

Vol. 12.No. 5.196

KFKI
KÖZLEMÉNYEK

ОБЩЕНИЯ ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Szerkeszti: Ádám András
Главный редактор: А. Адам
Editor: A. Ádám

A KÖZPONTI FIZIKAI KUTATÓ INTÉZET KIADÓI CSOPORTJA
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА ЦЕНТРАЛЬНОГО ИНСТИТУТА ФИЗИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ
PUBLISHING GROUP OF THE CENTRAL RESEARCH INSTITUTE FOR PHYSICS
BUDAPEST, 114. POB 49.

Technikai szerkesztő: Nagy Imréné
Megjelent: 1964. nov. 5.

Pédányszám: 580
Rotaszám: 1936

A kiadásért felelős: Jánossy Lajos

KFKI

KÖZLEMÉNYEK

TARTALOM

1. Csajka Mária és Ördögh Mária: Nagytisztaságu nikkal szennyezéseinek analizise^{x/} 335
2. Ördögh Mária, Hegedüs Dezső és Szabó Elek: Reaktortisztaságu uránvegyületek szennyezéseinek meghatározása neutronaktivációs analizissel^{x/} 345
3. Szabó Elek, Elek Antal, Ördögh Mária és Upor Endre: Kőzetek nyomelemeinek meghatározása neutronaktivációs módszerrel^{x/} 355
4. Juvanczné Upor Veronika és Ördögh Mária: A nagytisztaságu szilícium neutronaktivációs elemzése^{x/} 365
5. Kelen Erzsébet és Ördögh Mária: Difenil és difenilmetán roncsolásmentes neutronaktivációs elemzése^{x/} 377

Kísérleti technika

6. Csőke Antal, Péter István és Kertész Károly: Pneumatikus gyorsbesugárzó berendezés 385

^{x/} A Magyar Kémikusok Egyesületének vegyészkonferenciáján elhangzott előadások, Pécs, 1964. augusztus 27-29.

Р е з ю м е

I. Анализ примесей никеля высокой чистоты

М.Чайка и М.Эрдёг

Разработали метод активационного анализа для определения микроколичеств меди, мышьяка, сурьмы и цинка в никеле высокой чистоты. Разделение примесей друг от друга и от хорошо активирующегося главного компонента производили на Доуекс Ix8 анионо-обменной смоле формы хлорида. Из отдельных фракций определяемые элементы собрали осаждением и их активность измеряли γ -спектрометрически.

2. Определение примесей в соединениях урана реакторной чистоты

М.Эрдёг, Д.Гегедюш и Э.Сабо

Разработана новая методика для определения примесей в соединениях урана реакторной чистоты. Перед облучением главная часть урана уделялась бумажной хроматографией. Разделение и определение примесей после облучения производились тремя разными методами:

- 1.) химическим разделением в присутствии носителей,
- 2.) быстрой γ -спектроскопией и
- 3.) бумажной хроматографией.

3. Определение следов-элементов в породах с помощью нейтронно-активационного метода

Э.Сабо, А.Элек, М.Эрдёг и Э.Упор

Разработали метод для определения микроколичеств тантала, серебра и гафния в песчаниках. После вскрытия разделения тантала производили экстракцией ДИПК-ион, серебра в виде $AgCl$, а гафния в виде цирконий(гафний)-тетраманделата. После очистки активность измеряли γ -спектрометрически.

4. Нейтронно-активационный анализ силиция высокой чистоты

В.Упор-Юванц и М.Эрдёг

Содержание микропримесей полупроводникового кремния можно определить γ -спектрометрически без химического разложения образца. Изменением времени облучения и охлаждения можно уменьшить совпадения фотопиков элементов разного периода полураспада. Исследование сложного спектра

производили методом комплектной субтракции. Точность γ -спектрометрического анализа можно увеличить, если примеси хроматографируем и снимим спектр активных пятен. Разработали методику для одновременного определения 14 элементов.

5. Нейтронно-активационный анализ дифенила и дифенилметана без разложения
Э.Келен и М.Эрдёт

В большинстве случаев для определения следов загрязнений органических веществ можно хорошо использовать нейтронно-активационный анализ, так как главные составные элементы органических веществ не активируются или образуются изотопы с коротким периодом полураспада, не мешающие измерению. В работе описан нейтронно-активационный анализ дифенила и дифенилметана без разложения. γ -спектры образцов и соответственно подготовленных стандартов после облучения в реакторе снимались на I28^{-II} канальном анализатора. Оценка спектров проводилась методом "complement subtraction" или расчётом площадей пиков. Результаты измерений приведены в таблице. Описанный метод в многочисленных случаях даёт возможность для быстрого, чувствительного и точного анализа следов загрязнений органических веществ.

6. Пневматическая установка для быстрого облучения в реакторе
А.Чёке, И.Петер и К.Кертес

Была создана установка, позволяющая проведение быстрых облучений в реакторе. С помощью установки мишень может быть введена в активную зону реактора, и для обратной доставки её необходимое время не более 5 сек.

S u m m a r i e s

1. Analysis of Graded Purity Nickel

Maria Csajka, Maria Ördögh

The activation analysis developed for the quantitative determination of arsenic, antimony, zinc and bismuth contamination in graded purity nickel is described. The contaminants are separated from one another and from the activated matrix element on Dowex 1 x 8 anionexchange column in chloride form. The elements to be determined are precipitated from the individual fractions and each of the collected precipitates is measured by gamma -spectrometry.

2. Neutron Activation Analysis of Reactor Grade Uranium Compounds

Maria Ördögh, D.Hegedüs, E.Szabó

A novel method has been developed for determining contaminants in reactor grade uranium compounds. It consists in removing by paper chromatography the bulk of the uranium component prior to irradiation. After irradiation the contaminants are isolated and measured by three different methods, namely:

- 1/ Chemical separation with carrier,
- 2/ Fast gamma spectrometry,
- 3/ Paper chromatography.

3. Determination of Trace Elements in Rocks by Neutron Activation Analysis

E.Szabó, E.Antal, Maria Ördögh, E.Upor

A method for the determination of trace amounts of tantalum, silver and hafnium in sandy rocks is described. The irradiated sample is first leached, then tantalum is extracted with DIPK, while silver and hafnium are precipitated in the form of AgCl and cir-

conium /hafnium/ tetramandelate, respectively. The thus isolated products are further purified and the activities measured by gamma-spectrometry.

4. Neutron Activation Analysis of Graded Purity Silicon

Veronika Upor-Juvancz, Maria Ördögh

Trace contaminants of semiconductor silicon have been determined by non-destructive gamma-spectrometry. Coincidence between the photopeaks of isotopes with different half-lives can be minimized by alteration of the irradiation and cooling periods. The complex spectra are evaluated by complement subtraction method. The analysis can be refined by paper chromatographing the contaminants and evaluating the spectra of the active spots. The technique lends itself for the simultaneous determination of 14 elements.

5. Non-destructive Analysis of Diphenyl and Diphenyl Methane by Neutron Activation

Elisabeth Kelen, Maria Ördögh

A method has been developed for the neutron activation analysis of trace contaminants in diphenyl and diphenyl methane type organics. These materials lend themselves well for this non-destructive technique, since the main constituents are either not activated by irradiation or short-lived isotopes are produced which do not interfere with the measurement. The samples and adequately prepared standards are irradiated in the reactor and their gamma-spectra taken subsequently on a 128-channel pulse height analyser. The spectra are evaluated by "complement subtraction" method or by calculating the peak areas. Tabulated results are given. The method is suitable for the fast, sensitive and fairly accurate analysis of trace impurities in organic materials.

6. Pneumatic Facility for Fast Irradiation

A. Csóke, I. Péter, K. Kertész

An apparatus developed for the fast introduction and removal of targets to be irradiated in the reactor core is described. The return of the target from the core takes less than 5 secs.

NAGYTISZTASÁGU NIKKEL SZENNYEZÉSEINEK ANALIZISE

Irta: Csajka Mária és Ördögh Mária

Összefoglalás

Aktivációs analitikai módszert dolgoztunk ki nagy tisztaságú nikkellel réz, arzén, antimon, cink és bizmut tartalmának meghatározására. Az egyes komponenseket egymástól és a jól aktiválódó matrix elemtől klorid formájú Dowex 1 x 8 anion-cserélő gyantaoszlopon választottuk el. Az egyes frakciókból csapadék formájában gyűjtöttük össze a meghatározandó elemet majd γ -spektrometrián mértük.

Az utóbbi években az aktivációs analízis nagyon elterjedt a nagy tisztaságú fémek elemzésében, mivel sok esetben jelentős az olyan kis koncentrációjú szennyezések mennyiségének ismerete is, amelyek a kisebb érzékenységgű hagyományos módszerekkel már nem mérhetőek ki. Az aktivációs analízis széleskörű alkalmazását mutatja ezen a területen, hogy a legtöbb fém valamilyen szempontból jelentős nyomszennyezőire dolgoztak ki meghatározási módszereket. Egyik legjobban ismert példaként erre a félvezető anyagokat említhetjük, melyeknél a félvezető tulajdonságokat erősen megváltoztatják rendkívül kis koncentrációjú szennyezők is, ezért tartozik a szilícium és a germánium az aktivációs analízissel legjobban vizsgált fémek közé. Hasonlóan nagy jelentőségű például a reaktor szerkezeti anyagként felhasznált fémek vizsgálata, mivel nagy hatás keresztmetszetű nyomszennyezők lecsökkenthetik a reaktor hatásosságát, és a szerkezeti anyagban képződő radioaktivitás a reaktor karbantartását megnehezíti. Ilyen céllal végezték el cirkónium, ill. ötvözeteinek, alumíniumnak és magnéziumnak az elemzését különböző elemekre. Néhány meghatározási módszert nagy tisztaságú fémek előállításánál az egyes szériák tisztaságának ellenőrzésére dolgoztak ki [1].

A nikkellel az aktivációs analízissel kevésbé vizsgált fémek közé tartozik. Eddigiekben a nikkellel kobalt, arany, platina, palládium, irídium és oxigén tartalmának meghatározására dolgoztak ki eljárást [2, 5]. Feladatunk h iradástechnikai célokra előállított fém nikkellel tisztaságának vizsgálata volt, az ebből a szempontból jelentős szennyezők nikkellel történő

meghatározására kidolgozott aktivációs analitikai módszerek nem voltak. A felhasználás szempontjából jelentős szennyezések egy részének elemzését - magnézium, kobalt, réz, vas, mangán - spektrofotometriás úton elvégezték, a többi nyomszennyező koncentrációja azonban vagy ezen módszer érzékenységi határa alatt van, vagy a nikkel zavarja a spektrofotometriás meghatározást, Aktivációs analitikai módszert a következő elemek meghatározásához kellett kidolgoznunk: arzén, réz, cink, antimon, bizmut, alumínium és titán.

Mivel a nikkel gyártása során az egyes szériák sorozatelemzése a cél, az eljárás kidolgozásánál arra törekedtünk, hogy

- 1/ ne legyen munkaigényes, így párhuzamosan több minta elemzése elvégezhető legyen;
- 2/ ugyanazon besugárzott mintából valamennyi elem meghatározható legyen.

A meghatározáshoz először az ezeknek a szempontoknak legjobban megfelelő radioaktív izotópot választottuk ki. Azoknál az elemeknél, amelyek aktiváláskor több radioaktív izotópot képeznek, a gamma-sugárzó izotópot használtuk, mert ezek alkalmazásánál a hosszadalmas kémiai elválasztás elkerülhető, vagy leegyszerűsíthető, a sugárzás energia szerinti felbontásával ugyanis kisebb mennyiségű szennyező aktivitások kiszűrhetők, míg béta sugárzó elemeknél a meghatározandó elemet radio-kémiailag tiszta állapotban kell izolálni. Több gamma-sugárzó izotóp keletkezése esetén a nagyobb meghatározási érzékenységet biztosító izotópot választottuk. Az 1. táblázatban a vizsgált elemekből reaktorban történő aktiváláskor n, γ / reakcióval keletkező radioaktív izotópokat és ezek nukleáris sajátságait foglaltuk össze. Az érzékenységi adatokat 24 órás besugárzásra, $10^{13} \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ neutronfluxusra és 10 %-os mérési határfokra számítottuk, bomlási időt nem vettünk figyelembe. A fenti szempontok alapján a meghatározáshoz a következő izotópokat választottuk: ^{69m}Zn , ^{64}Cu , ^{122}Sb , ^{76}As és ^{210}Bi . Ezeknek az elemeknek a felezési ideje nagyságrendileg megegyezik, az alumínium és titán azonban csak néhány perc felezési idejű izotópot képez, ezért az utóbbi két elem meghatározását a többitől különválasztottuk. Eddig az öt hosszabb felezési idejű izotóp meghatározására dolgoztunk ki módszert.

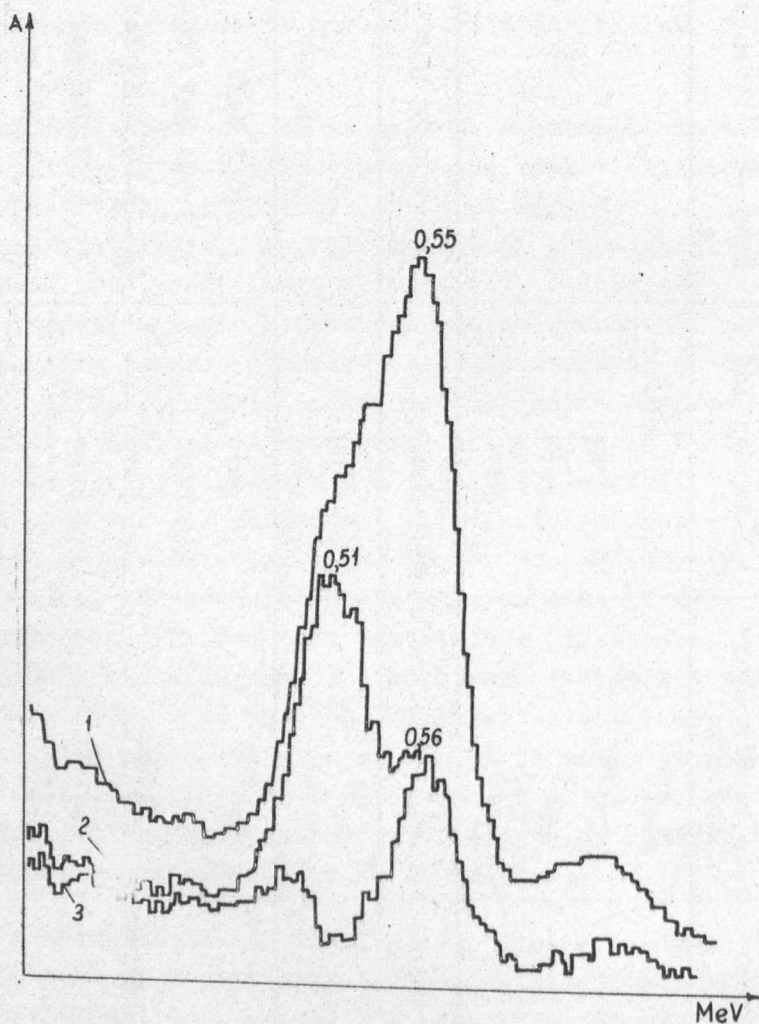
Habár a mérésekhez - a bizmut kivételével - gamma-sugárzó izotópokat választottunk, a meghatározáshoz mégsem használhattuk a gyors, tisztán gamma-spektrometriás, roncsolásmentes elemzési módszert. Ennek alkalmazását részben az akadályozza, hogy a nikkel erősen aktiválódik, magreakciói közül a $^{64}\text{Ni} / n, \gamma / ^{65}\text{Ni}$, és a $^{58}\text{Ni} / n, p / ^{58}\text{Co}$ reakciók a

1. táblázat

Elem	/n, γ /reakcióval keletkező r.a. i- zotópok	Felezési idő	Kibocsájtott sugárzás típusa és energiája	Meghatározási érzékeny- ség g.
Zink	Zn ⁶⁵	2,5.10 ² nap	β^+ , γ 1,11 MeV	6.10 ⁻⁶
	Zn ^{69m}	13,8 óra	γ : 0,438 MeV	4.10 ⁻⁷
	Zn ⁶⁹	52 perc	β^-	
	Zn ⁷¹	22 perc	β^-	
Arzén	As ⁷⁶	26,1 óra	β^- , γ : 0,55 MeV (1,2; 1,78 és 2,1 MeV)	1.10 ⁻⁹
Réz	Cu ⁶⁴	12,8 óra	β^- , β^+ (γ : 1,34 MeV)	2.10 ⁻⁹
	Cu ⁶⁶	5,1 perc	β^- , γ : 1,04 MeV	8.10 ⁻⁹
Antimon	Sb ^{122m}	3,5 perc	γ : 0,068 MeV	
	Sb ¹²²	2,8 nap	γ : 0,564 MeV (0,666; 1,137 és 1,258 MeV)	2.10 ⁻⁹
	Sb ^{124m2}	21 perc	β^- , γ : 0,0185 MeV	6.10 ⁻⁶
	Sb ^{124m1}	1,3 perc	β^- , γ : 0,012 MeV	6.10 ⁻⁶
	Sb ¹²⁴	60 nap	β^- , γ : 0,603 MeV (0,646, 0,714 MeV és több kisintenzitású)	6.10 ⁻⁷
Bizmut	Bi ²¹⁰	5,02 nap	α , β^-	1.10 ⁻⁵

szennyezőkénél nagyságrendileg nagyobb gamma-aktivitást eredményeznek, ez a szennyezések csúcsait elfedi. A tisztán gamma-spektrometriás elemzés másik akadálya, hogy a meghatározandó elemek gamma-energiái nagyon közeli tartományba esnek, és mindegyiknek csak egy jól kiértékelhető csúcsa van, így pontos kvantitatív szétválasztásuk műszeres úton nem végezhető el. Ezért az egyes elemeket el kell választani a főkomponensből keletkező radioaktív izotópoktól és egymástól.

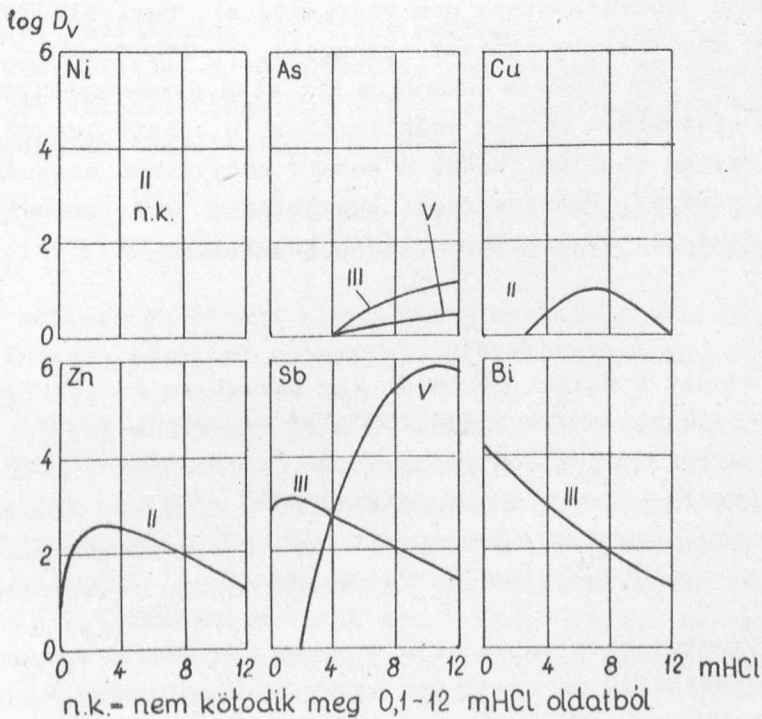
A részletes elválasztási rendszer kidolgozása előtt a szennyezések kvalitatív vizsgálatára gamma-spektrometriás előkísérletet végeztünk. Az energia-spektrum felvétele előtt a besugárzott mintából elválasztottuk a matrixból keletkező, nagy radioaktivitást képviselő



1. ábra

^{65}Ni -t, és ^{58}Co -t. Ezt a következőképpen hajtottuk végre: kb. 0,1 g aktivált mintát hig salétromsavban feloldottunk, majd kobalt hordozót és a meghatározandó elemek kisebb mennyiségét adtuk hozzá, mint ellenhordozót. A hordozó hozzáadása után a kobaltot és a nikkelt kémiailag elválasztottuk. A kobaltot kálium-kobaltnitrít formájában csaptuk le, a szűrlethez újabb hordozót adtunk, és az elválasztás teljessé tételére a lecsapást megismételtük. Végül dimetilglioximmal leválasztottuk a nikkel főtömegét. A csapadékot jól kimostuk, a mosófolyadékot egyesítettük a szűrlettel, bepároltuk, és felvettük a gamma-energia spektrumot / 1. ábra/. A kapott gamma-csucs energiája az arzénnek felel meg /1.görbe /, de a csucs deformáltsága alapján arra következtethetünk, hogy közeleső energiájú más radioaktív elem is van jelen. A gamma-spektrum felbontását komplement-szubtrakciós módszerrel végeztük el. Az arzén kivonása után a spektrumban kettős energia csucs maradt vissza /2.görbe/, az első energiája a réznek felel meg. A réz kivonása után csak az antimonnak megfelelő energiacsucs maradt vissza /3.görbe/. Mivel más csucs a magasabb energia tartományban sem volt, megállapíthattuk, hogy az aktivitás zömét a vizsgálandó elemek alkotják, zavarómennyiségű egyéb szennyezés jelenlétével nem kell számolnunk.

A részletes elválasztási eljárást az egyes meghatározandó elemek klorid komplexeiben mutatkozó nagy stabilitási különbségekre ala-



2. ábra

poztuk. A 2. ábra ezeknek a komplexeknek a térfogati megoszlási koef-
ficiensét mutatja a sósav koncentráció függvényében [6]. Jól látható,
hogy a vizsgált elemek klorid komplexének stabilitása az arzén, réz,
cink, antimon, bizmut sorrendben növekedik, míg a nikkel klorid komp-
lexet nem képez. Ennek segítségével a szennyezők elválasztása a mat-
rixtól és frakcionálásuk klorid formájú anioncserélő oszlopon elvé-
gezhető. A klorid komplexet nem képező nikkel az anioncserélő oszlo-
pon változatlanul keresztül halad, ugyanakkor valamennyi szennyező
megkötődik. Ez lehetővé teszi, hogy a nagytömegű radioaktív nikkelt
egyszerűen, egyetlen lépésben kvantitativ elválasszuk a szennyezők -
tól. A nikkel kimosása után az egyes elemek csökkenő koncentrációjú
sósavval moshatók ki az oszlopról. Az ioncserét követően az egyes
frakciók nagy térfogatban tartalmazzák a radioaktív anyagot, ezért az
aktivitás mérése előtt koncentrálni kell ezeket. A koncentrációt az
egyes elemek csapadékos leválasztásával végeztük el. A csapadékot i-
gyekeztünk specifikusan megválasztani, ez a mérés előtti továbbtisz-
títást eredményezte. A frakciók aktivitását gamma-spektrometrián
mértük, hogy az esetleges kisebb mennyiségű szennyezők zavarását ki-
szűrjük. További tisztítás csak a réz frakciónál volt szükséges, mint-
hogy a réz és kobalt klorid komplexének stabilitása nagyon közel esik,
így az ioncsere folyamán a nikkeltől /n,p/ reakcióval keletkező nagy-
aktivitású ^{58}Co is a réz frakcióban jelenik meg. A két elem gam-
ma-spektrometriás szétválasztása nem végezhető el, mert mindkettő po-
zitrón-sugárzó, így energia csucsuk egybeesik. Habár az ^{58}Co -nak
0,8 MeV-nél van még egy energia csucs, a két elem gamma-spektrometriás
szétválasztása esetünkben mégsem számítható ki a kobalt csucs ará-
nyainak megváltozása alapján, mivel a kobalt aktivitása nagyságrendi-
leg meghaladja a rézét. Ezért a rézet kémiaiilag - két reakciólépés-
ben - tisztítottuk meg az ioncsere után a kobalttól.

Kísérleti rész

Besugárzás: a nikkel mintáról hig savval és desztillált viz-
zel lemostuk a felületi szennyezéseket, majd lemértünk kb. 0,1 g-ot,
és csiszolt dugós kvarcampullába csomagoltuk. A célanyagot a Kísérleti
Atomreaktor egyik függőleges csatornájában 10^{13} n/cm² sec fluxussal 24
órán keresztül sugároztuk be. A mintával együtt a meghatározandó ele-
mek nitrátjainak ismert mennyiségét is besugároztuk, standardként.

Feldolgozás: besugárzás után a nikkel felületét higitott sa-
létromsavval megmarattuk az esetleges aktív felületi szennyezők eltá-
volítására. A nikkelt kevés koncentrált salétromsavban oldottuk, szá-
razra pároltuk, és a maradékot a meghatározandó elemek 5-5 mg-os meny-

nyiségét tartalmazó néhány ml 12 n sósavas oldattal vettük fel. Ezt az oldatot használtuk az ioncseréhez.

A standardokat salétromsavban oldottuk, mérőlombikban 100 ml-re higitottuk, és olyan mennyiséget pipettáztunk ki belőle, hogy aktivitása megközelítőleg a minta megfelelő szennyezőjének aktivitásával egyenlő legyen. Kipipettázott radioaktív oldathoz hordozót adtunk, s ugyanolyan kémiai formában választottuk le, mint ahogy a minta megfelelő frakciót.

Ioncseré: az ioncserét 50 mesh szemcseméretű, Dowex 1x8 anioncserélő gyantán hajtottuk végre. A gyantaágy 60 cm magas, és 0,7 cm átmérőjű volt, 0,5 ml/perc átcsepegési sebességet alkalmaztunk. Az ioncsere megkezdése előtt az oszlopot koncentrált sósavval mostuk át.

A feljebb leirtak szerint feloldott és előkészített nikkelt mintát 12 n sósavval mostuk át az oszlopon. A nikkelt teljes eltávolítását 30 ml oldat átcsepegtetése után értük el.

Első frakcióként az arzént oldottuk ki az oszlopról, az eluáláshoz 50 ml 6 n sósavat használtunk. A frakció koncentrálására az arzént nátrium-hipofoszfittal fém alakban redukáltuk ki.

A második frakció a réz volt, ezt 70 ml 2 n sósavval eluáltuk. Mivel ebben a frakcióban a nikkeltől aktiváláskor keletkező kobalt-58 is megjelenik, radiokémiai tisztítás szükséges a kobalt kiszűrésére. A rézet nátriumsulfittal I vegyértékűvé redukáltuk, és először réz-I-jodid csapadékot választottunk le, majd a csapadék szűrése és oldása után réz/I/rodanidot készítettünk végcsapadékként.

A cinket 50 ml desztillált vízzel oldottuk le a gyantaoszlopról, a frakciót cink-ammónium-foszfát alakban koncentráltuk.

Az antimon és bizmut elemzését a nikkeltben nem végeztük el, de a meghatározási módszert nyomjelzős kísérletekkel kidolgoztuk.

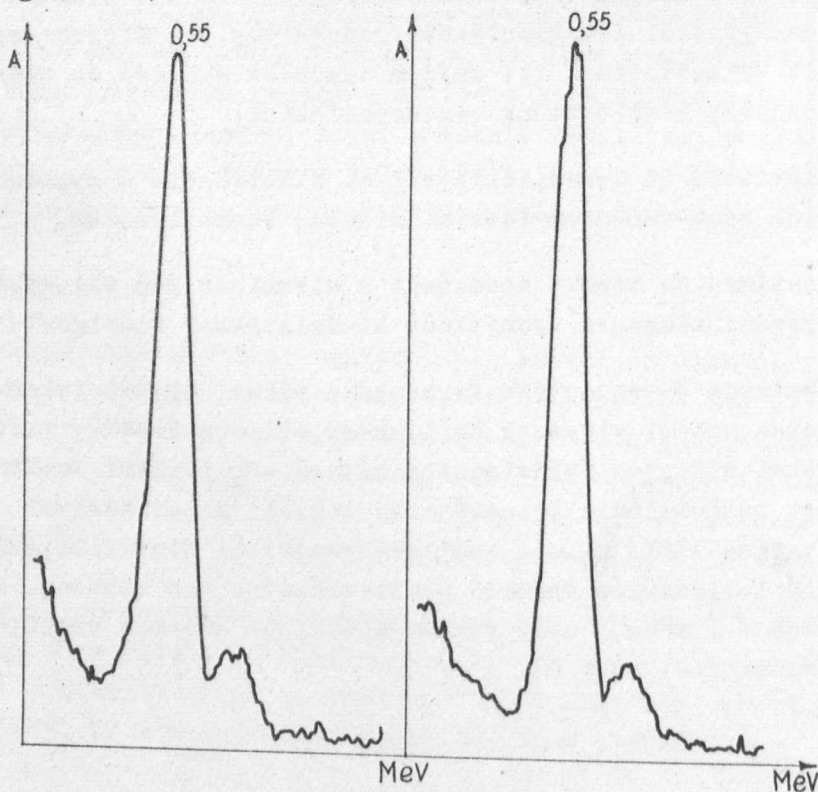
Az antimon V-vegyértékű formában a rézzel együtt jelenne meg az eluálás során, ezért vigyázni kell, hogy III-vegyértékű formában tartsuk a nikkelt előzetes feldolgozása közben. Ez például az ioncseréhez vitt oldat kálium-jodid jelenlétében végzett melegítésével biztosítható. Az antimon/III/ klorid komplexe rendkívül stabilis, ezért az oszlopról való leoldásához erősebb komplexképzőre van szükség. Az eluálást 0,3 M NaF - 1 M NaCl oldattal végeztük. Az antimon szulfid vagy fém alakban koncentrálnak.

A bizmutot kis meghatározási érzékenysége miatt általában nem érdemes aktivációs analízissel elemezni, esetünkben azonban egyszerűen elvégezhető a rendszeres eljárás folyamán, ha elég nagy mennyiségben van jelen. Az oszlopról a többi vizsgált elem után 2 n kénsavval eluálható, de mivel béta-sugárzó elem ezt követően jó radiokémiai tisztítást kell még alkalmazni. Erre ismertek kidolgozott eljárások.

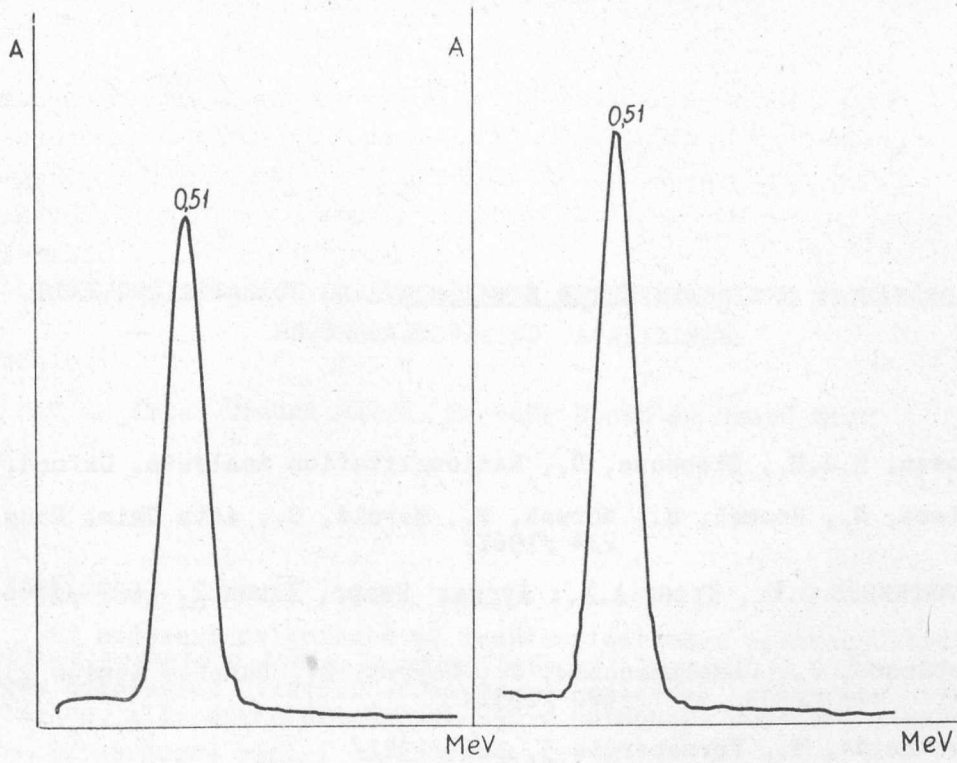
Az aktivitás mérése: a csapadékok gamma-aktivitását Nuclear Enterprises 1,75''x 2''-es NaJ/Tl kristállyal, Zeiss M12FS60 fotoelektronsokszorozóval, és KFKI Y-5-2-R típusu 128 csatornás amplitúdó analizátorral mértük. Az ábrákon /3, 4, 5/ az arzén, réz és cink frakciók és mellettük a megfelelő standardok spektrumai láthatók. A minták és standardok spektrumai teljesen azonosak, tehát a módszerrel jó radiokémiai tisztítást értünk el. Az aktivitás teljes lebomlásáig mért felezési időkből ugyanerre az eredményre jutottunk.

A módszerrel nagyságrendileg 0,1 ppm arzént, 10 ppm cinket és 10 ppm rezet határoztunk meg.

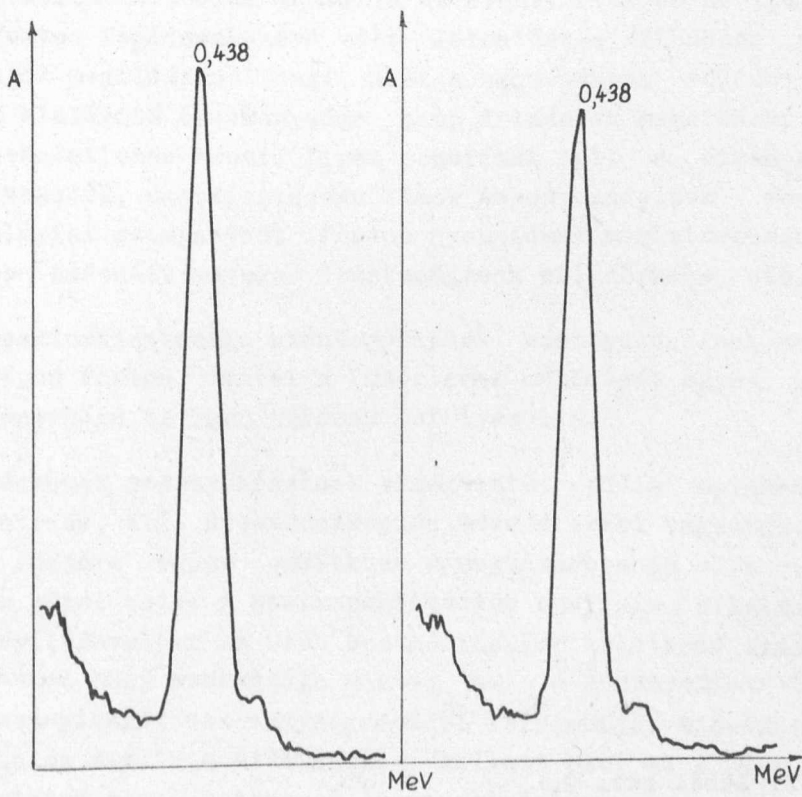
A kidolgozott módszer egyszerű és viszonylag kevés munkát igényel. Habár a szennyezők ioncserés frakcionálása hosszabb ideig tartó folyamat, a módszer kis munkaigényessége miatt párhuzamosan több minta dolgozható fel, így széria-elemzések már eléggé jó időkihasználással végezhetők.



3. ábra



4. ábra



5. ábra

I r o d a l o m

- [1] Bowen, H.J.M., Gibbons, D., Radioactivation Analysis. Oxford, 1963.
- [2] Niese, S., Roomel, H., Morzek, P., Herold, G., Acta Chim. Hung. 2,
234 /1961/
- [3] Звягинцев О.Е., Кулак А.У.: Журнал Неорг. Химии 2, 1687 /1961/
- [4] Debliesse, J., Chaalansonnet, J., Neyret, G., Comptes Rendus 232,
602 /1951/
- [5] Leonhardt, W., Kernenergie 5, 166 /1962/
- [6] Inczédi János, Ioncserélők alkalmazása a kémiai analízisben.
Budapest, 1960.

Érkezett: 1964. okt. 2.

KFKI Közl. 12.évf. 5.szám, 1964.

REAKTORTISZTASÁGU URÁNVEGYÜLETEK SZENNYEZÉSEINEK MEGHATÁROZÁSA
NEUTRONAKTIVÁCIÓS ANALIZISSSEL

Írta: Ördögh Mária, Hegedüs Dezső és Szabó Elek

Összefoglalás

Új módszert dolgoztunk ki reaktortisztaságu uránvegyületek szennyezéseinek meghatározására. Az urán főtömegét besugárzás előtt papirkromatográfiás módszerrel eltávolítottuk. A szennyezések besugárzás utáni szétválasztására, ill. meghatározására három különböző módszert alkalmaztunk:

- 1/ hordozós kémiai elválasztás,
- 2/ gyors γ -spektrometria,
- 3/ papirkromatográfia.

A neutronaktivációs analízis az utóbbi években az ipar és a kutatás igen fontos segédeszközévé vált. Jelentősége különösen olyan analitikai feladatok megoldásánál nagy, ahol a hagyományos módszerek lassúsága, vagy nem kielégítő érzékenysége ezen feladatok megoldását nehézkessé vagy éppen lehetetlenné teszi. Ilyen problémák pl. a h iradástechnikában használt félvezetők, nagy tisztaságu fémek szennyezéseinek meghatározása, orvosi, biológiai szempontból fontos nyomelemek meghatározása, reaktor technológiában használt anyagok tisztaságának ellenőrzése, stb.

A reaktortisztaságu uránvegyületek szennyezéseinek meghatározása is hasonlóképpen fontos, mivel a fűtőelemek működését egyes szennyezések minimális mennyisége is igen károsan befolyásolja.

Fűtőelemek szennyezéseinek vizsgálatát eddig majdnem kizárólag spektrofotometriás, ill. spektroszkópiás módszerekkel végezték, amelyeknek érzékenységi határa egyes esetekben a meghatározandó elem megengedett mennyiségéhez közel esik. A neutronaktivációs analízis alkalmazása nem terjedt el, nyilvánvalóan az urán besugárzásakor keletkező transzuránok és hasadási termékek nagy mennyisége miatt, ami a szennyezésekből keletkező aktivitások mennyiségét sok nagyságrenddel felülmulja. Másrészt viszont a neutronaktivációs analízis alkalmazása mellett szól az a tény, hogy az urán majdnem minden elemmel könnyen és mennyiségileg elválasztható, az e-

setleg visszamaradó minimális uránmennyiségből a besugárzáskor már nem keletkezik erősen zavaró aktivitás.

Az urán besugárzás előtti eltávolítása

Az urán főtömegének elválasztására papirkromatográfiás módszert alkalmaztunk: 5 tf% salétromsavat tartalmazó dietiléter oldószerrel leszálló - átfolyásos technikát alkalmazva az urán eltávozik, míg a legtöbb szennyező elem a kiindulási helyen marad. Ezt a módszert főleg két nukleáris szempontból fontos elemnek, az uránnak és a tóriumnak kvantitatív elválasztására alkalmazzák. Az eljárás mikro és makro mennyiségekre szűrőpapircsik, ill. cellulóz oszlop segítségével egyaránt alkalmas [1-6]. Mivel laboratóriumunkban is dolgoztunk ki eljárást kis uránmennyiségek meghatározására cellulóz oszlopos elválasztás segítségével [4], kézenfekvő volt ennek a módszernek módosítása az urán besugárzás előtti eltávolítására. A kromatográfiás papírra mintegy 100 mg uránt csik alakban vittünk fel, majd az éter-salétromsavas oldószer a papíron átfolyva, magával vitte az urán főtömegét. A kromatografálás befejezése után a szűrőpapíron káliumvas /II/ cianiddal uránt kimutatni nem tudtunk. Marad azonban, feltehetően a papír ioncserélő sajátságai miatt annyi urán, amelyből a besugárzás során mégis keletkezik elég jelentős neptunium-239 és némi hasadási termék aktivitás. Ezek zavaró hatásának kiküszöbölésére a mintát a későbbiekben kémiai elválasztásnak vetjük alá.

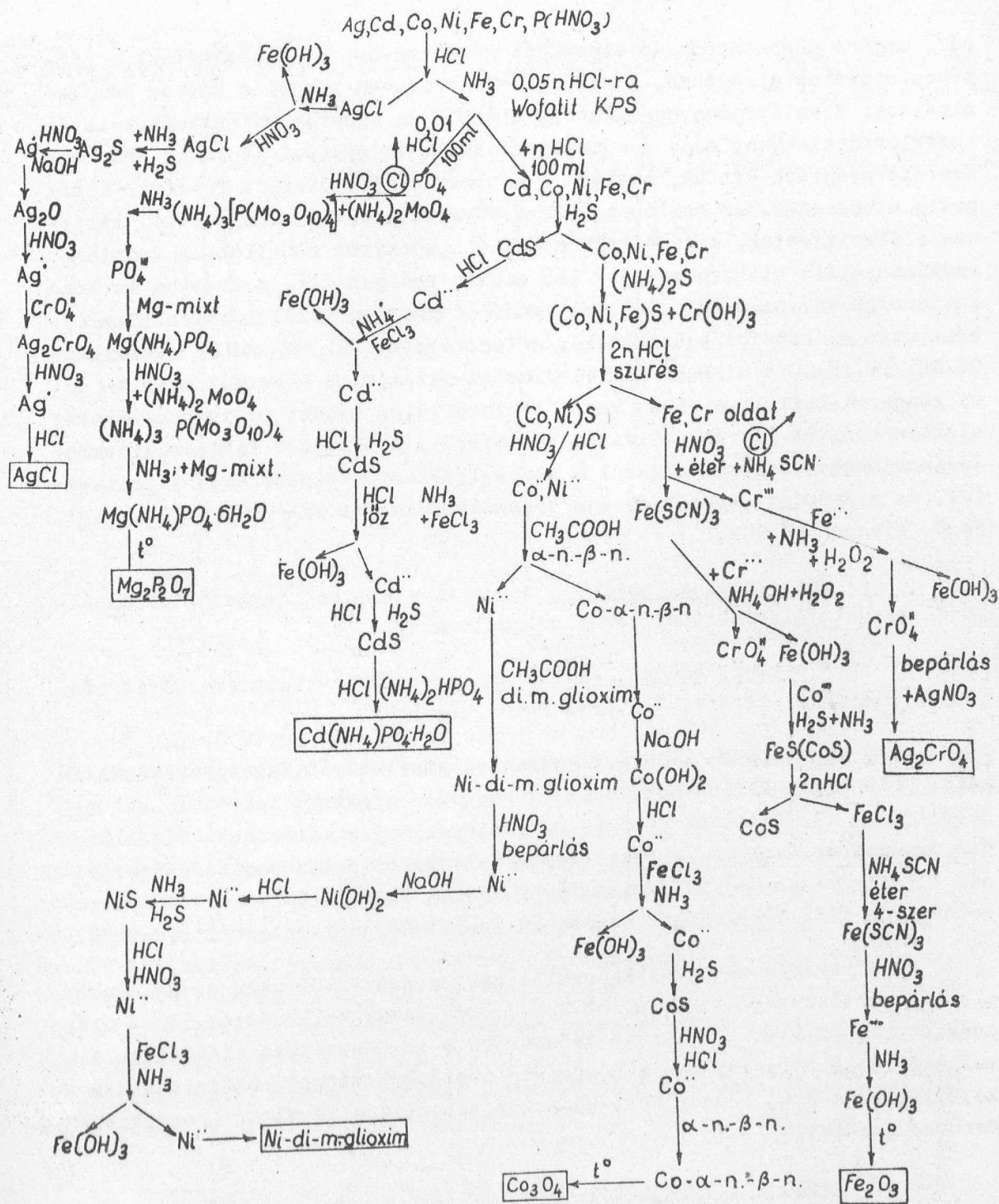
Uránvegyületek szennyezéseinek meghatározására kidolgozott módszerek

A következő szennyező elemek meghatározását tüztük ki célul: réz, kadmium, molibdén, ezüst, foszfor, nikkel, kobalt, króm, /vas/, mangán, szilícium. A besugárzásokat atomreaktorban 10^{13} n/cm² sec fluxus segítségével 5-24 órán keresztül végeztük. A mintával együtt azonos körülmények között kezelt vakpróbát és a meghatározandó elemek ismert mennyiségű standardjait is besugároztuk. A szennyezések meghatározására 1./ kémiai elválasztásos, 2./ gamma spektrometriás és 3./ papirkromatográfiás eljárásokat dolgoztunk ki.

1/ Hordozós kémiai elválasztásos módszer

Az említett elemeket nukleáris és kémiai sajátságaik szempontjából három csoportba osztottuk:

a/ Ezüst, kadmium, kobalt, nikkel, vas, króm, foszfor. Ezekre az elemekre a következő elválasztási sémát dolgoztuk ki: /1. ábra/. A besugárzott mintát cc. salétromsavval oldottuk ki a besugárzó edényké-



1. ábra. Ezüst, kadmium, kobalt, nikel, vas, króm, foszfor elemesoporra kidolgozott hordozós kémiai elválasztásos módszer

ből, majd a meghatározandó elemekből 20-20 mg-nyi hordozót adtunk a mintához nitrátok alakjában. A mintát salétromsavas bepárlás közben homogenizáltuk. A salétromsavas oldatból először az ezüstöt választottuk le ezüstklorid alakban, majd a sósavassá alakított oldatot Wofatit KPS ioncserélő gyantára vittük, amelyen a kationok megkötődtek, a foszfát ionok pedig áthaladtak. Az oszlopot 0,01 n sósavval mosva, a foszfátot teljesen eltávolítottuk, majd a kationokat 4 n sósavval eluáltuk. A kadmiumot kadmiumszulfid alakban csaptuk le, ezután pedig a III. osztályba tartozó kationokat választottuk szét. Elegendő számú tisztítási művelet alkalmazása után az ezüstöt ezüstklorid, a foszfátot $Mg/NH_4/PO_4 \cdot 6H_2O$, a kadmiumot $Cd/NH_4/PO_4 \cdot H_2O$, a nikkelt nikkeldimetil-glioxim, a kobaltot kobalt- α -nitrozo- β -naftol, a vasat vas/III/hidroxid, a krómot pedig ezüstkromát alakban csaptuk le, és aktivitásukat mértük. A hordozók kémiai kitermelésének meghatározása céljából a nem sulyállandó csapadékokat kiizzítottuk, és a foszfor, kobalt és vas csapadékok súlyát $Mg_2P_2O_7$, Co_3O_4 , ill. Fe_2O_3 alakban mértük.

b/ Réz, kadmium, molibdén csoport elemeinek meghatározása céljából hasonló elválasztási sémát dolgoztunk ki.

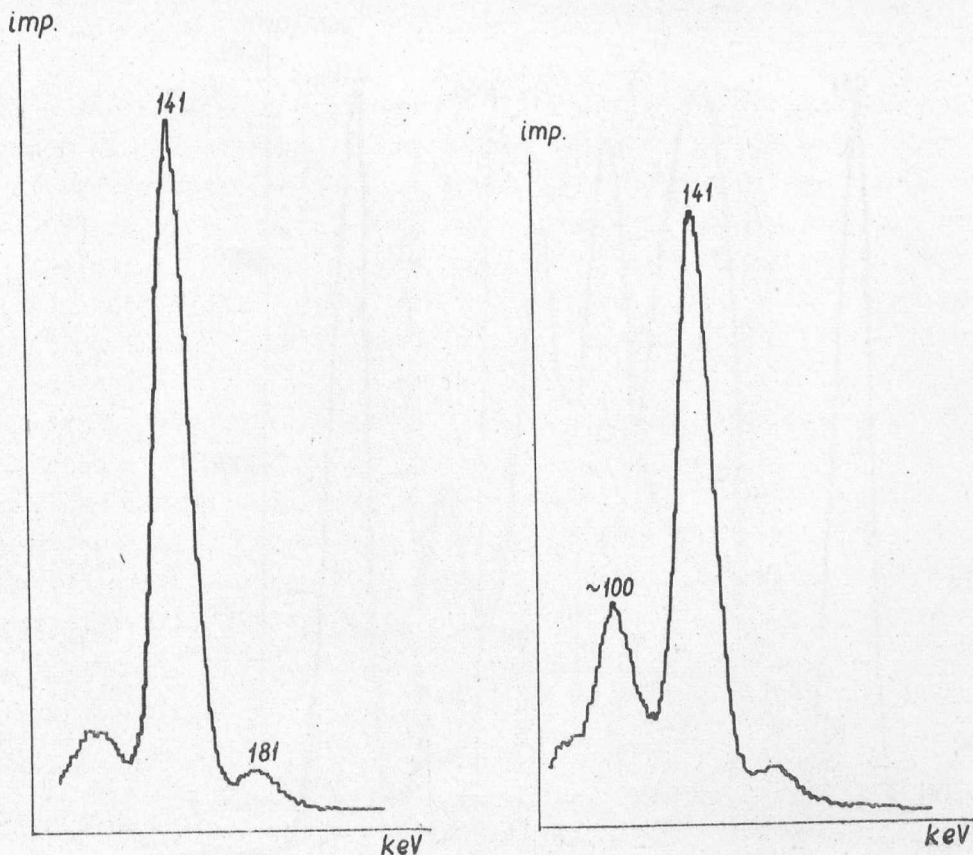
c/ A nikkelt, mangán, szilícium csoportot viszonylag rövid felezési idejük miatt /kb. 2,5 óra/ külön kezeltük.

A számlálásra kerülő végtermékek tisztaságát felezési idő, maximális β -energia mérésekkel, majd γ -energia spektrum felvételekkel ellenőriztük. A felezési idő és maximális energia méréseket végablakos G.M. számlálócsővel, a γ -spektrumok felvételét pedig Nuclear Enterprises 1,75'x2'-es NaJ/Tl/ kristállyal, Zeiss M12FS60 fotoelektronsokszorozóval és KFKI Y-5-2-R 128 csatornás amplitudó analizátorral végeztük.

A kísérletek során kiderült, hogy a kadmiumot akár az a/, akár a b/ csoportban meghatározhatjuk a 6,7 órás kadmium-107 és az 53 órás kadmium-115 alapján. A nikkelt célszerűbb a c/ csoportban vizsgálni, mivel a 85 éves felezési idejű nikkelt-63 izotópból mérhető aktivitás nem keletkezik, a 2,56 órás nikkelt-65 pedig elbomlik, mire az a/ csoportban mérésre kerülne.

2/ Gamma-spektrometriás meghatározás

A molibdén, réz, kadmium, kobalt, nikkelt, mangán, króm meghatározására gamma-spektrometriás módszert dolgoztunk ki. A módszer lényege, hogy a besugárzott anyagot csak egy-két alkalmasan megválasztott tisztítási műveletnek vetjük alá, s az egyes elemeket izolálva, gamma-spektrometriás méréseket végzünk. A tisztítás célja elsősorban a neptunium-



2. ábra

a./

Molibdén-99 standard spektruma

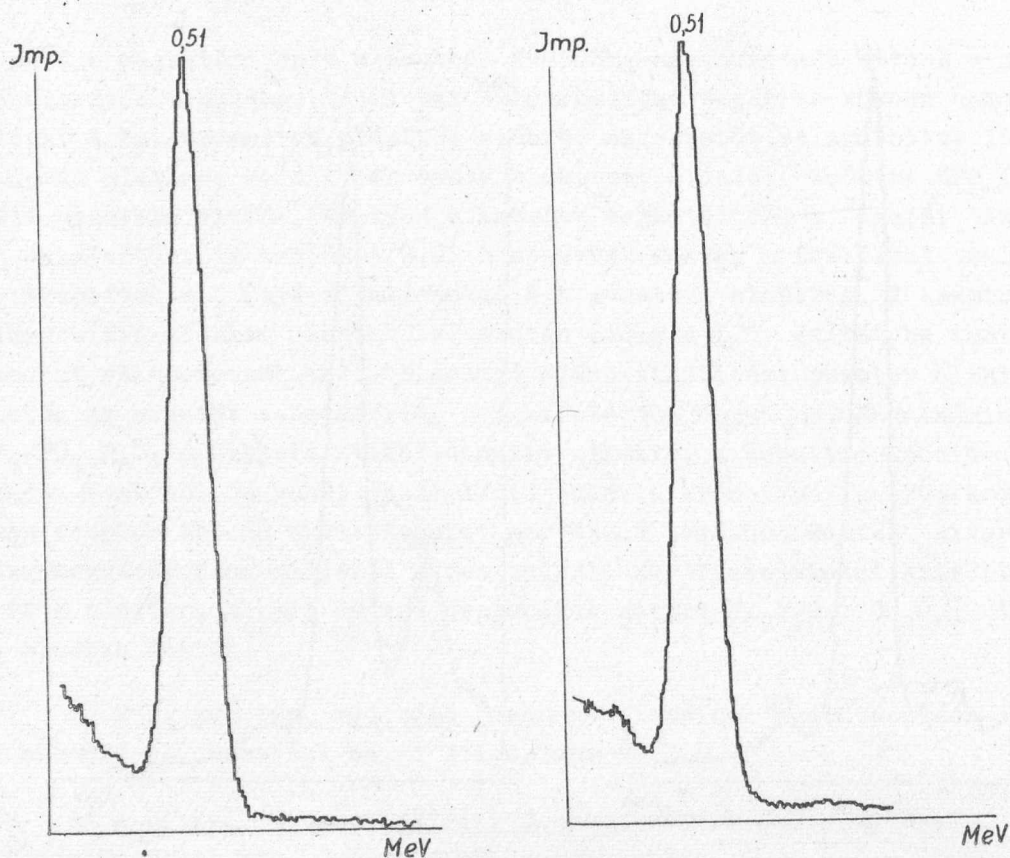
b./

Urán mintából kapott molibdén-preparátum

239-től való elválasztás volt, mivel a legnagyobb intenzitású szennyező aktivitást ez képviseli. Itt is elsősorban olyan elemeknél törekedtünk radiokémiai tisztításra, ahol a neptunium-energiái zavarnak. Ilyen pl. a molibdén-99, amelynek 141 keV-es γ -csucsát nagymennyiségű neptunium-239 106 keV-es fotocsúcsa zavarná. Kloroformos α -benzoin-oximos extrakcióval azonban a neptunium-239-től igen jó elválasztás érhető el /2a., 2.b. ábra/. A réz réz/I/rodanidos lecsapása minden esetben tiszta végterméket eredményezett /3.a., 3.b. ábra/. Legnehezebb volt a mangán tisztítása, amely esetben azonban a neptunium-239 γ -energiái távol esnek a mangán 0,84 MeV-es fotocsucsától, és így nem zavarnak.

3/ Papirkromatográfiás vizsgálatok

A papirkromatográfiás elválasztások sokoldalúságát radioaktív anyagok elválasztására is kiterjedten alkalmazzák. Ez a módszer mennyiségi vizsgálatokra is alkalmas, ha a kromatogramot a várható R_f -értékeknek megfelelően részekre vágjuk, és gamma-spektrometrián mérjük. Ezzel a módszerrel eddig az irodalom szerint csak egy szerző foglalko-

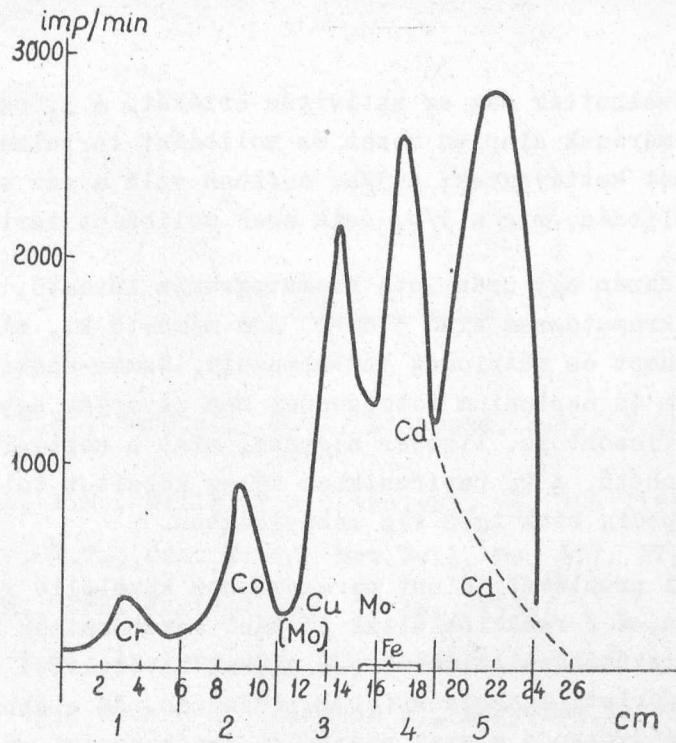


3. ábra

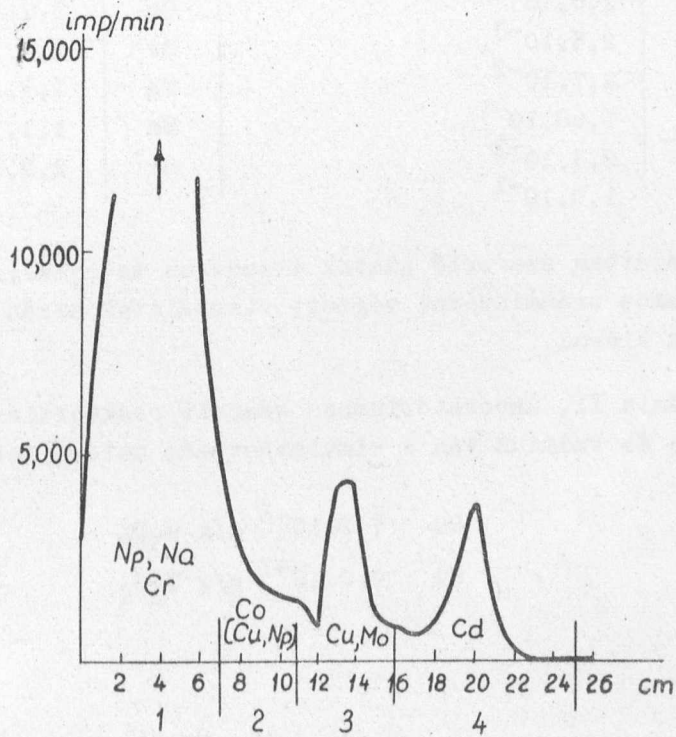
a./
Réz-64 spektruma

b./
Uránmintából kapott rézpreparátum spektruma

zik [7], bár ilymódon egymáshoz közelálló vagy egybeeső R_p -értékű elemek is mennyiségileg kiértékelhetők. Uránvegyületek szennyezéseinek kromatográfiás elválasztására a legalkalmasabbnak az etilalkohol-sósav-viz/75:20:5/ oldószerkelet bizonyult [8]. Mivel erős savakat tartalmazó oldószerekben a nyomelemek ugyanugy viselkednek, mint makromennyiségeik [9], így hordozók hozzáadása sem szükséges, a besugárzott anyag sósavas oldatát közvetlenül kromatografáltuk. Egy másik papírcsikra a mintával együtt besugárzott standardokat vittünk, és ugyancsak kromatografáltuk / 4. ábra/. A króm, kobalt, réz, molibdén, vas és kadmium standardok kromatogramján láthatjuk, hogy az elválasztás igen jó. A méréseket végablakos G.M. számlálósővel, "Gamma" univerzális ólomtoronyban, 1 cm-enként, 0,5 cm-es résszélesség alkalmazásával végeztük. Ezután a kromatogramot a 4. ábrán megjelölt helyeken öt részre vágtuk, és a továbbiakban gamma-spektrometrián vizsgáltuk. Az 1. szegmens csak krómot, a 2. csak kobaltot, a 4. és 5. csak kadmiumot tartalmazott, az 5. papírszeletben a kadmium mennyisége sokkal kisebb volt, mint az előzőben, a G.M. csöves aktivitás mérésnél az élvonalban valamilyen γ -sugárzással nem rendelkező szennyezés vagy



4. ábra. Króm, kobalt, réz, molibdén, kadmium, vas, standard-elegy kromatogramja



5. ábra. Uránminta kromatogramja

szennyezések növelhették meg az aktivitás értékét. A 3. szegmens a gamma-spektrometriás mérések alapján rezet és molibdént tartalmazott, ezért ezt a részletet ismét kettévágtuk; a 3/a. csikban volt a réz egész mennyisége, és egy kevés molibdén, míg a 3/b. csik csak molibdént tartalmazott.

Az 5. ábrán egy uránminta kromatogramja látható. G.M. csöves számlálással a kromatogram első 5 cm-e nem mérhető ki, mivel a minta igen sok neptuniumot és nátriumot tartalmazott. Gamma-spektrometriás méréseknél a nátrium és neptunium fotocsucsai nem zavarják egymást, a króm felezési ideje viszont kb. tízszer nagyobb, mint a neptuniumé, így kb. 10-12 nap múlva mérhető. A 2. papircsikban főleg kobaltot találtunk, rezet és neptuniumot pedig csak igen kis mennyiségben.

További problémát jelent az egymáshoz közelálló rendszámú elemek /n,p/ illetve /n, α / reakciók által történő zavarásainak kiértékelése. A zavarás mértéke számításaink szerint a nikkelt kivételével elhanyagolható. Számításaink kísérleti igazolása folyamatban van. Az alábbi táblázat tartalmazza a meghatározandó elemek számított érzékenységi adatait:

Elérhető érzékenység μg -ban

Cu	$2,8 \cdot 10^{-4}$	Co	$5,7 \cdot 10^{-2}$
Cd	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Cr	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Mo	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Fe	$7,3 \cdot 10^0$
Ag	$1,68 \cdot 10^{-1}$	Mn	$1,1 \cdot 10^{-4}$
P	$2,3 \cdot 10^{-2}$	Si	$2,2 \cdot 10^{-1}$
Ni	$1,0 \cdot 10^{-1}$		

A táblázatban szereplő adatok tízszeres mennyiségeivel elszennyezett 0,1 grammos uránmintával végzett vizsgálatok során ± 20 %-os pontosságot tudtunk elérni.

A Magkémia II. Laboratóriumban készült reaktortisztaságú urán-oxidban csak réz és kadmium van a kimutathatóság határa felett:

Cu $7,2 \cdot 10^{-6}$ g/g U_3O_8

Cd $9,0 \cdot 10^{-7}$ g/g U_3O_8

I r o d a l o m

- [1] Arden, T.V., Burstall, F.H., Linstead, R.P., J.Chem.Soc. /1949/
5311
- [2] Burstall, F.H., Wells, R.A., Analyst, 76, 396 /1951/
- [3] Rabbitts, F.T., Can. Mining Met.Bull. No. 477. 27. /1952/
- [4] Ördögh M., KFKI Közlemények, 7, 76. /1959/
- [5] Kember, N.F., Analyst, 77, 78. /1952/
- [6] Almássy Gy., Ördögh M., Hadobás B., Magy.Kém.Folyóirat, 64, 240.
/1958/
- [7] Coulomb, R., Compt. Rend. 254, 4328. /1962/
- [8] Schneer-Erdey, A., Talanta, 10, 591. /1963/
- [9] Lederer, E., Lederer, M., Chromatography 478. o. Elsevier 1957

Érkezett: 1964. szept. 28.

KFKI Közl. 12. évf. 5. szám, 1964

KŐZETEK NYOMELEMEINEK MEGHATÁROZÁSA NEUTRONAKTIVÁCIÓS MÓDSZERREL

Irta: Szabó Elek, Elek Antal, Ördögh Mária és Upor Endre

Összefoglalás

Módszert dolgoztunk ki homokkő nyomnyi mennyiségű tantál, ezüst és hafnium tartalmának meghatározására. Feltárás után a tantált DIPK-os extrakcióval, az ezüstöt AgCl formájában és a hafniumot cirkónium/hafnium/-tetramandelát formájában választottuk el. Tisztítás után az aktivitást γ -spektrometriásan mértük.

1/ Bevezetés

Kőzetek és meteoritek főkomponenseinek és számos nyomelemének meghatározására a neutronaktivációs-analízis igen jól bevált, és kiterjedten használt módszer. Munkánkban a hazai geokémiai kutatások céljára homokkő nyomnyi mennyiségű tantál, ezüst és hafnium tartalmának meghatározására dolgoztunk ki módszert.

1.1. Nukleáris adatok.

A meghatározandó elemek n, γ / reakció révén keletkező radioaktív izotópjainak nukleáris adatait az 1. táblázat tartalmazza.

A fenti adatokból nyilvánvaló, hogy a rövid felezési idejű izotópokkal nagy érzékenységet lehetne elérni. De egy eléggé sok elemet tartalmazó kőzetminta e három nyomelemre való analizisekor ezt a lehetőséget nehéz kihasználni. Ennek ellenére még így is megfelelő érzékenységet tudunk biztosítani a hosszú felezési idejű izotópokkal is. Kétnapos besugárzási időt és 10 bomlás/s aktivitást véve alapul, tantálból ^{182}Ta alapján $14 \cdot 10^{-9}$ g, ezüstből $^{110\text{m}}\text{Ag}$ alapján $2,1 \cdot 10^{-8}$ g és hafniumból ^{181}Hf alapján $2,8 \cdot 10^{-9}$ g a meghatározható minimális mennyiség. Ha figyelembe vesszük ezen elemek átlagos előfordulását a földkéregben, azaz a Clark értékeit /1. táblázat/, látható, hogy ezek az értékek néhány nagyságrenddel nagyobbak az érzékenységi határnál. Tehát bizonyosak lehetünk abban, hogy a fenti érzékenység esetünkben mindhárom elemre megfelelő lesz.

1. táblázat [1]

Célelem	Keletkezett izotóp						Clark [2] g/g
	Tömegszám	$t_{1/2}$	Akt-s 2 napos besug. után c/g2d ^{X/}	Telítési akt-s ^{X/} c/g	Sugárzás típus és γ -energia MeV	Érzékenység g	
Ta	182m	16s	A _S	$2,7 \cdot 10^{-2}$			$2 \cdot 10^{-6}$
	182	115d	$2 \cdot 10^{-1}$	17,1	$\beta^-; \gamma 0,067; 0,100; 0,152 \dots$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	
Ag	108	2,3s	A _S	34,2			$1 \cdot 10^{-7}$
	110	24s	A _S	80,8			
	110m	253d	$1,3 \cdot 10^{-2}$	2,35	IT 0,12; $\beta^-; \gamma 0,656; 0,883 \dots$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	
Hf	175	70d	$4,4 \cdot 10^{-2}$	2,23	EC; $\gamma 0,343 \dots$		$3,2 \cdot 10^{-6}$
	178m	4,8s	A _S	64,4			
	179m	19s	A _S	18,5			
	180m	5,5h	A _S	8,16			
	181	45d	$9,9 \cdot 10^{-2}$	3,2	$\beta^-; \gamma 0,482; 0,133 \dots$	$2,8 \cdot 10^{-9}$	

X/

Aktiválás reaktor-neutronokkal, fluxus 10^{13} n/cm².sec

2. táblázat [1]

Célelem	Keletkezett izotóp						Clark [2] g/g
	Tömegszám	$t_{1/2}$	Akt-s 2 napos besug. után X/ c/g2d	Telítési akt-s _X / c/g	Sugárzás típus és γ -energia MeV	Érzékenység g	
Nb	94m	6,6m	A _S	1,75			1.10 ⁻⁵
/IT/	94	1,8.10 ⁴ a	2,7.10 ⁻⁷ ₊₊	1,75	$\beta^-; \gamma$ 0,70; 0,87 ...		
Zr	93	9.10 ⁵ a	3,2.10 ⁻¹⁰	7,7.10 ⁻²			2.10 ⁻⁴
/ β^- /	93 ^m Nb	12a		3,1.10 ⁻³			
	95	65d	6,6.10 ⁻⁴	3,1.10 ⁻²	$\beta^-; \gamma$ 0,72; 0,75	4,1.10 ⁻⁷	
/ β^- /	95 ^m Nb	90h		6,3.10 ⁻⁴			
/ β^- /	95 _{Nb}	35d	5.10 ⁻⁵ ₊₊	3,1.10 ⁻²	$\beta^-; \gamma$ 0,77 ...		
	97	17h	4,3.10 ⁻³	5.10 ⁻³			
/ β^- /	97 ^m Nb	1m		5.10 ⁻³			
/ β^- /	97 _{Nb}	74m		5.10 ⁻³			

X/

Aktiválás reaktor-neutronokkal, fluxus 10¹³ n/cm².sec

++ Általunk számított értékek.

Ilyen megfontolások alapján a meghatározást ^{182}Ta , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ és ^{181}Hf izotópokkal végezzük.

A $^{182}\text{W}/\text{n,p}/^{182}\text{Ta}$; $^{185}\text{Re}/\text{n}, \alpha /^{182}\text{Ta}$; $^{110}\text{Cd}/\text{n,p}/^{110\text{m}}\text{Ag}$;
 $^{113}\text{In}/\text{n}, \alpha /^{110\text{m}}\text{Ag}$ és $^{181}\text{Ta}/\text{n,p}/^{181}\text{Hf}$; $^{184}\text{W}/\text{n}, \alpha /^{181}\text{Hf}$ reakciókból ke-
letkező mérendő izotópok mennyiségét elhanyagolhatjuk [1, 3, 4].

Kémiai viselkedésükre való tekintettel nem szabad figyelmen kívül hagynunk a niobium és cirkónium nukleáris adatait sem. Ezek a 2. táblázatban találhatók.

A $^{94\text{m}}\text{Nb}$ izotóp rövid felezési ideje miatt, a ^{94}Nb kis akti-
vitása miatt a tantál meghatározásánál nem fog zavarni. A cirkónium
besugárzásakor keletkező ^{93}Zr -t /a. $^{93\text{m}}\text{Nb}$ -mal együtt/ kis aktivitása, a
 ^{97}Zr -t /a $^{97\text{m}}\text{Nb}$, ^{97}Nb -mal együtt/ pedig rövid felezési ideje miatt fi-
gyelmen kívül hagyhatjuk. A ^{95}Zr izotóp már nem hanyagolható el, annál
is inkább, mert a cirkónium előfordulása átlagosan két nagyságrenddel
nagyobb, mint a hafniumé. Ezt és a kétnapos besugárzás utáni aktivitást
véve alapul, a ^{181}Hf aktivitása mindössze egy nagyságrenddel várható
nagyobb, mint a ^{95}Zr izotóphoz viszonyítva. Előreláthatólag ilyen mér-
tékü aktivitásbeli különbség még nem idéz elő zavaró hatást a hafnium
 γ -spektrometriás mennyiségi kiértékelésénél, mivel a két izotóp γ -
energiái különbözőek. A cirkónium és tantál Clark értékéből, valamint a
kétnapos besugárzás utáni felaktiválódásból ítélve, a ^{95}Nb aktivitása
két nagyságrenddel adódik kisebbnek, mint a ^{182}Ta izotópé. Ebben az e-
setben még kisebb zavaró hatás várható, azonkívül a γ -energiák itt
is különbözőek.

A meghatározandó elemek γ -spektrumához közeli energiával
rendelkező, de más kémiai tulajdonságu elemeket nem vettünk figyelem-
be, mivel az elválasztást specifikus reakciókból szándékozzuk felépíte-
ni.

1.2. A kémiai elválasztás tervezete.

A kémiai feldolgozás megválasztásakor a következő szemponto-
kat vettük figyelembe:

- a/ ne legyen tulságosan munkaigényes,
- b/ specifikus reakciókkal biztosítsuk a meghatározandó
izotópok elválasztását és radiokémiai tisztaságát,
- c/ a felhasznált vegyszerek ne legyenek túl drágák.

A tantál elválasztásához a di-izopropil-ketonos /DIPK/ ext-

reakciót választottuk, amely már többször nyert alkalmazást a tantál neutronaktivációs meghatározásakor [4, 5]. 0,4 mól HF - 6 mól H₂SO₄ közegből a tantál DIPK-nal extrahálva elválasztható majdnem minden elemtől. Kivételt képeznek az elemi halogének, Se/VI/ és Te/VI/ [6]. Figyelembevéve a vizes fázis összetételét, célszerűnek látszik HF-H₂SO₄-as feltárást alkalmazni, és ezáltal az említett elemek jelenlétével már nem kell számolnunk. Bizonyos mennyiségű nióbbium is kísérheti a tantált. 0,4 mól HF - 4,5 mól H₂SO₄ közegből DIPK-nal extrahálva, a tantálnak 95 %-a, a nióbbiumnak 11 %-a kerül át a szerves fázisba [6]. De amint a nukleáris adatok tárgyalásánál azt már megállapítottuk, hogy a ¹⁸²Ta aktivitása két nagyságrenddel várható nagyobbak a ⁹⁵Nb-höz viszonyítva, úgy az extrakció után ez az arány csak javulhat.

Az ezüst elválasztását AgCl formájában kívántuk végezni. A csapadék specifikus és könnyen tisztítható.

A hafnium elválasztásakor a drága hafnium helyett cirkónium hordozót választottunk. Ezt nyugodtan tehetjük, mivel a ⁹⁵Zr várható aktivitása nem fog zavarólag hatni. Így az elválasztáskor olyan reakciót alkalmazunk, amely mindkét elemre egyaránt specifikus és kvantitatív: A cirkónium és hafnium analitikájában tetramandelát csapadék segítségével 5 n sósavas közegből 0,1 mg-nyi mennyiségek is meghatározhatók [7, 8]. A mandulasav reagens specifikus, a tetramandelát ammónium-hidroxidban oldható, majd sósavval újra visszasavanyítva 5 n koncentrációra, a csapadék mandulasav hozzáadásával ismét leválasztható [9]. Ezáltal jó tisztítás érhető el.

2/ Kísérleti rész

2.1. Besugárzás és standardok készítése.

A besugárzásokat a KFKI kísérleti atomreaktorában végeztük. 0,3-0,6 g őrlött homokkővet és a standardokat tartalmazó csiszolatos dugóval ellátott kvarc tokokat 10¹³ n/cm²sec fluxussal 46 óráig sugároztuk be. A kémiai feldolgozást a minta nagy aktivitása miatt kéthetes hűtés után kezdtük meg.

Standarként ismert töménységű Na₂TaF₇, AgNO₃ és Hf/NO₃/₄ oldatot használtunk. Mindegyik oldatból külön-külön kvarc tokba ismert mennyiséget mértünk be, és beszárítottuk. Besugárzás után a tantált 0,4 mól HF - 6 mól H₂SO₄ oldattal, az ezüstöt és hafniumot cc. HNO₃ oldattal kvantitatíve kioldottuk és hordozók jelenlétében meghatározott térfogatra higitottuk.

2.2. Kémiai elválasztás.

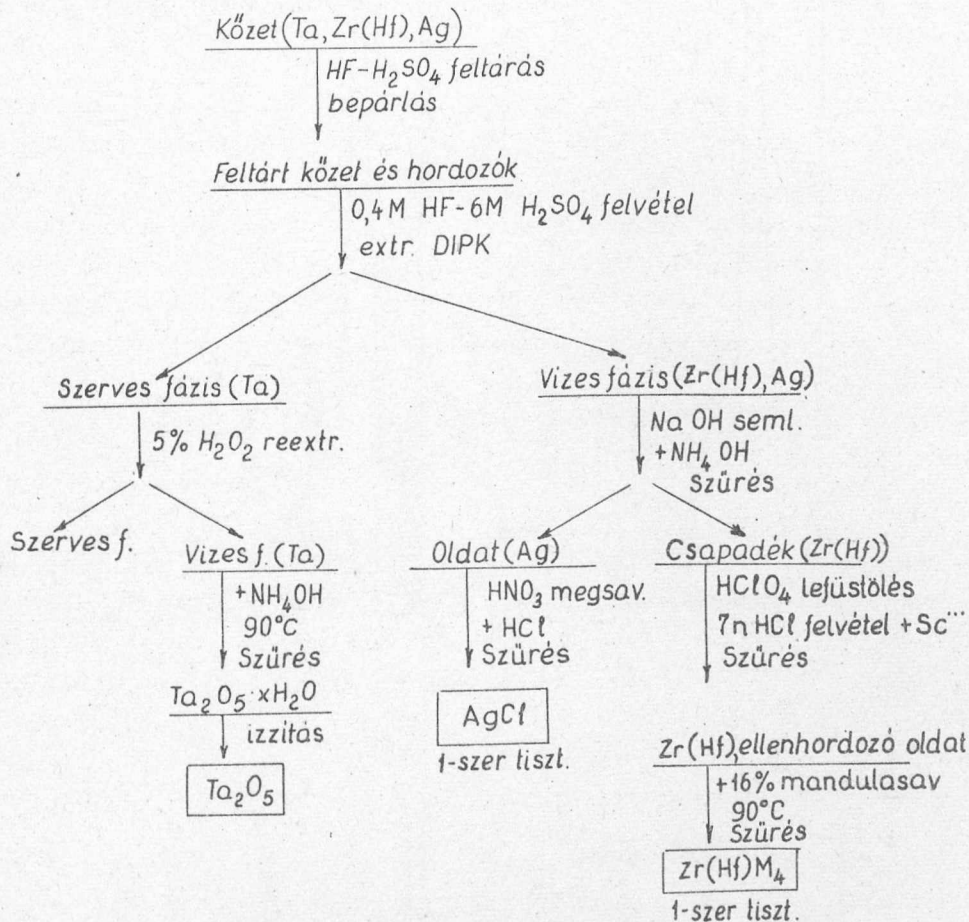
A besugárzott kőzetmintát 20-20 mg tantál, ezüst és cirkónium hordozót tartalmazó platina tégelybe vittük át, és HF-H₂SO₄ feltárásnak vetettük alá. A feltárást befejeztével a kénsav nagy részét is lefüstöltük.

A feltárt mintát 10 ml 0,4 mól HF-6 mól H₂SO₄ oldatban vettük fel, és ebből a közegből előzőleg 0,4 mól HF-6 mól H₂SO₄ oldattal kezelt 10 ml DIPK-nal extraháljuk a tantált, majd a szerves fázisból 10 ml 5%-os H₂O₂ oldattal reextraháljuk [5]. A hidrogén-peroxidos reextraktumot vízfürdőn melegítjük, míg a hidrogén-peroxid el nem bomlik, és ki nem válik a tantál-hidroxid csapadék. E melegítés közben a tantál-hidroxid kolloid képződésének megakadályozása miatt ammónium-hidroxiddal lugos közeget biztosítunk /izoelektromos pont pH = 9,5 /. A keletkezett csapadékot szűrjük, hig ammónium-hidroxiddal mossuk, és Ta₂O₅-dá izzítjuk. Kémiai kitermelés 90-95 %.

Az extrakció utáni vizes fázist 20 ml vízzel higitjuk, 15 ml NaOH /4 mólos/ oldattal és ammónium-hidroxiddal semlegesítjük. Szűrés és a csapadék hig ammónium-hidroxidos mosása után a szűrletet salétromsavval megsavanyítjuk, és 1 ml 1 n sósavval az ezüstöt AgCl alakjában leválasztjuk. A keletkezett csapadékot szűrés és hig salétromsavas mosás után hig ammónium-hidroxiddal a szűrőpapíron átoldjuk, majd a szűrletet salétromsavval semlegesítve ismét kicsapjuk. Szűrés és mosás után a kitermelést AgCl alakjában mérjük, amely 85-90 %-nak adódott.

A semlegesítéskor visszamaradó csapadékból tetramandelát formájában választjuk el a hafniumot cirkónium hordozó jelenlétében. Az aktiv kőzettel végzett előzetes kísérletek azt mutatták, hogy a Zr/Hf/M₄ csapadék erősen szennyezett ⁴⁶Sc és ²³³Pa izotópokkal. Megismételve a lecsapást szkandium ellenhordozó jelenlétében a csapadék sem szkandium, sem protaktinium szennyezést nem tartalmazott. Emiatt az elválasztást a következőképpen végeztük: A fent említett hidroxid csapadékot kevés cc HClO₄ oldatban oldjuk, a fluorid nyomok eltávolítása miatt kétszer lefüstöljük. A maradékot 10 ml 7 n sósavban felvesszük, az oldathoz adunk 10 mg szkandium ellenhordozót /klorid alakban/, és az esetleges oldhatatlan maradékot szűréssel eltávolítjuk. A szűrlethez 90°C-on, keverés közben 4 ml 16 %-os mandulasav oldatot adunk, a keletkezett csapadékot 20 percig vízfürdőn tartjuk, és levétel után 10 percet még állni hagyjuk. Ezután a képződött Zr/Hf/M₄ csapadékot szűrjük, hasonló körülmények között leválasztott cirkónium-tetramandelát telített oldatával mossuk, és hig ammónium-hidroxiddal a szűrőpapíron átoldjuk. A szűrletet sósavval semlegesítjük, és a fenti

módon megismételjük a tetramandelát lecsapását. Szűrés után először tetramandelát telített oldatával, majd 96 %-os alkohollal mossuk. A kémiai kitermelést Zr/Hf/M₄ formájában mérjük, amely 68-75 %-nak adódott.

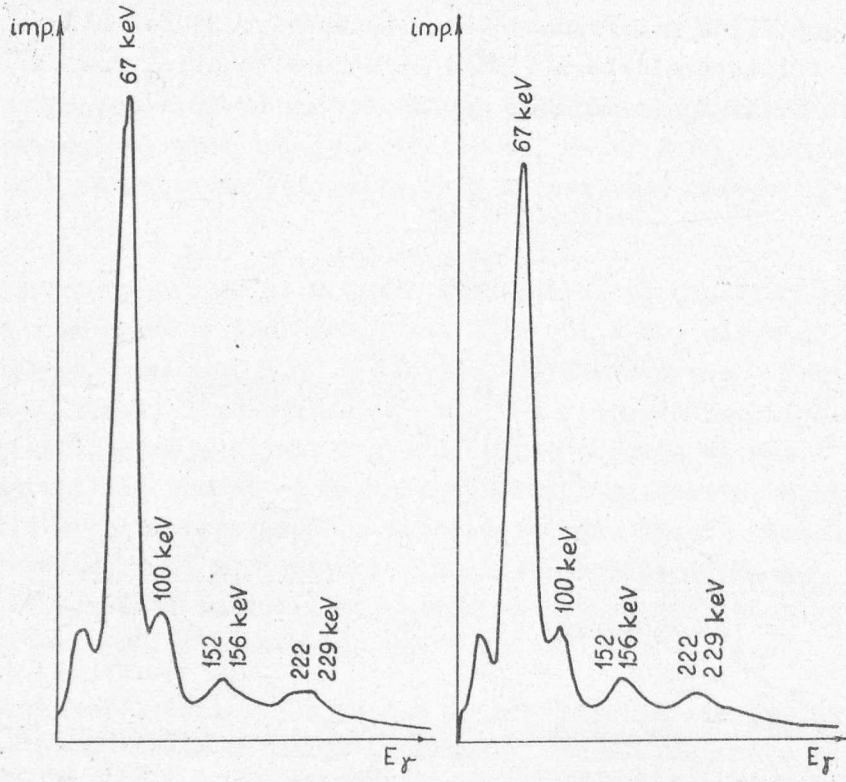


1. ábra

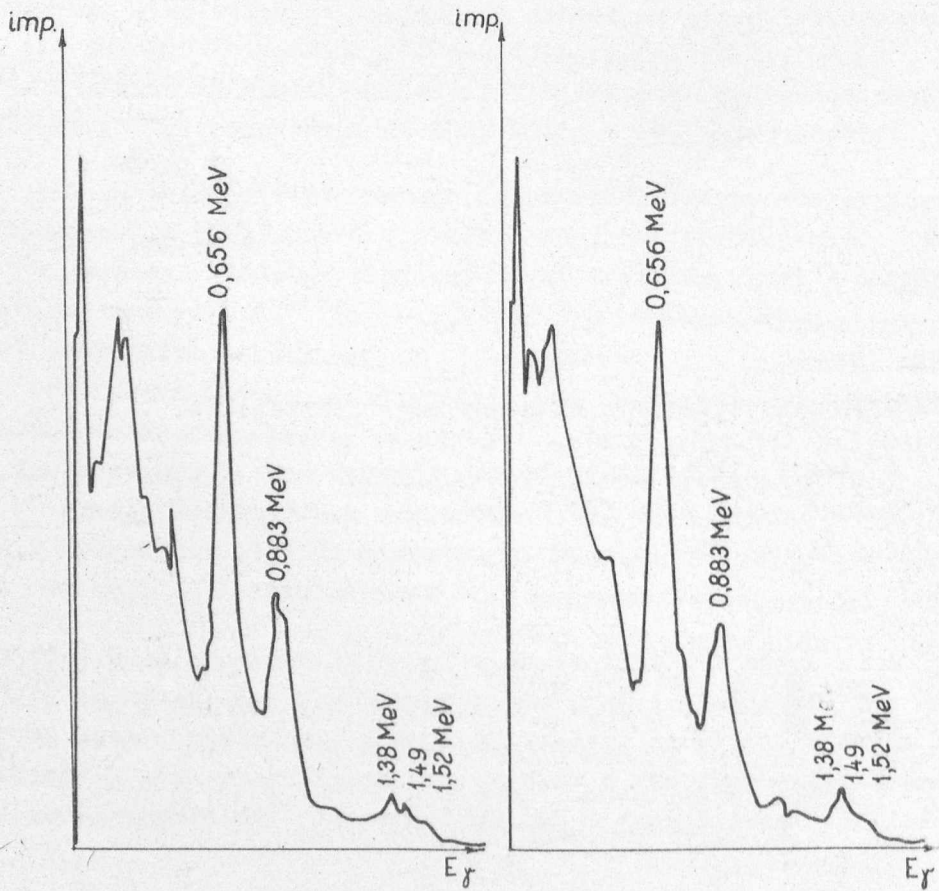
2.3. Aktivitásmérés és mennyiségi kiértékelés.

A kémiai elválasztás eredményeképpen kapott preparátumok γ -spektrumait "Gamma" gyártmányú NaJ/Tl/kristály segítségével mértük / szcintillációsfej típus: ND-114, 128-csatornás amplitudó analízátor típus: KFKI Y-5-2-R./

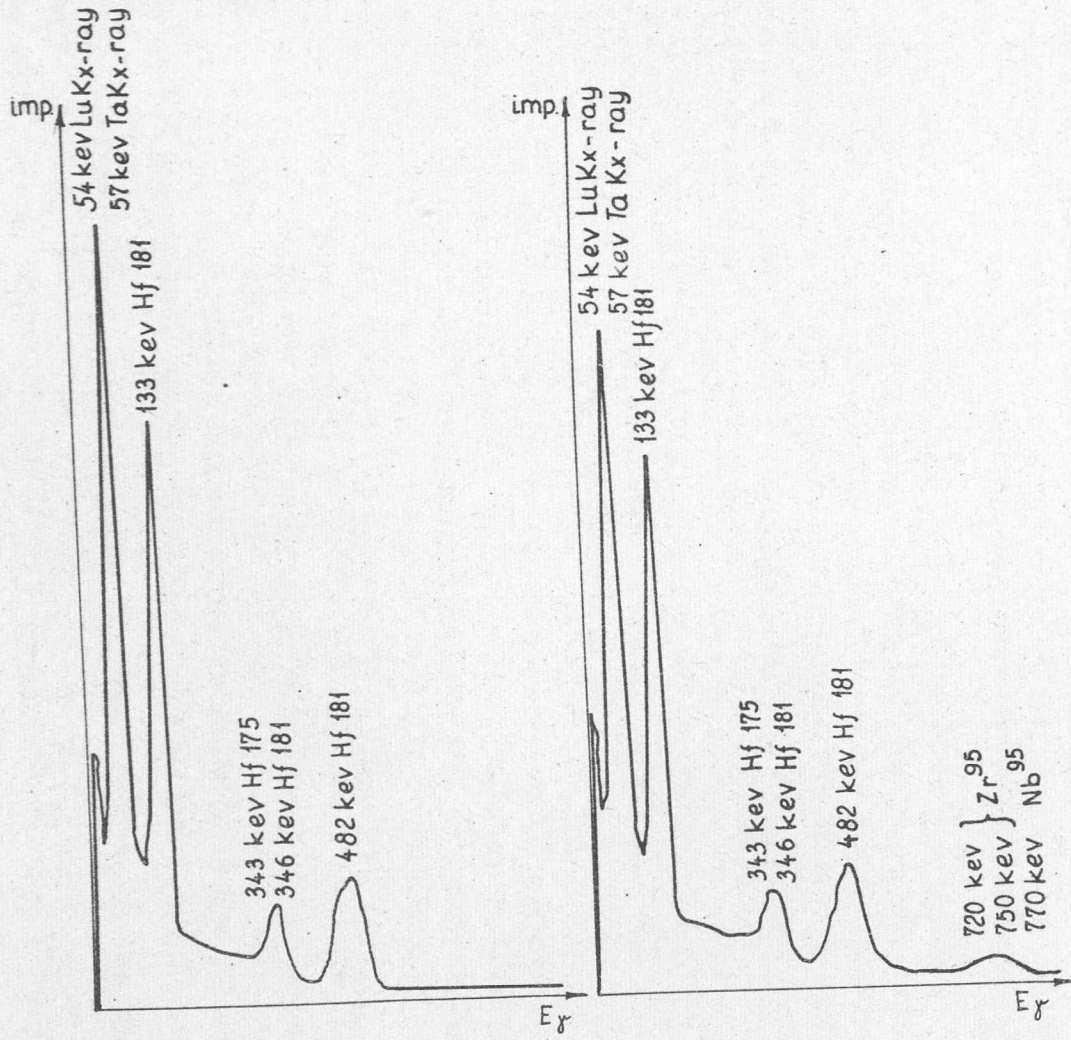
A radiokémiai tisztaságot a γ -spektrum alapján ellenőriztük. A 2. ábrán a ¹⁸²Ta standard és a minta spektruma, a 3. ábrán az ^{110m}Ag standard és a minta spektruma látható. A minták spektrumán idegen izotóp γ -csucsának megjelenését sem a közölt, sem magasabb energia tartományban nem észleltük. Tehát a tantál nem tartalmazott ⁹⁵Nb szennyezést. A 4. áb-



2. ábra



3. ábra



4. ábra

rán a $^{181,175}\text{Hf}$ standard és a Zr/Hf/M_4 preparátum spektruma látható. Az utóbbin jelentkező idegen 720-750 keV energiájú csucs ^{95}Zr izotópnak felel meg. A csucs intenzitása a várakozásnak megfelelően nem zavarja a hafnium mennyiségi kiértékelését.

Amennyiben más kőzetmintáknál a tantál ^{95}Nb általi, illetve a hafnium ^{95}Zr általi nagyobbarányu szennyezettsége a Compton-kontinuum miatt hibát okozna a kiértékeléskor, a komplement-szubtrakció segítségével ezt a zavaró hatást kiküszöbölhetjük.

A mennyiségi kiértékelést, figyelembevéve a kémiai kitermelést is, tantál esetében 67 keV energiájú, ezüstnél 656 keV energiájú és hafnium esetében 133 keV energiájú csucsk alapján végeztük. A standardok aktivitását a besugárzott standard ismert mennyiségű oldatának bemérésével közel ugyanolyannak választottuk, mint amilyen aktivitású a minta volt.

Az adott kőzetminta tantál tartalma: $0,40 \pm 0,04$ ppm
ezüst tartalma: $0,56 \pm 0,08$ ppm
hafnium tartalma: $4,3 \pm 0,5$ ppm.

I r o d a l o m

- [1] Baumgärtner F., Kerntechnik 3. Jg/1961/ H.8.
- [2] Jánossy L., Atommaglexikon /1963/
- [3] Koch, R.C., Activation analysis handbook /1961/
- [4] Atkins, D.H.F., Smales, A.A., Anal.Chim.Acta 22, 462-78 /1960/
- [5] Hamaguchi, H., Kuroda, R., Shimizu, T., Tsukahara, I., Yamamoto, R., Geochim. et Cosmochim. Acta 26, 503-5 /1962/
- [6] Stevenson, P.C., Hicks, H.G., Anal.Chem. 25, 1517 /1953/
- [7] Schneer Anna, Hartmann Hilda, M.Kémiai Folyóirat, 1, 31-6 /1959/
- [8] Dr. Erdey L., A kémiai analízis sulyszerinti módszerei. II. köt. /1960/
- [9] Kolthoff, I.M., Elving, P.J., Treatise on anal.chem., Part II. Vol. 5.

Érkezett: 1964. szept. 28.

KFKI Közl. 12.évf. 5. szám, 1964.

A NAGYTISZTASÁGU SZILICIUM NEUTRONAKTIVÁCIÓS ELEMZÉSE

Irta: Juvanczné Upor Veronika és Ördögh Mária

Összefoglalás

Félvezető szilícium nyomszennyezéseit meg lehet határozni roncsolásmentes gamma-spektrometriával. A besugárzási és hűtési idő változtatásával a különböző felezési idejű izotópok fotocsucsainak koincidenciája csökkenthető. A komplex spektrum kiértékelése a complement subtraction eljárással történik. Az elemzés pontossága fokozható, ha a szennyezéseket kromatografáljuk és az aktív foltok spektrumát értékeljük ki. Az eljárást 14 elem egymás melletti meghatározására dolgoztuk ki.

A nagytisztaságu Si félvezető tulajdonságát nagymértékben befolyásoló nyomszennyezésekről a fizikai mérések informatív adatait gyakran szükséges alátámasztani a nyomszennyezések minőségi és mennyiségi meghatározásával. Különösen az előállítás és a tisztítás során hasznosak az erre vonatkozó ismeretek. Tekintettel a szennyezési lehetőségek széles skálájára és az igen kis mennyiségekre, az alkalmazott analitikai eljárásokkal szemben magas igényeket kell támasztanunk mind érzékenységük és pontosságuk, mind pedig a manipulációk során belevitt szennyezések megakadályozása tekintetében. Nem elhanyagolható szempont azonkívül az ipari felhasználásra kerülő elemzéseknél az eljárás idő- és munkaigényessége sem.

A neutronaktivációs elemzés mindezen feltételeknek nagymértékben megfelel. Nagytisztaságu anyagok elemzésére egyre szélesebb körben alkalmazzák világszerte ezt az eljárást [1], melynek érzékenysége számos elemre vonatkozóan 10^{-8} - 10^{-12} g/g; a minta besugárzása megelőzi az analitikai műveleteket, tehát kizárja a belevitt szennyezésekből eredő hibát; nem igényli a reagensek és készülékek hosszas tisztítását, specifikus, mert az emittált sugárzás jellemző az emittáló nuklidra, munka- és időigényesség szempontjából is kedvező, mert több elemzés párhuzamosan végezhető, s egy besugárzott mintából egyidejűleg több szennyezés határozható meg.

A neutron-besugárzással indukált aktivitások azonosítására és mérésére elterjedt módszer a kémiai elválasztással [2, 3], illetve a roncsolásmentes

lásmentes gamma-spektrometriával történő elemzés [4, 5, 6]; adott esetben a két eljárás kombinációja is célravezető.

Beszámolónkban elsősorban a Si roncsolásmentes elemzésével kívántunk foglalkozni.

A tisztán műszeres, roncsolásmentes analízis pontossága nem éri el a kémiai elválasztással történő meghatározását. Ezzel szemben számos olyan előnnyel rendelkezik, amely jól felhasználhatóvá, sok esetben pedig nélkülözhetetlenné teszi a Si nyomszennyezéseinek analízisében. Kémiai elválasztásnál a meghatározni kívánt nyomelemeket inaktív hordozóval leválasztjuk, és az így nyert preparátum aktivitását mérjük; a minta nem keresett szennyezései, vagy a nem várt kvalitatív változások észleletlenül maradnak. A roncsolásmentes elemzéssel a besugárzott mintában jelenlévő minden gamma-sugárzó nuklid jelentkezik a spektrumon, és elvileg érzékelhető, ha a besugárzás és mérés körülményeit megfelelően választjuk meg.

Roncsolásmentes elemzés szempontjából a Si kedvező matrix, mert a neutronbombázás hatására keletkező ^{31}Si izotóp béta-sugárzást emittál, és felezési ideje is alkalmasan rövid; 2,6 óra, ami azt jelenti, hogy a viszonylag igen erős béta-sugárzás okozta bremsstrahlung zavaró hatása egy napos hűtéssel megszűnik.

A módszer alkalmazhatósága attól függ, mennyire lehet a spektrum fotocucsait érzékelni, azonosítani és mérni. Bár a Si esetében eltekinthetünk a matrix zavaró hatásától, a nyomszennyezések mennyisége között több nagyságrendnyi eltéréssel kell számolnunk, és az elemek aktíválási érzékenysége között is 2-4 nagyságrendes különbségek vannak. Ilyen extrém esetekben természetesen roncsolásmentes eljárással nem kapunk kielégítő pontosságú eredményt, de nagyon hasznos utmutatást kapunk a továbbiakban követendő munkamenetre nézve.

Az irodalomban a félvezető-tulajdonságokat befolyásoló szennyezéseket az alábbi fontossági sorrendbe sorolják [2] :

- I. Bór, vas, réz, nikkel, magnézium, mangán, tantál, cink, molibdén, oxigén;
- II. Alumínium, antimon, arzén, gallium, indium, foszfor, bizmut, arany, nitrogén;
- III. Titán, germánium, lítium, nátrium, kálium, ezüst, kadmium, kalcium, ón, ólom, platina.

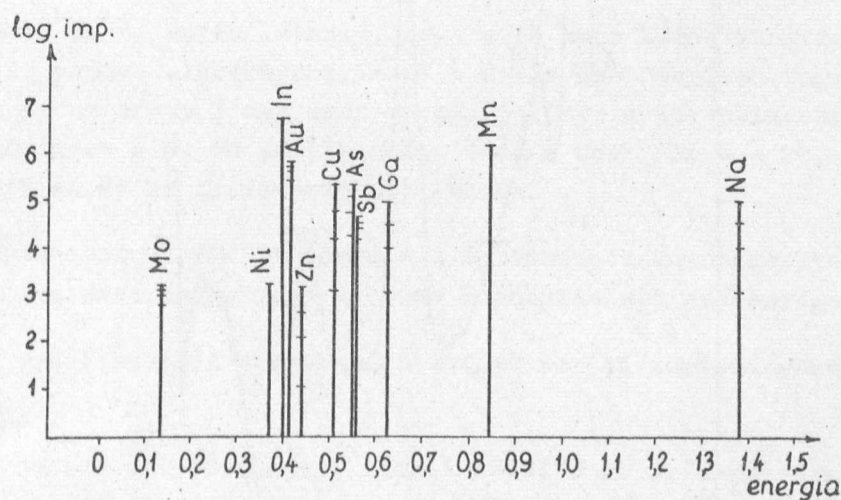
Vizsgálatainkat az első két csoport elemeire - a B, O, Bi és N kivételével, valamint Na-ra végeztük. A kiválasztott elemek fontosabb

radiokémiai adatait az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az 1. ábrán lát-

1. táblázat

Elem	Mért izotóp	Felezési idő	γ energia MeV
In	In-116	54 perc	0,40
Mn	Mn-56	2,6 h	0,84
Ni	Ni-65	2,56 h	0,37, 1,10, 1,48
Cu	Cu-64	12,8 h	0,510
Zn	Zn-69 m	14 h	0,44
Ga	Ga-72	14 h	0,63, 0,83
Na	Na-24	15 h	1,38
As	As-76	26,5 h	0,55
Au	Au-198	65 h	0,41
Sb	Sb-122	67 h	0,56
Mo	Mo-99	67 h	0,14
Fe	Fe-59	45 d	1,10, 1,29
Ta	Ta-182	110 d	1,12-1,20
Al	Al-28	2,3 min.	1,78
Mg	Mg-27	9,5 min.	0,83

ható, hogy az elemek azonos mennyiségét azonos ideig besugározva, milyen aktivitások várhatók, és a gamma-csúcsok hogyan helyezkednek el a spektrum energia-sávjában.

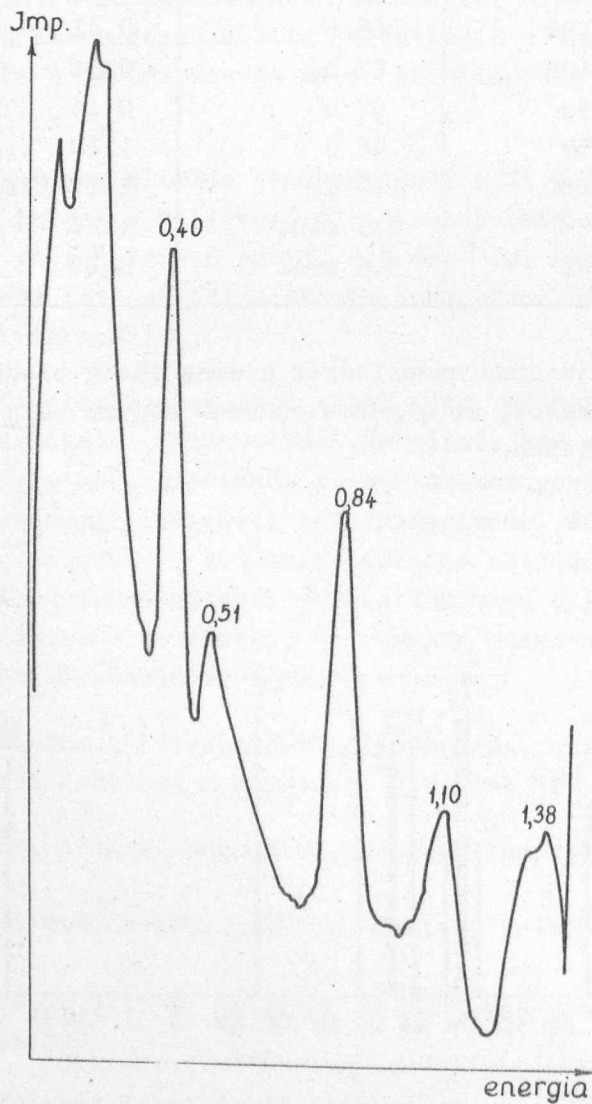


1. ábra

A csaknem négy nagyságrendet kitevő aktivitás-különbségekre való tekintettel modellkísérleteinket olyan keverékkel végeztük, amelyben a keresett elemek koncentrációja ennek megfelelően különbözött. A besugárzott modellkeverék a következő összetételű volt:

Cu, Au, In, Mn = 10^{-8} g; As = $2 \cdot 10^{-8}$; Sb, Ga, Na = 10^{-7} ;
Mo = 10^{-6} ; Zn = $2 \cdot 10^{-6}$; Ni = $3 \cdot 10^{-6}$; Fe = 10^{-5} ; Al, Mg = $x \cdot 10^{-6}$.

Az 1. táblázatból látható, hogy az elemek felezési ideje, eltekintve a nagyon rövid Al és Mg-tól, amelyekre visszatérünk, rövid / In, Ni, Mn /, hosszú / Fe, Ta / és közepes / Cu, Au, As, Sb, Ga, Na, Mo, Zn / csoportra oszthatók.



2. ábra

Ezeket a csoportokat már a besugárzási és hűtési idő megválasztásával is el lehet különíteni.

A rövid felezési idejű szennyezések meghatározására a mintát /és a modellkeveréket/ 1 órás besugárzásnak vetettük alá. Két órás hűtés után felvettük a spektrumot. A modellkeverék spektrumából - óránként ismételt mérésekkel - számítottuk az In és Mn felezési idejét, amely jól megközelítette az irodalmi értéket.

Az ugyancsak rövid felezési idejű Ni meghatározása kevésbé érzékeny. Bár a modellkeverékben viszonylag nagy koncentrációban szerepel $3 \cdot 10^{-6}$ g/, 1,12 és 1,48 MeV-es fotocsucsait az egy nagyságrenddel kevesebb ^{24}Na 1,38 MeV-es fotocsucsja teljesen elfedi; kiértékelhető csucsot nem kapunk, de a görbe alakjának torzulása /az 1,12-es csucs magasra emeli a Na Compton-csucsát/ rámutat a Ni jelenlétére /2. ábra/. Meghatározását szükség esetén gyors kémiai elválasztás után végezhetjük.

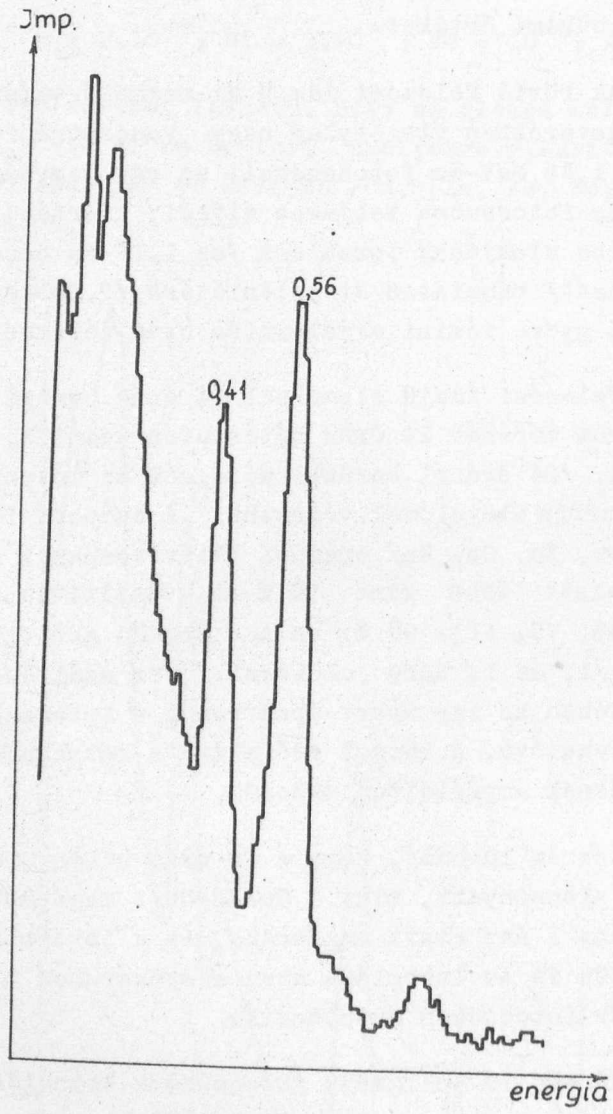
A közepes felezési idejű elemeknél 24 órás besugárzási időt alkalmaztunk. A spektrum mérését 24 órás hűtés után kezdtük, és 48, ill. 96 óra múlva ismételtük. /24 óránál korábbi mérésnél az intenzív béta aktivitás kiszűrését paraffin elnyelővel végeztük./ A csoport 12-14 órás felezési idejű elemei /Cu, Zn, Ga, Na/ eredeti aktivitásuknak 24 óra alatt kb. 70, 48 óra alatt több mint 90 %-át veszítik; az As aktivitás csökkenése kb. 45, 70, ill. 90 %; az Au, Sb, Mo aktivitás csökkenése kb. 20, 40 és 70 %. /1. az 1. ábra jelölései./ Nem szélsőséges koncentráció viszonyok esetében az így nyert spektrumok a fotocsucsok biztos azonositását teszik lehetővé. A hűtési idő alatt a fotocsucsok aránya a különböző felezési időknek megfelelően módosul.

A 3. és 4. ábrán látható, hogy a 24 órás hűlés után felvett spektrumon az Au csucsja alacsonyabb, mint a Cu-As-Sb-t magában foglaló komplex csucs. Ez az arány 3 nap alatt megfordul, és a továbbiakban közel állandó marad, mert a Cu és As lebomlása után a spektrumon a kb. azonos felezési idejű Au és Sb fotocsucsja mutatkozik.

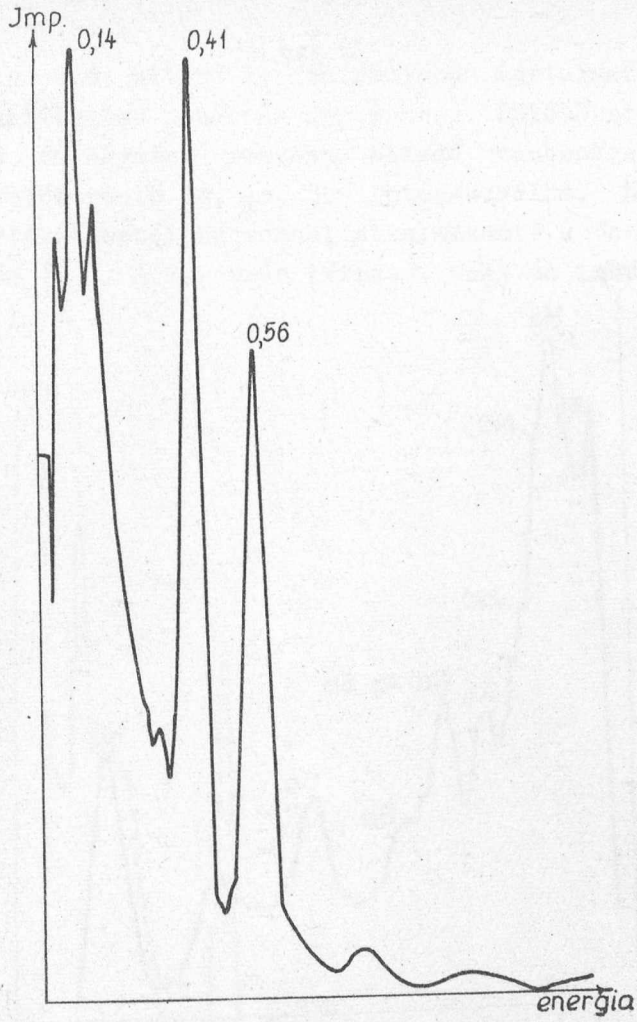
Egymáshoz közelálló energiájú fotocsucsok koincidenenciáját jelenti a csucs aszimmetriája, vagy a csucs megnövekedett szélessége /5. ábra/.

A modellkeverék spektruma a teljes mérési tartományban látható a 6. ábrán.

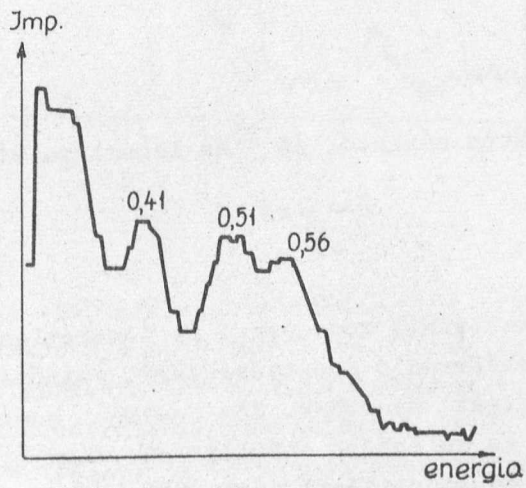
A hosszú felezési idejű elemek közül a Fe érzékenysége nagyon csekély. Neutronaktivációs analízissel a fenti körülmények között csak egészen durva Fe szennyezés határozható meg. A Ta fotocsucsja a zavaró ak-



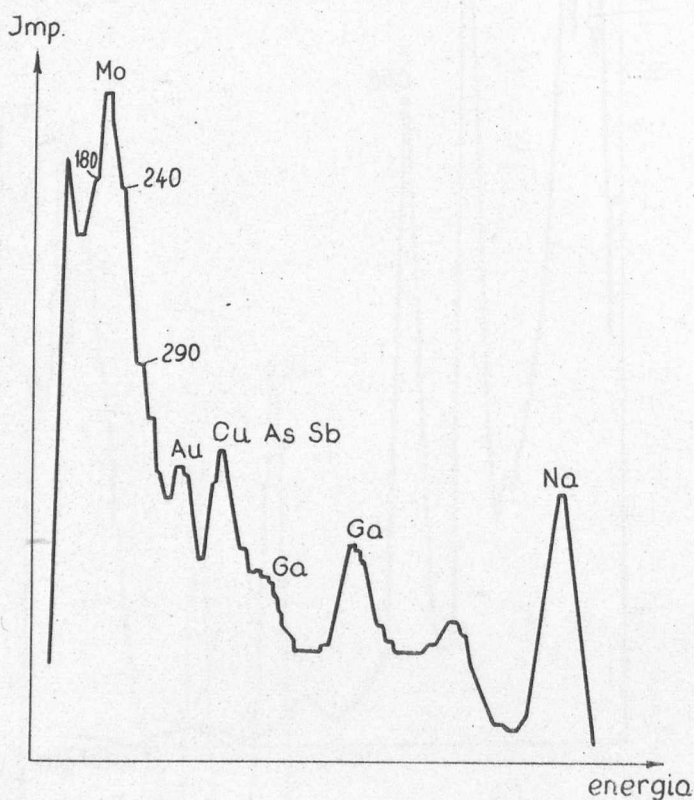
3. ábra



4. ábra



5. ábra



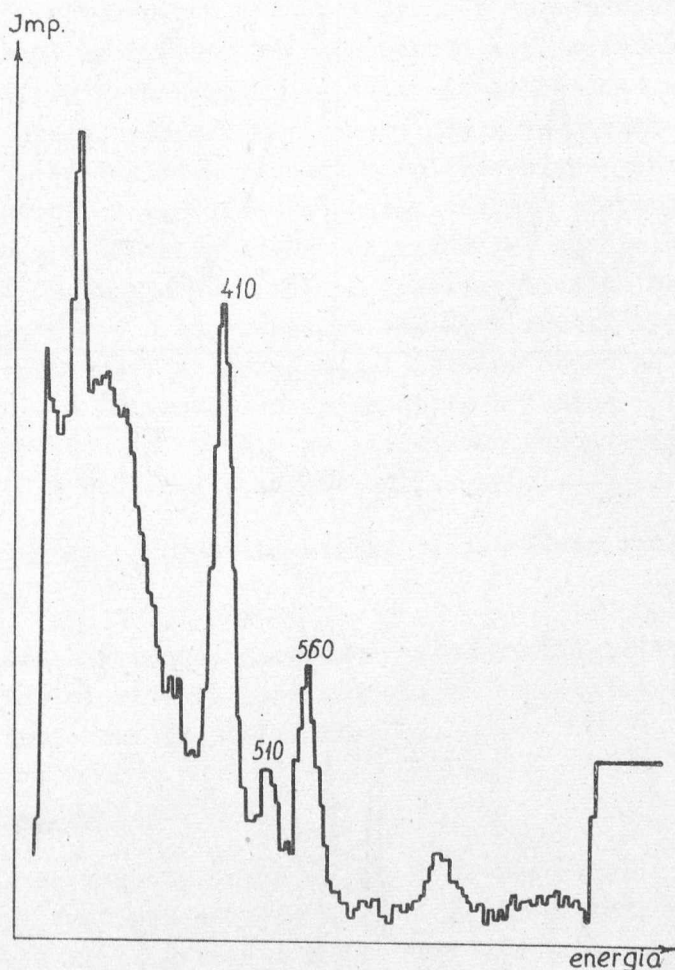
6. ábra

tivitások lebomlása után mérhető. /A ^{24}Na lebomlása után az 1,12-1,20 MeV-es plató./

Mennyiségi elemzés

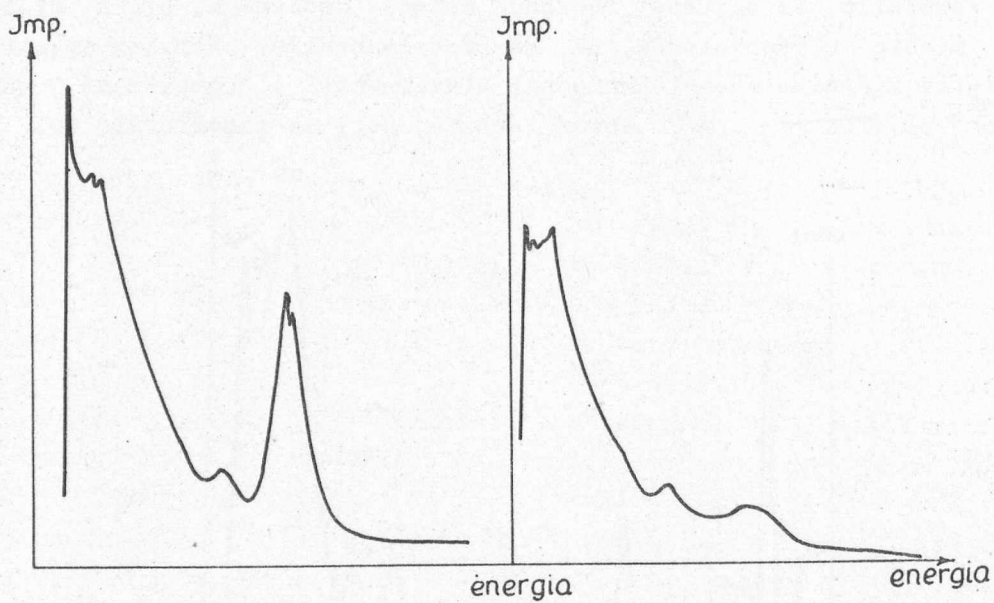
Az eddig ismertetett módszerrel az ismeretlen szennyezéseket tartalmazó mintában előforduló szennyezésekről minőségi és közelítő mennyiségi tájékoztatást nyertünk. Sok esetben beérhetjük az így nyert adatokkal, pl. ha különböző előállítási, vagy tisztítási folyamatok termékeinek összehasonlítását végezzük, máskor az eredmények alapján ki tudjuk választani a szükség szerint követendő legalkalmasabb módszereket, és a kvantitatív meghatározáshoz szükséges standardok minőségét és mennyiségét.

Sok szennyezőt eltérő koncentrációban tartalmazó minta komplex spektrumának kiértékelése nehéz és nem pontos. Különösen áll ez az egymáshoz közelálló, és egymást részben elfedő csúcsokra, pl. a Si-ban szinte mindig előforduló Cu, As, Sb fotocsúcsaira. Komplex spektrum kvantitatív kiértékelésénél haszonnal alkalmazható a "complement subtraction" eljárás [7]. A 7. ábrán látható, hogy az interferáló Cu, As

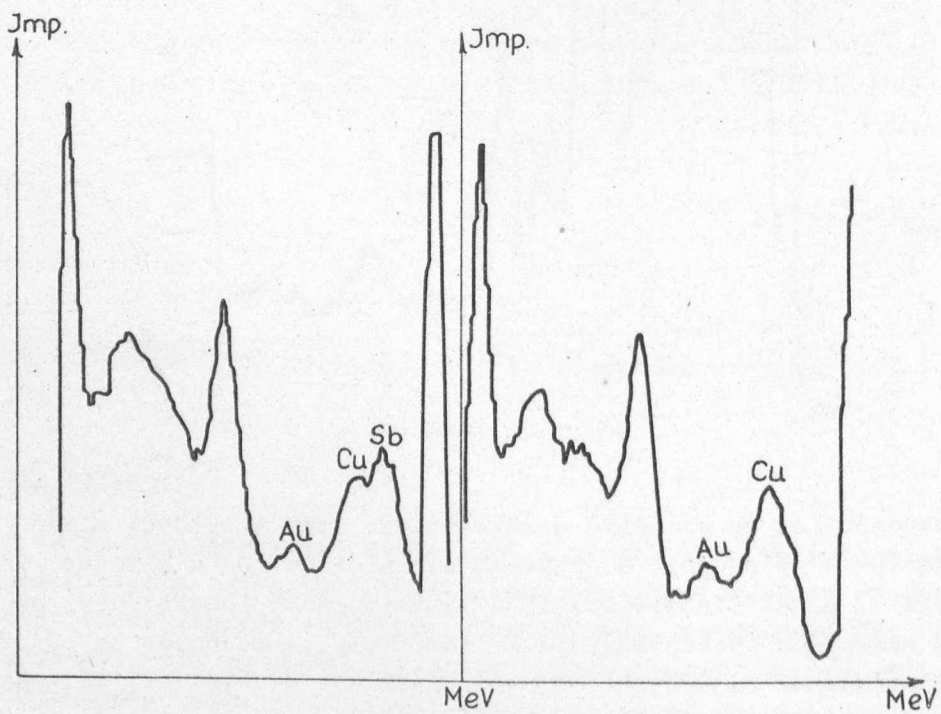


7. ábra

Sb fotocsúcsból az As standard szubtrahálása után elkülönül a még lebomlatlan Cu és Sb csúcsa. A spektrum felvételének és a kivonás idejének, valamint a szubtrahált standard mennyiségének ismeretében az ismeretlen szennyező koncentrációja kiszámítható. A 8. ábrán egy Cu szennyezőt tartalmazó és $1,2 \cdot 10^{-7}$ g Cu standarddal szubtrahált Si spektrum látható. A 9. ábrán Cu és Sb deformált közös csúcsából először az anti-



8. ábra



9. ábra

mont szubtraháltuk, a koncentrációk: $4,5 \cdot 10^{-8}$ g Cu, ill. $3,6 \cdot 10^{-8}$ g Sb.

Ha valamely szennyezés tulnyomó mennyisége miatt a spektrum kvantitatív értékelése bizonytalan, a műszeres analízist kiegészítjük néhány megelőző kémiai művelettel. Az optimális megoldást ígérő eljárást esetenként kell kiválasztani, általában a minta oldása után a nagyobb tömegű elemet hordozó hozzáadása mellett leválasztjuk, és a többi szennyezésektől elkülönítve mérjük. Ilyenkor természetesen az összehasonlító standardot is hasonló kémiai alakban kell mérnünk. Jól bevált a papirkromatográfiás elválasztás. Az aktív Si mintát oldva és a SiF_4 -et elfüstölve, a szennyezéseket tartalmazó szárazmaradékot pár csepp sósavval felvesszük, és Schleicher-Schüll papírsávra cseppentve, alkalmas oldószerrel futtatjuk. A standardokat hasonlóképpen felcseppentjük és futtatjuk. A standard kromatogramokat univerzális mérőtorony sinjébe fektetve, cm-ként GM számlálóval mérve, megállapítjuk az aktivitás helyét, és ennek megfelelően szegmensekre vágjuk a minta kromatogramját, és a szegmensek spektrumát nézzük. Ez a módszer módot ad a nem γ -sugárzó izotópok, pl. a félvezető szempontból igen fontos ^{31}P meghatározására is. Oldószerként jól bevált az etilalkohol-sósav-viz /75:5:20 / keverék, vagy a 10 % HNO_3 -mal telített butilalkohol.

A kromatogram γ -spektrometriás mérése kvantitatív értékelésre is alkalmas.

Az általában érvényes analitikai eljárások mellett tekintettel kell lennünk néhány elemnél fellépő különleges szempontokra is, amelyekre már az előbbieken is utalás történt.

Al, Mg és Na meghatározása

Az Al és Mg meghatározása az n, γ / reakcióval keletkező ^{28}Al , illetve ^{27}Mg izotópok alapján a rövid felezési idők miatt / 2, 27 ill. 9,45 perc/ a fent ismertetett módszerrel nem végezhető el közvetlenül. A reaktorspektrum gyors neutronjai hatására végbemegy a $^{27}\text{Al}/n, \alpha/$ ^{24}Na és a $^{24}\text{Mg}/n, p/$ ^{24}Na reakció. Ugyancsak ^{24}Na izotóp keletkezik a Si-ban szennyezésként lévő Na-ból $^{23}\text{Na}/n, \gamma/$ ^{24}Na reakcióval. A besugárzott mintán mért ^{24}Na aktivitás e három szennyezőből együttesen származik [8]. Ha a vizsgálandó minta egy-egy részletét egymás mellett úgy sugározzuk be, hogy az egyik esetben a mintát Cd fóliába burkoljuk, a két mérés különbsége alapján számíthatjuk az egyes komponensek koncentrációját. A Cd árnyékolás kiszűri a termikus neutronokat, és a spektrumon csak agyors neutronok által létrehozott ^{24}Na aktivitását fogjuk észlelni, míg az árnyékolás nélküli mintában mindhárom reakció ha-

tása érvényesül. Az ugyancsak Cd árnyékolással ellátott, és a minta mellett besugárzott Al és Mg standardokból keletkezett ^{24}Na aktivitás ismeretében meghatározható a minta Al és Mg tartalma. A néhány perces felezési idejű izotópokat a pneumatikus berendezés üzembehelyezése után fogjuk tudni közvetlenül kimérni.

A besugárzásokat a KFKI kísérleti atomreaktorában végeztük, $1,8 \cdot 10^{13}$ n/cm² sec fluxussal. A γ -spektrometriás méréseket 128 csatornás amplitúdó analizátorral, 1,75".2"NaJ/Tl/ kristállyal végeztük. Az elemzések pontossága $\pm 2\%$ - $\pm 20\%$ közé esett.

I r o d a l o m

- [1] Jakovljević, J.V. et al., 2nd Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958. P/2023.
- [2] Thomson, B.A., Strauss, B.M., Leboeff, M.B., Anal. Chem. 30, 1023 /1958/
- [3] Kant, A., Cali, J.P., Thompson, H.D., Anal. Chem. 28, 12, 1860 /1956/
- [4] Morisson, G.H., Cosgrove, J.F., Anal. Chem. 27, 810. 1955.
- [5] Grimm, V.P., Wagner, C.D., Anal. Chem. 32, 317 1960
- [6] Ross, W.J., Analytical Chemistry 36, 6 1114. 1964
- [7] Lee, W., Anal. Chem. 31, 800 1959
- [8] Niese, S., Kernenergie 7, 105 1964

Érkezett: 1964. okt. 2.

KFKI Közl. 12. évf. 5. szám, 1964.

DIFENIL ÉS DIFENIL-METÁN RONCSOLÁSMENTES NEUTRONAKTIVÁCIÓS ELEMZÉSE

Írta: Kelen Erzsébet és Ördögh Mária

Összefoglalás

A szerves anyagok nyomszennyezőinek meghatározására sok esetben igen alkalmasnak mutatkozik a neutronaktivációs analízis, mert fő alkotóelemeik nem aktiválódnak, vagy a mérést nem zavaró rövid felezési idejű izotópok keletkeznek.

A dolgozat difenil és difenilmetán roncsolásmentes aktivációs elemzését ismerteti. A mintáknak, valamint a megfelelően elkészített standardoknak reaktorban való besugárzás után 128 csatornás analizátor segítségével felveszik a γ -spektrumait. A spektrumok kiértékelése, "Complement subtraction" módszerrel, illetőleg a csucsterületek kiszámításával történik. A mérési eredményeket táblázatok foglalják össze.

A leírt módszer számos esetben szerves anyagok nyomszennyezőinek gyors, érzékeny és megfelelő pontosságú elemzését teszi lehetővé.

Szerves anyagoknál a neutronaktivációs analízis alkalmazása célszerű és viszonylag könnyű, mert az organikus anyagok főleg könnyű elemekből, szén, hidrogén, oxigén, nitrogén állnak, amelyek neutronbesugárzás hatására nem aktiválódnak, vagy olyan rövid felezési idejű izotópok keletkeznek, amelyek a mérést nem zavarják. Így a szennyezések nagyobb aktiválódásuk következtében detektálhatók anélkül, hogy erősebben radioaktív anyaggal kellene dolgozni.

Nagy tisztaságú szerves anyagokat fel lehet használni hűtő, lassító, reflektáló anyagként. Mint ismeretes, a jelenlévő nyomszennyezések a szerves anyagok néhány tulajdonságát megváltoztatják, pl. kémiai stabilitásukat rontják, korrozív hatásukat növelik. Épp ezért fontos a moderátoranyagként, vagy reaktor hűtőanyagként alkalmazott vegyületek nyomszennyezőinek érzékeny módszerrel való vizsgálata. Moderátorként alkalmazható anyagok aktivációs analitikai vizsgálatával már többen foglalkoztak [1, 2]. Szebasztjanov és munkatársai [3] polifenilekben kenet határoztak meg, Girardi és Pauly [4] olajok és paraffinok, valamint mű-

anyagok, nylon, plexiglas aktivációs elemzését végezték el.

Intézetünkben folyó reaktortechnikai kutatásokhoz kapcsolódik szerves moderátorként esetleg alkalmazható anyagok vizsgálata. E vizsgálatok egy részét képezi a difenil és difenil-metán aktivációs elemzése. Ily módon kedvezően találkozott össze a vizsgálatok szükségessége egy tisztán gamma-spektrometriás, aktivációs analitikai vizsgálat céljára kiválóan alkalmas modellanyag kipróbálásával.

Előkísérletként gamma-spektrumot vettünk fel a kísérleti hurokban lévő difenil-difenil-metán keverékről. A több csucsból álló komplex görbét energiahelyzet és felezési idő alapján értékeltük, majd külön sugároztunk be difenilt és difenil-metánt, és megállapítottuk, hogy anyagaink ^{76}As , ^{64}Cu , ^{24}Na és ^{82}Br -t tartalmaznak. Az 1. táblázatban tüntettük fel ezeknek az elemeknek a radiokémiai jellemzőit, és az elemzéseinknél elért meghatározási érzékenységet. A kvantitatív kiértékelést az illető elemek nitrátjaiból, illetve ammóniumsóból 1-5 g/l töménységben készített standard oldatok segítségével végeztük.

A difenilből, illetve difenil-metánból kb. 1 g-nyi mennyiséget 10 mm \emptyset -jű, 40 mm hosszú kvarc ampullába mértünk, majd leszivatás után leforrasztottuk. A standard-oldatok aliquot részét csiszolt-dugós kvarc ampullákba töltve bepároltuk, majd a vizsgálandó difenil, illetve difenil-metán mintával közös alumíniumtokba helyezve, 24 órán keresztül sugároztuk be. Besugárzásainkat a KFKI kísérleti atomreaktorának függőleges csatornájában hajtottuk végre, a csatorna felső, vagy középső részén. A csatorna felső részén a termikus neutron-fluxus $1,45 \cdot 10^{13}$ n/cm².sec, az összes fluxus $1,695 \cdot 10^{13}$ n/cm².sec, középső részén a termikus neutron-fluxus $1,54 \cdot 10^{13}$, az összes fluxus $1,815 \cdot 10^{13}$ n/cm².sec volt.

Besugárzás után a standard anyagokat cc. HCl-, illetve cc. HNO₃-val kioldottuk az ampullákból, mérőlombikban feltöltöttük, és az anyagban lévő szennyezéssel arányos mennyiséget üvegedénykébe bepárolva, felvettük a gamma-spektrumát. A besugárzott difenil, illetőleg difenil-metán mintát a kvarc-ampullából kivéve, üvegedénykébe mértük, és alumíniumfóliával letakarva, gamma-spektrumot vettünk fel. Méréseinkhez 1,75x2 inch-es NaJ/Tl/Nuclear Enterprises kristályt, M12 FS 60-as Zeiss fotomultipliert és Y-5-2-R tip., 128 csatornás, KFKI gyártmányu analizátort használtunk.

A roncsolásmentes, tisztán gamma-spektrometrián alapuló módszer igen kényelmes és rövid, számos esetben gyorsan lehet eredményt kapni. Vizsgálatainkat gamma-spektrum felvételével, a kiértékelést egy-

1. táblázat

Elem	n, γ reakcióval keletkező r.a. izotópok	Felezési idő	Kibocsájtott sugárzás típusa és energiája	Meghatározási érzékenység
Arzén	As ⁷⁶	26,1 óra	β^- , γ : 0,55 MeV 1,2, 1,78 és 2,1 MeV	$8 \cdot 10^{-10}$
Réz	Cu ⁶⁴	12,8 óra	β^- , β^+ : (1,34 MeV)	$5 \cdot 10^{-9}$
	Cu ⁶⁶	5,1 perc	β^- , γ : 1,04 MeV	
Nátrium	Na ²⁴	14,97óra	β^- , γ : 1,38 MeV (1,74 2,75 4,12 MeV)	$3 \cdot 10^{-10}$
Bróm	Br ⁸²	35,87óra	β^- , γ : 0,554 MeV (0,78 és 1,04 MeV)	$1 \cdot 10^{-10}$
Klór	Cl ³⁸	37 perc	β^- , γ : 1,13 MeV (1,64 és 2,15 MeV)	

Vizsgált szennyezők radiokémiai jellemzői

részt a csucsterületek kiszámításával, másrészt a "complement subtraction" módszerrel végeztük. A komplement kivonást a csucst tartalmazó csatornák felének kiürüléséig végeztük. Tapasztalataink szerint így pontosabb eredményt kaptunk, mintha a csucst tartalmazó csatornák közül csak az első kiürülését vártuk meg, vagy az egész csucst lefogyasztottuk.

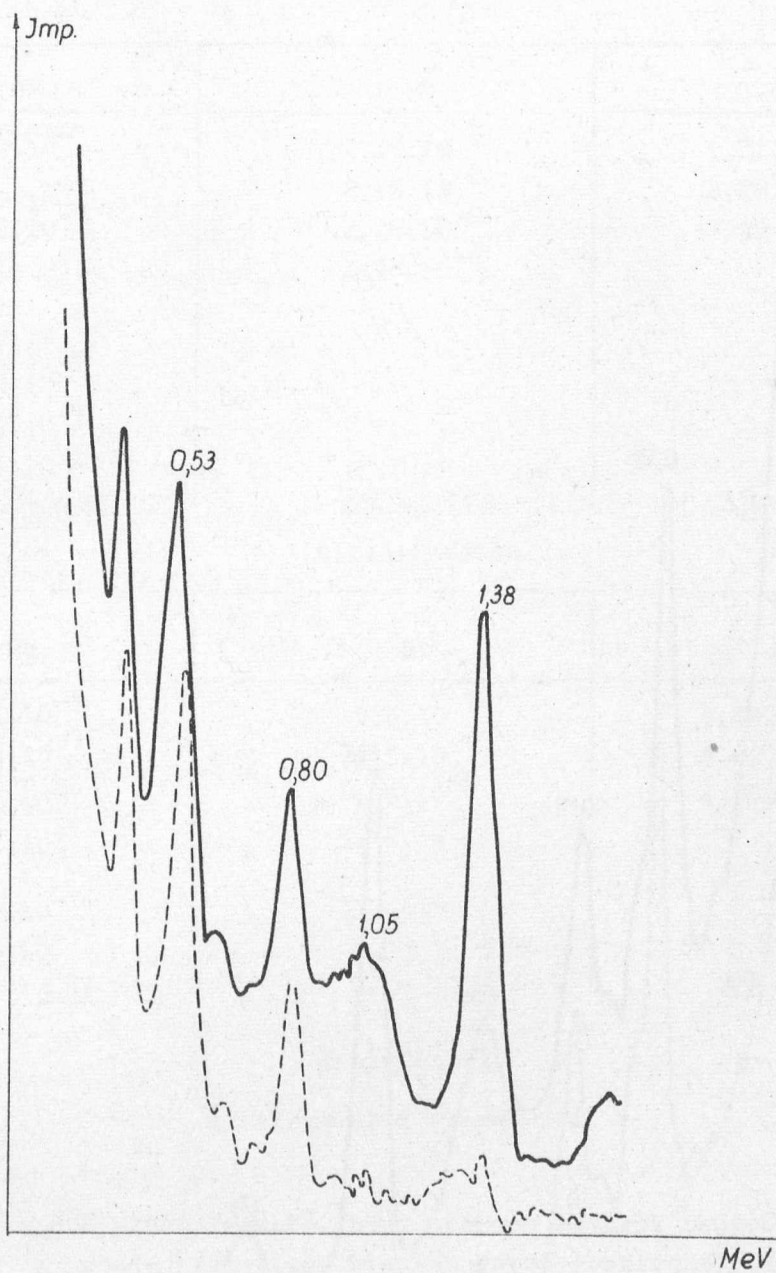
Ismerve a csucsokat adó elemeket a legnagyobb energiájú csucst vontuk le először, és sorban haladtunk az alacsonyabb energiájú csucsok felé. Célszerű ez azért, mert az egyes elemek okozta csucsok kivonásával az azok által visszaszórt csucsok, valamint Compton-tartományok is kivonódnak, és a további, alacsonyabb energiájú csucsokat már nem befolyásolják. A komplement kivonást a szennyezéssel azonos mennyiségű standardokkal végeztük, mivel azonos idő alatt beérkező, sokkal kisebb, vagy sokkal nagyobb beütésszám növeli a pontatlanságot.

Az első ábra az aktivált difenil-minta gamma-spektrumát mutatja. A 0,53 MeV-nél látható csucs a 0,51 MeV-es ^{64}Cu és 0,55 MeV-nél jelentkező ^{76}As közös csucsa, a 0,80-nál található csucst a ^{56}Mn adja, míg az 1,38 MeV-es csucs a ^{24}Na -tól származik. 1,05 MeV-nél a ^{24}Na visszaszórt csucsat látjuk. A szaggatott vonallal jelzett görbe ugyanennek az anyagnak a gamma-spektrumát ábrázolja a Na kivonása után. Jól látható az 1,05 és 1,38 MeV energiánál lévő csucsok eltűnése, valamint, hogy a Na-tól származó Compton-tartomány kivonása következtében az egész görbe szintje alacsonyabb lesz.

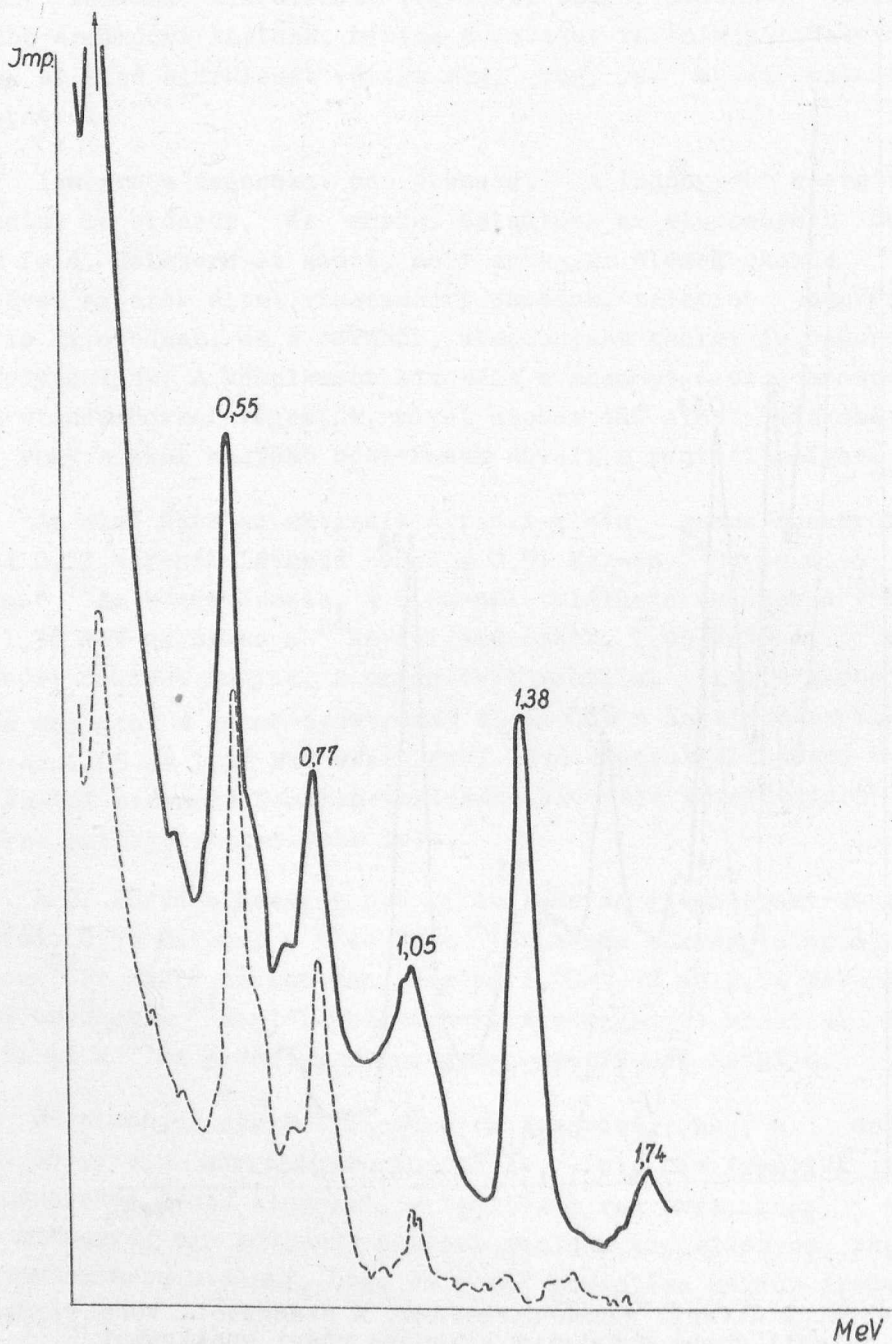
A 2. ábrán a besugárzott difenil-metán gamma-spektrumát tüntettük fel. 0,55 MeV-nél a ^{76}As és a ^{82}Br közös csucsa látható, 0,77 MeV-nél a ^{82}Br másik csucsa van, míg az 1,05-1,38 és 1,74 MeV-nél jelentkező csucsok a ^{24}Na -tól származnak. A szaggatott vonallal jelzett görbe itt is a ^{24}Na kivonása utáni gamma-spektrumot mutatja.

Ha bizonyos okokból nincs arra lehetőség, hogy a csucsokat csökkenő energiájú sorrendben vonjuk le, - pl. nem ismerjük még az összes csucsokat okozó elemeket, - lehetőség van arra, hogy egy-egy csucst kihagyva, egy közbenső csucst vonjunk ki. Bizonyos tapasztalatok azonban arra utalnak, hogy ez a mód pontatlan mérési eredményekhez vezethet.

A különböző módszerrel kielégítően egyező eredményeket kaptunk. A százalékos, relatív hiba a Na esetében a legnagyobb. Ez azal magyarázható, hogy a vizsgált anyagban lévő Na inhomogén eloszlású /2. táblázat/.



1. ábra. A difenil gamma-spektruma. A szaggatott vonallal jelzett görbe a nátrium kivonása utáni spektrumot mutatja



2. ábra. A difenil-metán gamma-spektruma

Difenil

Na	Cu	As
$1,57 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$
$2,22 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$8,88 \cdot 10^{-10}$
$2,25 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$	$8,92 \cdot 10^{-10}$
	$1,98 \cdot 10^{-8}$	
$1,18 \cdot 10^{-7}$		
$1,12 \cdot 10^{-7}$		
$1,73 \cdot 10^{-7}$		
$1,76 \cdot 10^{-7}$		
$\Delta\% = \pm 11,83$	$\Delta\% = \pm 7,78$	$\Delta\% = \pm 0,94$

Difenil-metán

Na	Br	As
$2,64 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-8}$
$2,66 \cdot 10^{-7}$	$9,45 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-8}$
$2,58 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$4,07 \cdot 10^{-8}$
$2,64 \cdot 10^{-7}$	$9,82 \cdot 10^{-7}$	
$2,18 \cdot 10^{-7}$		
$2,34 \cdot 10^{-7}$		
$\Delta\% = \pm 3,83$	$\Delta\% = \pm 7,78$	$\Delta\% = \pm 0,94$

2. táblázat

A vizsgálatok eredményei

Az előbbiekből látható, hogy szerves anyagok neutronaktivációs elemzésénél a roncsolásmentes, tisztán gamma-spektrometriás vizsgálat ezekre az elemekre vonatkozóan kielégítő pontossággal elvégezhető. Munkánkat a difenil és difenil-metán szennyezéseként jelenlévő Cl és Mn vizsgálatával kívánjuk folytatni.

I r o d a l o m

- [1] Jarett, A.A., Taylor, J.K., Activation analysis of Commercial grade toluene. North.Am.Aviation Inc. Downey, Calif, Rept. NAS - SR - Memo - 1045. /1954/
- [2] Taylor, B.A., Activation analysis of terphenyls. NAA - SR - Memo - 1327. /1955/ 6 p.
- [3] Себастьянов Ю.Г; Буланов Л.А; Каплан Е.П; Нефедов О.М; Смирнов-Аверин А.П; Атомная Энергия /1963/
- [4] Girardi, F., et Pauly, J., EUR. 432.f. /1963/

Érkezett: 1964. okt. 2.
KFKI Közl. 12.évf. 5.szám, 1964.

PNEMATIKUS GYORSBESUGÁRZÓ BERENDEZÉS

Irtta: Csőke Antal, Péter István és Kertész Károly

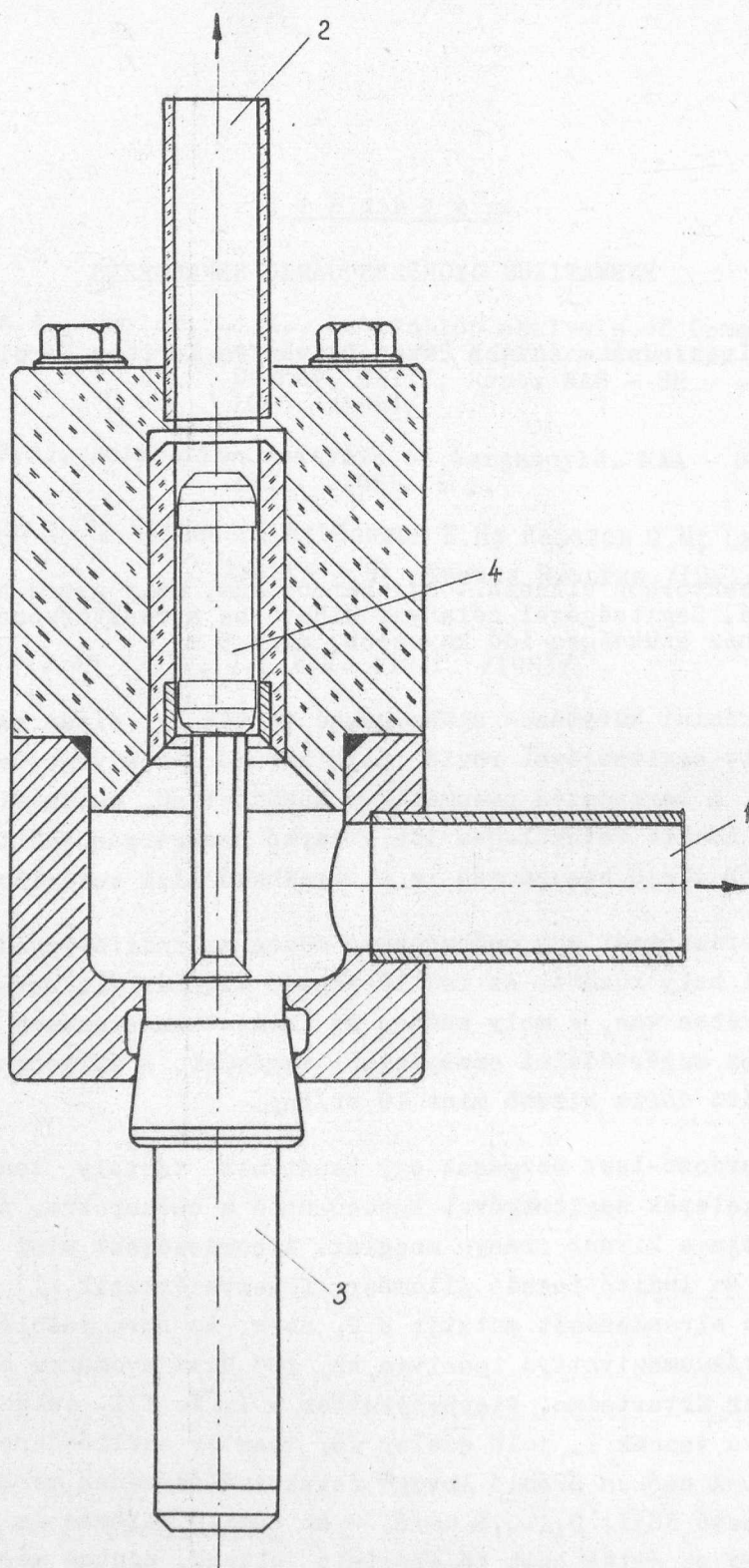
Összefoglalás

A reaktorhoz elkészült egy berendezés, mely gyors besugárzásokat tesz lehetővé. Segítségével célanyag vihető be a reaktorzónába és a visszaszállításához szükséges idő kevesebb, mint 5 mp.

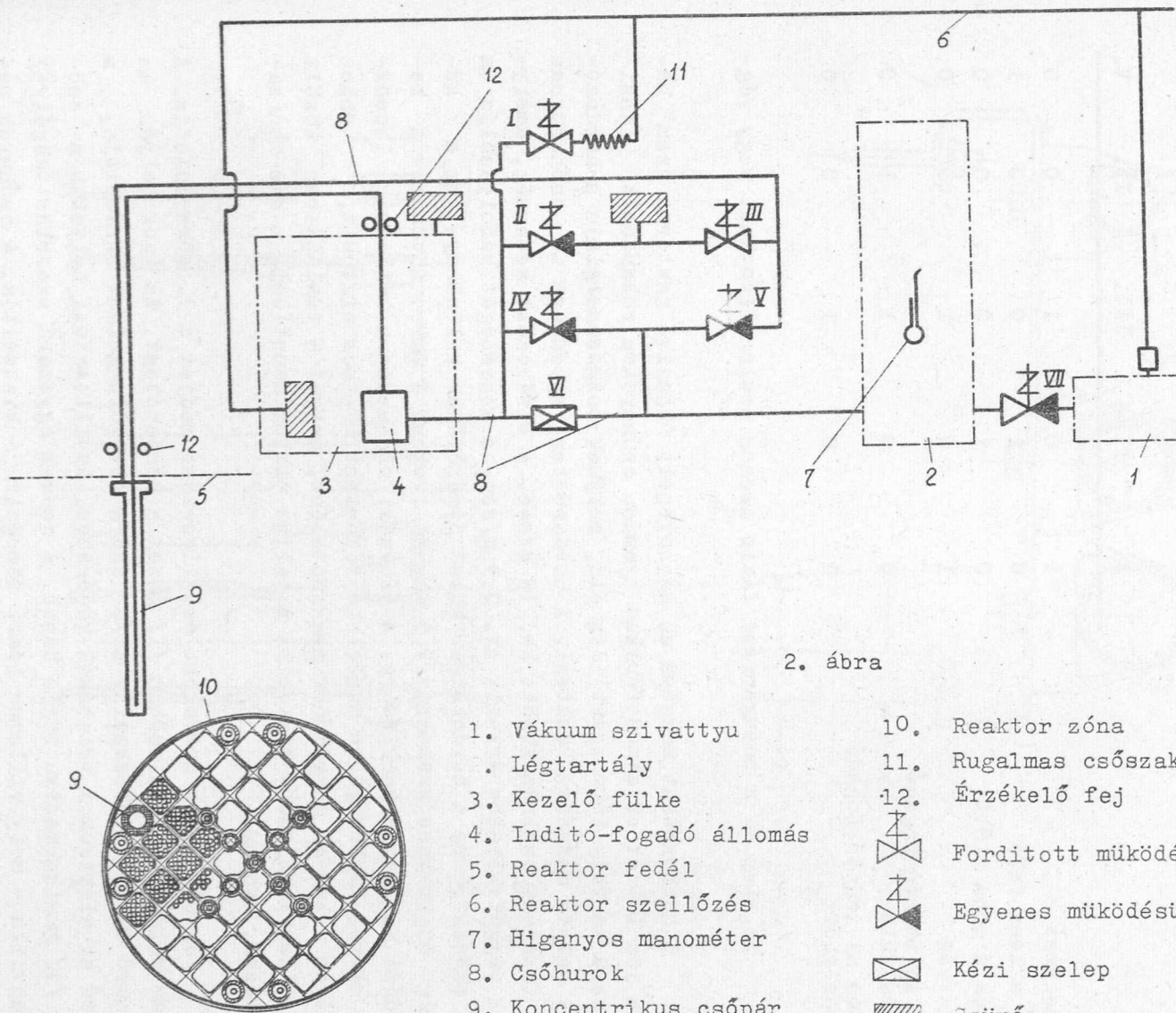
Magkémiai kutatások szükségessé tették egy olyan berendezés megépítését, mely segítségével rövid idejű besugárzások végezhetőek el a reaktorzónában. A berendezés pneumatikus működtetésű, automatikus vezérlése 1 mp-30 perc között tetszőleges ideig tartó besugárzásokat tesz lehetővé. Ennél hosszabb idejű besugárzás is elvégezhető kézi vezérléssel.

A hordozótest egy csőhurokban mozog az indító-fogadó állomás és a besugárzási hely között. Az indító-fogadó állomás /1. ábra/ egy zárt kesztyűs fülkében van, - mely azonos az intézetben szokásos zárt kesztyűs fülkével, - ez sugárvédelmi szempontból megfelel. A fülkében dolgozó személy kezén mért dózis kisebb mint 10 mr/nap.

A hordozó-test mozgását egy leszívott tartály teszi lehetővé, mely mágnesszelepek segítségével kapcsolható a csőhurokra. A szeleprendszer biztosítja a kívánt irányú mozgást. A hordozótest mind a besugárzási helyre, mind az indító-fogadó állomásra fékezve érkezik [1]. A berendezés általános elrendezését mutatja a 2. ábra. Az ábra jelöléseit felhasználva a /1/ vákuumszivattyú leszívja kb. 100 Hgmm nyomásra a /2/ tartályt, mely 250 liter ürtartalmu. Alaphelyzetben a I. és III. jelű szelepek állandóan nyitva vannak I. jelű szelep /6/ reaktor szellőzésre köti rá a csőrendszert. A csőben áramló levegő felaktiválódásának mértéke kicsi, - a csőfalon mérhető dózis 0,1-0,2 mr/ó, - az indító állomás és a reaktorfedél között. Ez az érték csak tájékoztató jellegű, pontos mérés folyamatban van.



1. ábra. 1/ Leszivott tartály felé, 2/ zóna felé, 3/ záró nyél, 4/ hordozó test.



III. jelű szelep a csőrendszer levegő utánpótlását, illetve forgalmát biztosítja szűrőn át. A besugárzási művelethez szükséges különböző munkafázisokat I-V. jelű szelepek kapcsolási kombinációi biztosítják. A különböző munkafázisokhoz tartozó szelepállások táblázatban láthatók, ahol "0" jelenti a zárt "1" nyitott helyzetet.

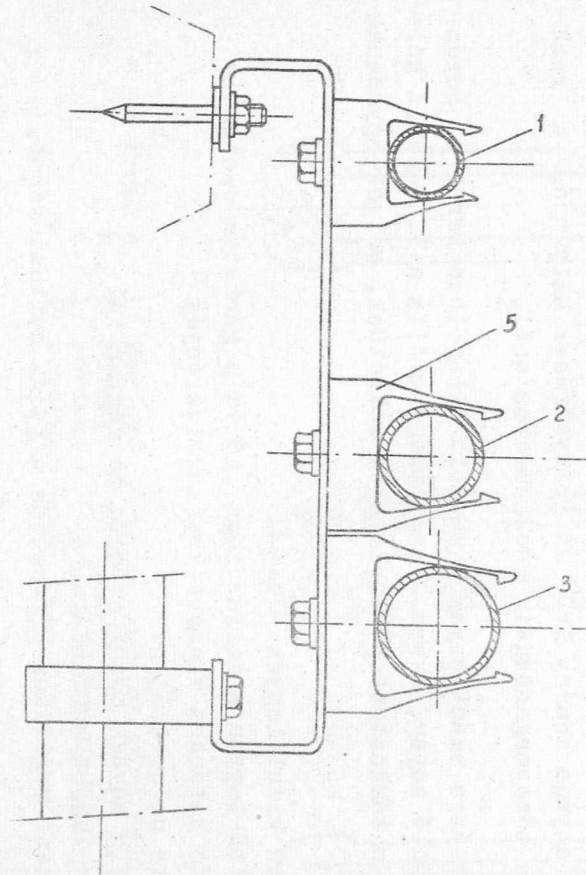
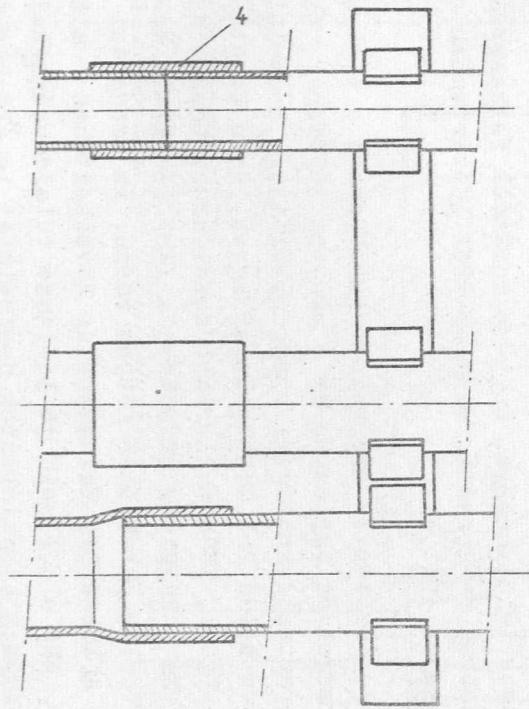
	I.	II.	III.	IV.	V.
Alaphelyzet	1	0	1	0	0
Indul a zóna felé	0	1	0	0	1
Fékezés a zóna előtt	0	1	0	0	0
Besugárzás	1	0	1	0	0
Indul az indító-fogadó állomás felé	0	0	1	1	0
Fékezés az indító-fogadó állomás előtt	0	0	1	0	0

Az alap és a besugárzási fázis azonos szelepállásoknál megy végbe.

A hordozótest mozgása az ugynevezett "beszívó csatorna üzem" hatására jön létre: az atmoszférikus nyomású csőhurokra rákapcsolt leszivott terü tartály légmozgást idéz elő, melynek mozgásenergiája a hordozótestet haladó mozgásra készíti. A hordozó-test sebessége a csőhurokban a két fékezési szakasz között kb. 15 m/sec. A lefékezett sebesség, amellyel a véghelyzetekbe érkezik bk. 0,3 m/sec. A sebességet befolyásolja a belső csőátmérő és a hordozótest külső átmérőjének különbsége. Ez a különbség az egyenes szakaszon 2,5 mm, az ívekben 4 mm-re növekszik a beékelődési veszély elkerülésére. A fékezési szakaszon a különbség lecsökken 1 mm-re. Ez önmagában megfelelő fékhatást még nem biztosít, ehhez szükséges a levegő mozgásának megszüntetése, melyet a táblázatban közölt szelepállás kombináció biztosít. A teljes ciklus menetideje - oda-vissza fékezéssel, 2x5 mp.

A csővezeték szerelési és illesztési módját a 3. ábra mutatja. A 18,5 mm belső átmérőjű csőben /1/ mozog a hordozótest. Az ívek helyén ez az átmérő 20 mm-re növekszik. A /2/ cső a levegőforgalmat biztosítja, a /3/ cső az elektromos vezeték védőcsöve. Az illesztési helyeken a csöveket /4/ gumikarmantyú fogja össze. A csövek egyszerű szerelhetőségét/5/ műanyagvilla - mely villamos ipari tömegcikk - biztosítja. A csőhurok reaktorzónába vezető része geometriai okok miatt kettősfalú csővé módosul.

A besugárzási hely a reaktorzóna középmagasságában, a 36/6 sz. "száraz" csatornában van. A feladási hely távolsága innen kb. 52 méter,



3. ábra. 1/ Munka cső, 2/ levegő forgalmat biztosító cső
3/ elektromos vezetékek védőcsöve, 4/ gumi kormantyú, 5/ szerelő villa

melyből 9 méter függőleges irányu szintkülönbség. A helyi adottságok miatt a szállítóberendezés nyomvonalán 25 iránytörés van. A berendezés csőhurok részének anyaga kemény PVC, az iránytörések helyén és a reaktorfedéltől a zóna középmagasságáig rozsdamentes acél.

A besugárzásra szánt anyag csomagolt állapotban kerül a hordozótestbe. A csomagoló anyag, kvarc, üveg, műanyagfólia stb. lehet. A hordozótesttel szemben támasztott követelmények sokrétűek, melyek egymásnak ellentmondók is:

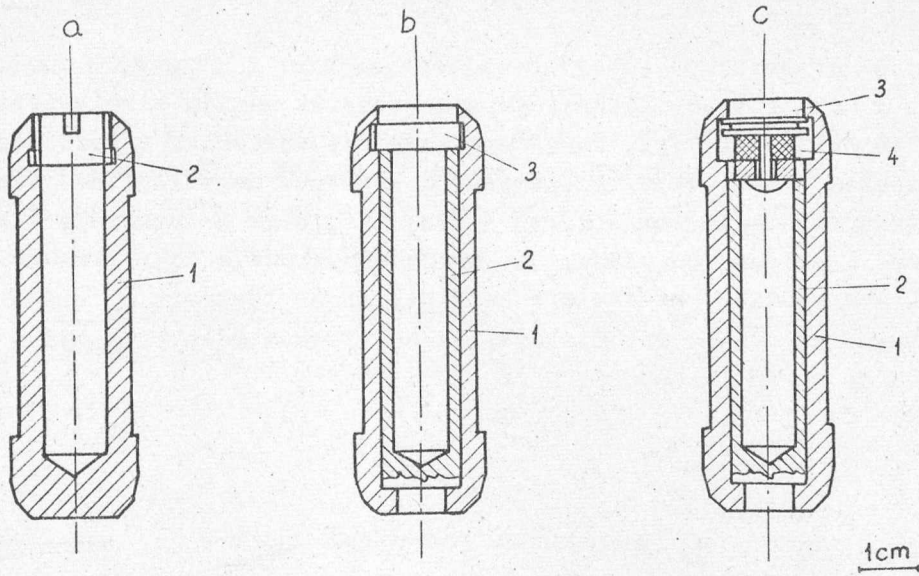
- fajsúlya kicsi legyen
- kielégítő legyen a szilárdsága, hő és sugárhatás esetén is
- sugárzás hatására kismértékben aktiválódjék
- felülete ne porlódjon
- különféle anyagi szennyeződést ne vegyen fel
- könnyen legyen megmunkálható
- szerkezeti megoldása biztosítsa a gyors nyithatóságot.

Ezeknek a követelményeknek a műanyagok közül a poliamid és a polietilén általában megfelel. A szóbanlévő rendszerhez a hordozótestek danamidból, /magyar gyártású poliamid/ - másnéven nylon - készül.

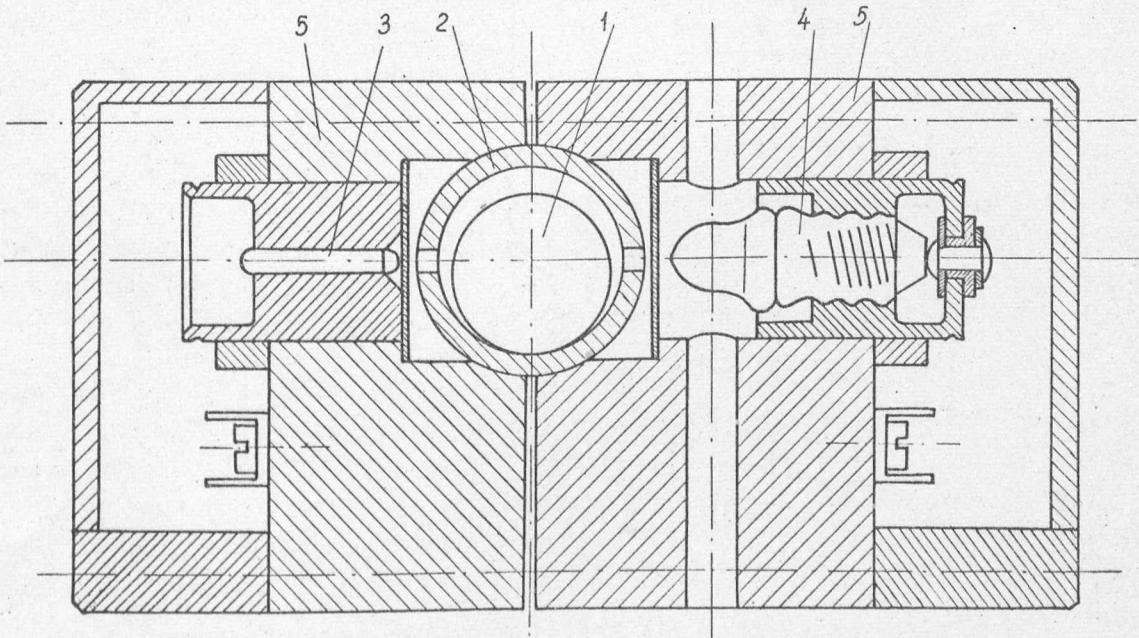
A hordozótest danamid anyaga a zóna középmagasságában kb. 5 perc múlva eléri a telítettségi aktivitást, /7,5 mp-es besugárzás után a hordozótest felületén mérhető dózis 2 mr/ó, 10 mp-el a besugárzás után/. A műanyagféleségek hátrányos tulajdonsága, hogy az ismételt felhasználással járó sugárhatásra gyorsabban öregsznek, mint ezekkel időtartamban egyenértékű folyamatos sugárzásra [2].

A felhasznált hordozótestek szerkezeti megoldásait a 4. ábra mutatja. A /4a/ szerinti megoldás egyszerű, de a menetes zárófedél nyitása időben kedvezőtlen és gyártástechnológiai szempontból is bonyolultabb, mint /4b/ megoldás. Itt a belső tok többletdarab ugyan, de a bepattanó - és nem menetesen záró - fedél, időben gyorsabb kezelést biztosít. Nyitáshoz megfelelő készülék van a kesztyűs fülkében. A /4c/ szerinti megoldás egy tervezet. A hordozótest a berendezés kényes része. Az üzemelési időszakban egy hordozótest a többszöri felhasználás következtében előregedett és eltörött. Ezért, bár a poliamid jó jellemző tulajdonságokkal rendelkezik, a polietilén anyagu hordozótestek használatát is érdemes figyelembe venni.

A jelző és vezérlőrendszer feladata kettős. Egyrészt információt szolgáltat a hordozótest helyzetéről a kezelő számára, másrészt - indítás után - automatikusan végzi a táblázatban felsorolt műveleteket.

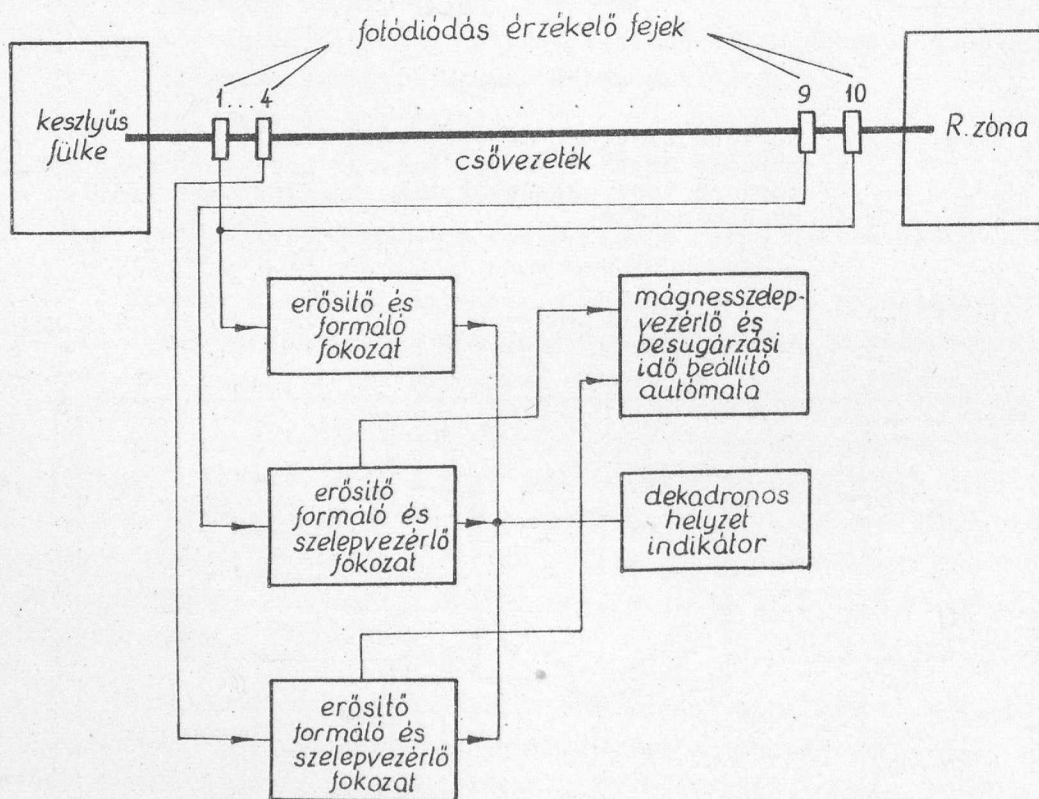


4. ábra. a./ 1/ Hordozó test, 2/ menetes záró fedél,
b./ 1/ hordozó test, 2/ belső tok, 3/ bepattanó záró fedél,
c./ 1/ hordozó test, 2/ belső tok, 3/ bepattanó fedél,
4/ rugalmas betét



5. ábra. 1/ Hordozó test, 2/ cső hurok, 3/ fotódiódás érzékelő,
4/ világító test, 5/ ház

A hordozóttest indikációja a csővezeték mentén elhelyezett 10 db fotódiódás érzékelőfej /5. ábra/ segítségével történik. A fotódiódák a velük szemben elhelyezett izzólámpáktól konstans megvilágítást kapnak. A hordozóttest elhaladásakor elzárja a fényutatót, erre a fotódióda kimenetén elektromos impulzus jön létre. A nyert impulzusok egy tranzisztoros elektronikus rendszer bemenetére kerülnek. Innen történik az erősáramú relék és mágneskapcsolók működtetése. Az elektromos rész telepítése blokk-sémában a 6. ábrán látható.



6. ábra

A kívánt besugárzási idő beállítása után egy indítógombbal hozható működésbe a berendezés. A hordozóttest - minden körülmények között való - visszahozatalát biztosítja a tartályra szerelt manométer /2. ábra/ /7/, amely automatikusan reteszeli a működtető részt, ha a tartályban lévő depresszió nem elégséges egy oda-vissza ut megtételére.

A vezérlőrendszer üzembiztonsági meghibásodása esetén a hordozóttest visszahozása a reaktorzónából a /2. ábra/ /11/ rugalmas csőszakasz el-

szorításával és a VII. jelű kéziszелеp nyitásával biztosítható.

Az eddigi tapasztalatok alapján a berendezés kielégítően működött /1964. májustól/. Fejlesztésben a további tennivaló a hordozótest anyagának és felépítésének újabb kipróbálásában és az elektronikus rendszer stabilitásának növelésében van.

Az erőssárumu részt Balogh Sándor tervezte, közreműködését ez-
uton is megköszönjük.

I r o d a l o m

- [1] Campbell, E.C. et Fetteweis, P.F., Convoyeur pneumatique rapide pour l'irradiation d'échantillons dans un reacteur
Nuclear Instruments and Methods 14. 1961.
- [2] Meinke, W.W., Chemistry and the research reactor report of on IAEA panel held in Vienna 4-8 march 1963.

Érkezett: 1964. okt. 2.

KFKI Közl. 12. évf. 5. szám, 1964.