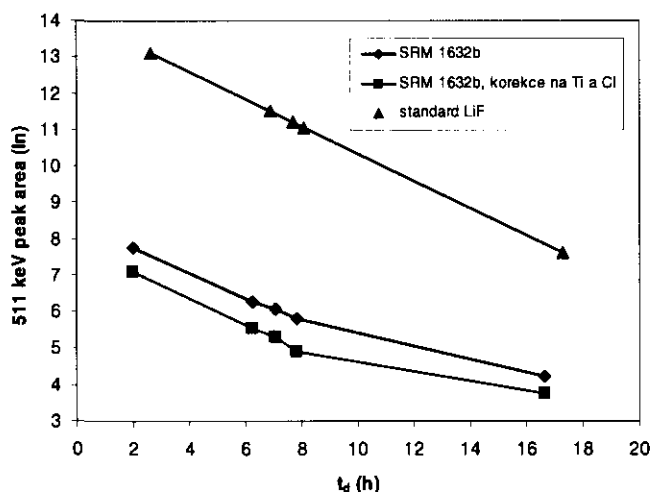
kombinace energie fotonů při ozařování a vhodné doby ozařování – vymírání – měření, i pomocných standardů pro korekci interferencí z Cl a Ti.

Experimentální část

K analýze byly vybrány dva uhelné referenční materiály NIST (SRM 1632b a SRM 1635), vzorek uhlí Hřebeč (Moravská Třebová), biologický materiál NIST RM 8414 (hovězí sval) a interní referenční materiál pro houby M122 (*Boletus reticulatus* – hřib dubový). S výjimkou vzorků uhlí Hřebeč a M122 jsou pro tyto materiály k dispozici certifikované (příp. publikované) hodnoty obsahu F. Vzorky (0,4 – 1,3 g) ve formě tablet zatavených v polyetylenu, společně se standardy LiF, NaCl a TiO₂ a Cu monitory pro výpočet relativní fotonové dávky, byly ozařovány brzdým zářením mikrotronu MT-25 ($E_\gamma = 18,3$ MeV, $I = 12-13$ μ A, $t_i = 4,3$ h) v hliníkovém pouzdru umístěném v ose svazku (konvertoru). Gama spektra každého vzorku byla měřena pětkrát po 400 s v intervalu 2 – 20 h od konce ozařování (t_d - viz Obr. 1) s použitím koaxiálního HPGe detektoru (rel. účinnost. 53 %, FWHM rozlišení 1,8 keV na lince 1,33 MeV) spojeného s gama-spektrometrickým systémem Canberra Genie 2000. Energie svazku byla zvolena tak, aby byla eliminována interferenční reakce $^{23}\text{Na}(\gamma, \alpha + n)^{18}\text{F}$ a fotoaktivace uhlíku na ^{11}C (prahové energie 20,9 a 18,72 MeV¹⁰). Ozařovací doba byla zvolena především s ohledem na dostatečnou aktivitu ^{18}F (~80 % saturační aktivity). Vymírání doba byla dána především dobou nezbytnou k transportu vzorku z mikrotronu v Praze k měření v Řeži a dále, stejně jako měřicí doba, byla bohužel dána použitím jediného detektoru pro střídavé měření všech vzorků a standardů.

Výsledky a diskuse

Časový vývoj anihilační linky v semilogaritmických souřadnicích u vybraného vzorku uhlí (SRM 1632b) ve srovnání se standardem LiF je znázorněn na Obr. 1. Zatímco ve standardu LiF konstantní směrnice přímky odpovídající poločas přeměny 1,85 h (tabelovaná hodnota je 1,83 h) charakterizuje pouze rozpad ^{18}F , průběh rozpadové křivky uhlí se směrnicí klesající s vymíráním časem jasně dokazuje, že anihilační linka 511 keV je složena z příspěvků několika radionuklidů s různými poločasy přeměny. Analýzou gama spekter změřených v jednotlivých vymíráních časech bylo zjištěno, že k interferenci přispívají nejvíce Ti a Cl, pro něž lze použít výše uvedené korekční standardy NaCl a TiO₂. Korekce využívá existence specifických gama linek doprovázejících přeměnu ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ kromě anihilační linky 511 keV (viz Tab. 3). Jelikož linka 719,6 keV ^{45}Ti je velmi slabá, využili jsme fotojaderné reakce (γ, p) na izotopu ^{48}Ti , kde je linka 159,4 keV produktu ^{47}Sc dobře měřitelná.



Obr. 1 Časový vývoj anihilační linky 511 keV vzorku SRM 1632b a standardu LiF

Podíl ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ na lince 511 keV se samozřejmě mění s vymírací dobou ($^{34\text{m}}\text{Cl}$ byl detegovatelný jen v prvním měření) a liší se podle typu vzorku. Ve vzorcích uhlí s obsahem Ti $\sim 10^2$ ppm byl dominantní ^{45}Ti , kde jeho příspěvek, vyjádřený jako podíl z celkové plochy píku 511 keV, činil v prvním měření až $\sim 30\%$ a v dalších měřeních samozřejmě rostl. Příspěvek Cl byl zanedbatelný s výjimkou vzorku SRM 1632b (1260 ppm Cl), kde činil $\sim 18\%$. V biologických vzorcích nebyl ^{45}Ti vůbec detegován a příspěvek $^{34\text{m}}\text{Cl}$ činil až $\sim 55\%$ (M122, 2861 ppm Cl). Jak se korekce na Ti a Cl projeví, ilustruje Obr. 1 na příkladu vzorku uhlí (SRM 1632b). Je zřejmé, že po odečtení/vymření ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ jsou při posledním měření detegovány dlouhodobější radionuklidy. Patří mezi ně zřejmě ^{44}Sc , ^{89}Zr a ^{74}As , jejichž specifické gama linky byly detegovány ve vzorku uhlí Hřebeč, a dále např. ^{84}Rb , které bylo zjištěno ve vzorku houby M122. Tyto radionuklidy samozřejmě přispívají k lince 511 keV i při prvních měřeních. Jejich příspěvek nebylo možné bez korekčních standardů a s ohledem na vysokou nejistotu jejich změřené aktivity přesně vyhodnotit, ale vzhledem k celkové nejistotě stanovení je zřejmě zanedbatelný.

Výsledky stanovení F ve vzorcích uhlí a biologických materiálech jsou uvedeny v Tab. 4 spolu s dostupnými referenčními hodnotami. Výborné shody s certifikovanou hodnotou bylo dosaženo u referenčního materiálu uhlí SRM 1635, u referenčního materiálu uhlí SRM 1632b je náš výsledek poněkud vyšší. U referenčního materiálu RM 8414 bylo potvrzeno zjištění, že celkový obsah F v tomto materiálu je o více než dva řády vyšší než certifikovaná hodnota, která se, vzhledem k použité metodě rozkladu vzorku a stanovení F, vztahuje pouze k nativnímu F ve formě fluoridu a nezahrnuje kontaminaci materiálu teflonem při jeho přípravě.² I zde je však hodnota stanovená IPAA poněkud vyšší než horní mez dostupných referenčních hodnot. Obsahy F v uhlí Hřebeč a našem laboratorním standardu M122 nejsou k dispozici, v rámci této práce byly stanoveny poprvé.

Tab. 4

Výsledky stanovení F ($\mu\text{g g}^{-1}$) v uhlí a biologických materiálech metodou IPAA

Vzorek	Stanovená hodnota	Referenční hodnota
SRM 1635 Subbituminous Coal	26,9	25,9 \pm 3,3
SRM 1632b Bituminous Coal	58,9	41,7 \pm 3,2
uhlí Hřebeč (Mor. Třebová), křídové uhlí	163	-
RM 8414 Bovine Muscle	101	0,22*, 48-85**
M122 <i>Boletus reticulatus</i>	25,7	-

* certifikát – informační hodnota (pouze F stanovený ISE)

** Havránek a kol.² (celkový F stanovený PIGE a RPAA v ÚJF, a INAA v NIST)

Vzhledem k předchozí diskusi provedených korekcí na hlavní interference není příčina vyšších hodnot stanovených ve dvou ze tří referenčních materiálech příliš jasná. U hodnot stanovených IPAA vzhledem k omezenému počtu analýz zatím není možné provést kvalifikovaný odhad nejistoty stanovení. Do odhadu nejistoty by měla být zahrnuta i nejistota provedených korekcí. Metoda samozřejmě vyžaduje další optimalizaci, možností je celá řada. Samozřejmostí je zvětšení navážky; navážky 2-3 g by neměly být problémem s ohledem na rozměry ozařovacího pouzdra i produkované aktivity. Podrobnější studium si zaslouží optimalizace energie svazku. Interferující radionuklidy ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$ vznikají fotojadernými reakcemi, jejichž energetický práh je o více než 2 MeV vyšší než při produkci ^{18}F . Snížení energie svazku až na 14-15 MeV by mělo silně potlačit jejich produkci, aniž by se výrazně omezil výtěžek ^{18}F . Současně bude možno použít i vyšší střední proud elektronového svazku (až 20 μA) při jen mírně sníženém výtěžku konverze urychlených elektronů na brzdné záření. Optimalizace je možná i v případě vymírací a měřicí doby. Vzhledem k tomu, že ve většině vzorků uhlí zřejmě nebude příliš interferovat obsah Cl a k dispozici je korekční standard, lze zahájit první měření již po 1 h, což bude možné po instalaci nového gama-spektrometrického systému přímo na pracovišti mikrotronu MT-25. Bude ověřována též možnost kontinuálního

měření časového průběhu linky 511 keV a dekonvoluce složené rozpadové křivky metodou nelineární regrese, která nebyla v této studii možná vzhledem k malému počtu měření. Tento postup by však výrazně limitoval počet současně analyzovaných vzorků. Pro rutinní analýzy větších sérií předpokládáme pouze dvě měření. První měření by mělo být zahájeno v co nejkratší době po ozáření. Maximální měřicí doba bude bohužel limitována počtem vzorků. Druhé měření by bylo zahájeno až po vymření ^{18}F , resp. i ^{45}Ti , a sloužilo by ke korekci na příspěvek dlouhodobějších radionuklidů, neboť kromě Cl a Ti je vhodné vyhodnotit i příspěvky Zr, Sc, As, Na a Rb. Příslušné korekční standardy lze vzhledem k delším poločasům přeměny jejich radionuklidů měřit až po skončení druhého měření vzorků. Vypočtené korekční faktory (poměry specifických gama linek a anihilační linky) lze použít i pro jiné série vzorků za předpokladu použití stejného detektoru a stejné měřicí geometrie, případně je lze stanovit předem pro různé geometrie.

Závěr

Stanovení obsahu fluoru v uhlí je již řadu let v popředí zájmu analytických chemiků vzhledem k náročnosti tohoto stanovení a problémům s ním spojeným, i vzhledem k negativním účinkům emisí fluoru na životní prostředí a zdraví lidské populace. Možnost instrumentálního stanovení fluoru se doposud omezovala prakticky pouze na radioanalytické metody INAA a PIGE. Navrhovaný postup nedestrukčního stanovení fluoru metodou IPAA využívá fotojaderná reakce $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$, která se vyznačuje jedním z největších výtěžků tohoto typu reakcí a relativně nízkým energetickým prahem. Třebaže analyticky využívaný ^{18}F jako čistý pozitronický zářič emituje pouze nesespecifické anihilační záření gama 511 keV, které je interferováno dalšími vznikajícími radionuklidy, především ^{45}Ti a $^{34\text{m}}\text{Cl}$, ukázalo se, že po optimalizaci experimentálních podmínek a s použitím korekčních standardů lze fluor stanovit instrumentálně v uhlí a biologických materiálech s odhadovanou mezí detekce na úrovni jednotek až desítek $\mu\text{g g}^{-1}$ (v závislosti na složení matrice). Optimalizace metody bude nadále pokračovat s cílem snížení meze detekce a nejistoty stanovení a vypracování rutinního, prakticky využitelného analytického postupu vhodného i pro větší série vzorků. Rovněž bude ověřována i možnost nedestrukčního stanovení fluoru touto metodou v geologických vzorcích horninového charakteru.

1. World Health Organization, *Guidelines for drinking-water quality*, 1st addendum to 3rd ed., Vol. 1: Recommendations, Geneva 1996, p.375.
2. Havránek V., Kučera J., Řanda Z. et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **259** (2004) 325.
3. Cao J., Zhao Y., Liu J. et al., *Food Chem. Toxicol.*, **41** (2003) 535.
4. Dai S., Ren D., *Fuel*, **85** (2006) 929.
5. Dai S., Ren D., Ma S., *Fuel*, **83** (2004) 2095.
6. Godbeer W.G., Swaine D. J., Goodarzi F., *Fuel*, **73** (1994) 1291.
7. Geng W., Nakajima T., Takanashi H. et al., *Fuel*, **86** (2007) 715.
8. Li W., Lu H., Chen H., Li B., *Fuel*, **84** (2005) 353.
9. Roelandts I., Robaye G., Delbrouck-Habaru J.M. et al., *Talanta*, **43** (1996) 439.
10. Řanda Z., Kreisinger F., *J. Radioanal. Chem.*, **77** (1983) 279.

Possibilities of nondestructive determination of fluorine in coal and biological materials by IPAA

Řanda Zdeněk, Mizera Jiří, Chvátíl David

Nuclear Physics Institute, Acad. Sci. of the Czech Republic, Řež near Prague, Czech Republic

Possibilities of nondestructive determination of fluorine in coal and biological materials by instrumental photon activation analysis (IPAA) have been studied. The determination has been based on counting of the non-specific 511 keV annihilation gamma rays of ^{18}F , product of the photonuclear reaction $^{19}\text{F}(\gamma, n)^{18}\text{F}$ and a pure positron emitter. The determination is interfered by simultaneous formation of several other positronic emitters, particularly ^{45}Ti and $^{34\text{m}}\text{Cl}$. Using correction standards for Ti and Cl, and by optimization of beam energy and irradiation-decay-counting times, IPAA allowed determination of fluorine in selected coal and biological samples at the ten ppm level. Possibilities of further optimization for further improvement of the proposed IPAA procedure have been discussed.