

Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában

SZABÓ ANDRÁS*, BOGÁNC S JÁNOS,
GUNDORIN A. NYIKOLAJ és KOVÁCS ZOLTÁN

Egyesített Atomkutató Intézet, Dubna (Szovjetunió)

Erkezett: 1976. szeptember 20.

Az élelmiszerek mikroelem-tartalma felismerésének jelentősége szükségessé tette az élelmiszerminták részletesebb (több elemre kiterjedő) vizsgálatát. A különféle analitikai módszerek fejlődése eredményezte az aktivációs módszerek fejlődését is.

*Az első aktivációs analízist Hevesy György végezte 1936-ban. A módszer azóta széles körben elterjedt, s a nagy neutronfluxusú atomreaktorok megjelenésével a nyom-
elemek mennyiségi meghatározása terén az egyik legnagyobb érzékenyséű analitikai eljárásá fejlődött. Az élelmiszer-analitikán kívül napjainkban az aktivációs analízist a tudományos kutatás és a technológia számos területén (orvostudomány, a szilárdtest-
fizikai geológiai kutatás, kohászat és egyéb technológiai folyamatok ellenőrzése és szabályozása, kriminalisztika stb.) is felhasználják. A nukleáris módszerek széles körű ismertetését az atomreaktorok és nagyobb teljesítményű sugárforrások (Neutrongenerátor, Van de Graff generátor) elterjedése is indokolja.*

Az alábbiakban ismertetjük az aktivációs analízis alapjait, a mérés technikáját, az eredmények értékelését, valamint az utóbbi évek néhány fontosabb kutatási eredményét is. (Szerk.)

Az aktivációs analízis (továbbiakban AA) módszerével az anyagok elemi összetétele határozható meg. A módszer lényege, hogy a vizsgálandó mintát nukleáris részecskékkal sugározzák be, s így magreakciók révén a vizsgált elemek radioaktív izotópjait állítják elő. A besugárzott minták radioaktív sugárzásának mérésével kvalitatív és kvantitatív meghatározások végezhetőek.

Az aktiválás leggyakrabban neutronokkal történik. A neutronaktivációs analízis szempontjából az (n, φ) típusú magreakció a legfontosabb, ennek során a gerjesztett mag φ -sugárzás kibocsátásával megy át alacsonyabb energiaállapotba.

A neutronbefogást követően lejátszódó primer „stabilizálódás”, amit γ foton kibocsátása követ a besugárzással gyakorlatilag egyidőben történik és ennek eredménye legtöbbször radioaktív atommag, amely a radioaktivitás törvényeinek megfelelően tovább bomlik. Az aktivációs analízis klasszikus változata éppen ennek a radioaktív atommagnak bomlását követő radioaktív sugárzás energiájának, ill. intenzitásának mérésén alapszik.

A nukleáris szakterületen kevésbé jártas olvasó gyakran arra a következtetésre jut, hogy az (n, γ) magreakció során az aktiválást követően minden esetben csak γ sugárzó izotóp keletkezhet, holott a mérendő γ foton legtöbbször a β -bomlást követő másodlagos stabilizálódás eredménye.

A t ideig besugárzott minta aktivitását a következő képlettel számíthatjuk:

* Állandó munkahelye: Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Győr.

$$A_t = N \cdot \Phi \cdot \sigma (1 - e^{-\lambda t})$$

ahol

N a target magok száma,
 Φ fluxus

σ hatáskeresztmetszet
 λ bomlási állandó

A besugárzást 3–5 felezési időnél tovább folytatni nem érdemes, mert az $S = 1 - e^{-\lambda t}$ telítési faktor közel egységnyivé válik. Besugárzás után az aktivitás a radioaktív bomlás törvényszerűségeinek megfelelően a hűtés s a mérési idő alatt exponenciálisan csökken. Az utóbbi időben fokozott figyelmet fordítanak a prompt sugárzás mérésén alapuló módszerek fejlesztésére (1). A prompt sugárzás mérése során a mérési idő egybeesik a besugárzási idővel, s mivel a prompt sugárzás független a termékmag nukleáris tulajdonságaitól, kiküszöbölhető a klasszikus AA néhány hátránya. A termékmag nukleáris tulajdonságai az AA szempontjából akkor kedvezőtlenek, ha

a felezési idő túl rövid,
 a felezési idő túl hosszú,
 nincs γ sugárzás.

Bár azonos besugárzó fluxus esetén a prompt s a késleltetett γ sugárzás mérésén alapuló AA közül a prompt módszer a nagyobb érzékenységgű, a prompt eljárás legtöbb esetben mégsem versenyképes a radiaktivációs módszerrel. Ennek oka az, hogy prompt mérés esetén a neutronnyalábot kollimátoron keresztül a reaktor biológiai védelmén kívül hozzuk, s így $10^4 - 10^6$ nagyságrendű fluxuscsökkenés lép fel. Tükrös neutronvezető csövek alkalmazásával azonban a fluxuscsökkenés jelentősen mérsékelhető, s ez a jövőben várhatóan megnyitja az utat a prompt módszerek szélesebb körben történő alkalmazása terén (2). A neutronvezető csövek alkalmazásának másik nagy előnye a nagymérvű γ háttér csökkenés is.

Az analitikai feladat általában a következő: egy élelmiszermintában adott számú mikroelemet (pl. Cu, As, Sb) kell meghatározott relatív pontossággal (pl. 10%) egy adott érzékenységi tartományban (pl. 0,1–10 ppm). A feladat megoldásához mindenekelőtt meg kell ismerkedni a kérdéses elemek izotópjainak nukleáris adataival (hatáskeresztmetszet, bomlási mód stb.), s ezek alapján ki kell választani az AA céljára legmegfelelőbb magreakciót. A besugárzó-, mérő- és értékelőrendszer főbb paramétereinek (fluxus, detektálási határfok stb.) ismeretében számítással közelítőleg meghatározható az AA módszer érzékenysége a kérdéses elemekre. Így eldönthető, hogy az elemzés elvégezhető-e a kívánt érzékenységgel, vagy pedig célszerűbb más módszer alkalmazása.

AA során a besugárzás előtt lehetőleg el kell kerülni a mintával kapcsolatos kémiai műveleteket, hiszen a reagensek esetleges szennyezései megváltoztathatják a minta eredeti nyomelem koncentrációját. Egyes esetekben azonban szükség lehet a besugárzás előtt különböző kémiai műveletek elvégzése, pl. ha a minta néhány főkomponense jelentősen aktíválódik, s a besugárzás után extrém nagy aktivitásokat kellene feldolgozni, ami nehézkes és kockázatos is.

Sugárforrások

AA céljaira elsősorban neutronokat, ezen kívül γ fotonokat s töltött részecskéket (protont, deuteron, tritont, ^3He -ot, ^4He -ot) használnak. Neutronok atomreaktorokból, izotópforrásokból, neutrongenerátorokból és gyorsítókból nyerhetők. A neutronokat energiájuk szerint több csoportba sorolhatjuk, AA céljaira a termikus (10^{-3} eV–0,5 eV), az epitermikus (0,5–100 eV) és a gyors (0,1 keV–100 MeV) energiataromány használatos.

A legnagyobb neutronfluxus előállítására a reaktorok képesek. A KFKI reaktora pl. 10^{13} , a Műszaki Egyetemé pedig 10^{11} $\text{n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ nagyságrendű termikus neutronfluxusú. Promt γ sugárzás mérésnél a stationárius reaktornál jóval előnyösebben alkalmazható az impulzusreaktor, itt ugyanis jobb a háttérviszony. Ilyen impulzusreaktor a dubnai Egyesített Atommagkutató Intézet 30 kW teljesítményű IBR-30, s üzembehelyezés előtt álló 4 MW teljesítményű IBR-2 reaktora, amelyeken promt méréseket végzünk félvezetőtechnikai és biológiai anyagok vizsgálatára (3, 4, 5).

A jelenleg használt neutron termelő izotópporrások közül a legkedvezőbbnek a ^{252}Cf forrás tűnik. Előnye, hogy kis méretű, s intenzív forrás, 1 mg ^{252}Cf mintegy 10^9 n sec^{-1} fluxusú (6).

Az utóbbi években az AA-ben egyre inkább tért hódítottak a neutrongenerátorok. A leginkább elterjedt neutrongenerátor típus (ilyen a hazai gyártmányú KFKI NA-2 is) a ^3H (d, n) ^4He un. D-T reakció felhasználásán alapul, s a reakcióban 14 MeV energiájú neutronok keletkeznek.

A gyorsítók közül AA céljaira elsősorban ciklotront és Van de Graff generátort használnak. Egyes esetekben azonban alkalmazásra kerülnek a betatronok, mikrotronok és lineáris gyorsítók is (7, 8).

Az élelmiszeralitikai szempontból fontos elemek nagy része termikus neutronos besugárással meghatározható. Az AA érzékenységet 10^{13} $\text{n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ besugárzó fluxus esetén néhány elemre az 1. táblázat mutatja.

1. táblázat

Az AA érzékenysége 10^{13} $\text{n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ termikus neutronfluxus esetén

Elem	Magreakció	$T_{1/2}$	Érzékenység (μg)
Na	^{23}Na (n, γ) ^{24}Na	15 h	$8 \cdot 10^{-6}$
Mg	^{26}Mg (n, γ) ^{27}Mg	9,5 min	$3 \cdot 10^{-3}$
K	^{41}K (n, γ) ^{42}K	12,5 h	$3 \cdot 10^{-4}$
Ca	^{48}Ca (n, γ) ^{49}Ca	8,8 min	$4 \cdot 10^{-3}$
Mn	^{55}Mn (n, γ) ^{56}Mn	2,6 h	$3 \cdot 10^{-6}$
Cu	^{63}Cu (n, γ) ^{64}Cu	12,8 h	10^{-5}
Zn	^{68}Zn (n, γ) ^{69}Zn	13,8 h	$9 \cdot 10^{-4}$
As	^{75}As (n, γ) ^{76}As	26,5 h	$5 \cdot 10^{-5}$
Sn	^{122}Sn (n, γ) ^{123}Sn	40 min	$3 \cdot 10^{-3}$
Hg	^{196}Hg (n, γ) ^{197}Hg	24 h	10^{-4}

Számos elem azonban egyáltalán nem, vagy csak nagyon kevésbé aktiválódik termikus neutronokra. Ide tartoznak a $Z = 10$ -nél kisebb rendszámú elemek (Li, Be, B, C, N, O, F), valamint a Si, P, S, Cr, Fe, Os, Pb és Bi. Ezen elemek meghatározására a gyorsneutronok (9), a nagy energiájú γ fotonok (10) vagy a töltött részecskék (11) alkalmazása célszerű. Töltött részecskékkel végzett aktiváció során azonban figyelembe kell venni, hogy míg neutronokkal és nagy energiájú γ fotonokkal végzett aktiválás során a minta térfogata homogénen aktiválódik, addig a töltött részec az anyag felső, néhányszor 10μ vastag rétegében elnyelődnek (12).

Megfelelő fluxus esetén mint korábban említettük a promt sugárzás mérése is alkalmas az analitikai feladat megoldására. A dubnai IBR-30 impulzusreaktorral félvezető anyagok B tartalmát promt α sugárzás mérésével, különböző biológiai anyagok (élelmiszerek, növényi termékek, csontok stb.) egyes makro- és mikroelem tartalmát (Na, K, Ca, Mg, Cl, Cu, Cd) promt γ sugárzás mérésével határozzuk meg. Egyes, promt γ sugárzás mérésével kedvezően meghatározható, élelmiszermémi szempontból fontos elemekről a 2. táblázat tájékoztat.

Promt γ sugárzás mérésével kedvezően meghatározható elemek

Targetmag	Izotóp előfordulás %	(n, γ) hatáskeresztmetszet (barn)	Termékmag felezési idő
^9Be	100	0,009	$2,7 \cdot 10^6$ év
^{12}C	98,89	0,003	stabil
^{14}N	99,63	0,08	stabil
^{16}O	99,76	0,0002	stabil
^{19}F	100	0,01	11 sec
^{24}Mg	78,70	0,03	stabil
^{35}Cl	75,53	44	$3 \cdot 10^5$ év
^{39}K	93,10	2,2	$1,3 \cdot 10^9$ év
^{40}Ca	96,97	0,2	$7,7 \cdot 10^4$ év
^{52}Cr	83,76	0,8	stabil
^{56}Fe	91,66	2,5	stabil
^{58}Ni	67,88	4,4	$8 \cdot 10^4$ év
^{113}Cd	12,26	20 000	stabil
^{199}Hg	16,84	2 000	stabil

Mérőberendezések

A korábbi években az AA-ben a scintillációs detektorokat alkalmazzák, ezek felbontóképessége a ^{137}Cs 662 keV energiájú γ vonalára 5–10%. Az elmúlt évtizedben azonban megjelentek, s rohamosan teret hódítottak a felvezető Ge(Li), Si(Li) detektorok, ezek energiafelbontása egy nagyságrenddel jobb, mintegy 1–3 keV(13).

A nagy neutronfluxusú atomreaktorok elterjedésével s a jó felbontóképességű felvezető detektorok és több ezer csatornás amplitúdóanalizátorok alkalmazásával az aktivációs analízis az egyik legnagyobb érzékenységű analitikai eljárásá vált. A nyomelemek kimutatására alkalmas módszerek összehasonlítása a 3. táblázatban látható.

3. táblázat

Nyomelemek kimutatására alkalmas módszerek összehasonlítása

Módszer	900–10	10–0,1	< 0,1	Összesen
	$\times 10^{-9}$ g érzékenységgel kimutatható elemek száma			
spektrofotometria	39	18	0	57
lángfotometria	32	31	3	66
atomfluoreszcencia	0	13	10	23
izotóphígítás	0	10	27	37
emissziós spektroszkópia	36	25	0	61
atomabszorpció	27	22	0	49
tömegspektrometria	0	47	36	83
neutronaktiváció	16	37	14	67

Az AA módszere főleg akkor előnyös, ha tisztán műszeres úton, azaz roncsolásmentesen végezhető el. AA-ben jelenleg a törekvések a spektrumok automatikus kantitatív értékelésére, valamint a standardizálás egyszerűsítésére irányulnak. Egyre elterjedtebben használják a kis számítógépeket (ezek memóriája 8–32 K) mérésvezérlésre, a spektrumok kiértékelésére s számítástechnikai feladatok megoldására (14). AA-sel – újabban aktivációs spektrometriának is nevezik – az analízis munkaműveleteinek automatizálásával s számítógépes spektrumkönyvtár

alkalmazásával több mint 80 elem határozható meg legalább 20–30% pontossággal (15). A komparátormódszer – itt a nukleáris konstansokat nem táblázatból vesszük, hanem egy alkalmasan választott monitorra vonatkoztatva kísérletileg megmérjük – további fejlődésével azonban a módszer pontossága már várhatóan eléri az 5–10%-ot, ami az esetek jelentős többségében már kielégítő (16).

Az AA alkalmazása az élelmiszerkémiában

A következőkben röviden – természetesen a teljesség igénye nélkül – áttekintünk néhány olyan közleményt, amely az utóbbi években jelent meg, s a szerzők az egyes elemek meghatározására az AA módszerét használták.

Hoffman és mtsai (17) pálinkában határozták meg a Zn, Pb, Mn, Cu, Hg, Na koncentrációját neutronaktivációval. 5 g mintát aktiváltak 10 percig, a fluxus 10^{13} n cm^{-2} sec^{-1} volt, s NaJ(Tl) szcintillációs detektort alkalmaztak.

Kiszt és mtsai (18) különböző talajok, növények és emberi testszövetek Sr és Ba tartalmát határozták meg. A mérések során 100 mg mintát sugároztak be 2–5 percig 10^{13} n cm^{-2} sec^{-1} fluxussal.

Rusztamov és mtsai (19) 0,2–0,5 g minta 10^{13} n cm^{-2} sec^{-1} fluxussal történő 20 órás besugárzása után Ge(Li) detektorral mérték különböző növények Co, Sc, Sb, Cs, Zn és Fe tartalmát.

Schelenz és Diehl (20) mérései szerint a különböző élelmiszerek (burgonya, liszt, hús, gyümölcsök) átlagos Hg tartalma 0,01–0,001 ppm, míg a halhúsnál 0,1–1,6 ppm Hg koncentrációt mértek. A méréseket 150 mg mintából végezték 3 napos, $3 \cdot 10^{13}$ n cm^{-2} sec^{-1} fluxusú besugárzás után.

Csöke és mtsai (21) a KFKI Kémiai Főosztályán növényi minták N, P és K tartalmának meghatározására dolgoztak ki aktivációs módszert.

Bolton és Hopke (22) baromfiipari termékek arzén tartalmát határozták meg $2 \cdot 10^{12}$ n cm^{-2} sec^{-1} fluxusú, 100 perces besugárzás után 50 cm^3 -es, 2,1 keV felbontású Ge(Li) detektorral. A mérések szerint pl. a tojás As tartalma $0,15 \pm 0,07$, a csirkemájé pedig $0,29 \pm 0,07$ ppm.

4. táblázat

A darmstadti ivóvíz elemei

Elem	Koncentráció ng/g = ppb egységben	
	ivóvíz	a kvantitatív meghatározás határa
As	2	0,1
Au	–	0,001
Br	35	0,02
Ca	77 000	500
Cd	< 1	0,5
Co	< 0,03	0,05
Cr	< 0,3	0,5
Cu	< 100	100
Eu	0,0025	0,002
Fe	< 35	10
Hg	< 0,03	0,05
K	–	20
La	1,6	0,1
Mo	10	0,2
Na	10 000	10
Ni	100	100
Sb	< 0,1	0,01
Sc	< 0,005	0,005
Se	1,1	0,1
U	4,9	0,05
Zn	615	0,5

Chellapan és mtsai (23) a tej Cd és Hg tartalmát határozták meg 25 cm³-es Ge(Li) detektorral, 5 · 10¹² n cm⁻²sec⁻¹ fluxusú 6–12 órás felaktiválás után. Közlésük szerint a tej 0,12–0,34 ppm kadmiumot, s 0,04–0,08 ppm higanyt tartalmaz.

Lieser és Neitzert (24) ivóvíz nyomelem összetételét vizsgálták, 200 cm³ vizet kvarc ampullában 1 napon át 10¹⁴ n cm⁻²sec⁻¹ fluxussal sugároztak be. A darstadt-i ivóvíz átlagos összetételét – méréseik szerint – a 4. táblázat tartalmazza.

Az összeállításból látható, hogy elemi analízisre az AA az élelmiszerkémiában is kiterjedten alkalmazható. Bár Magyarországon az atomreaktorral vagy gyorsítóval végzett mérések behatároltak (KFKI, Műegyetemi reaktor, ATOMKI), de a neutrongenerátoros s a neutron termelő izotópporrást felhasználó mérés technika lehetővé teszi több aktivációs analitikai mérőhely létrehozását is, s így az AA élelmiszeralitikai vizsgálatokra történő széles körű felhasználását.

I R O D A L O M

- (1) Szabó E., Simonits A.: Aktivációs analízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1973.
- (2) Farnoux, A., Hennion, B., Fagot, J.: Description et caracteristiques neutroniques du tube conducteur de neutrons installe pres du reacteur EL-3. SM-104/30, 353–380
- (3) Bogács, J.: Izotóptechnika, 14, 493, 1971.
- (4) Нго Куок Бьу, В. Я. Воронцов, Фам Куанг Диен, Е. Л. Журавлева, Фам Зуи Хиен: Радиохимия, 15, 853, 1973.
- (5) Верач Я., Дюлаи Й., Набь А., Назаров В. М., Шереш З., Язвцикий Ю. С., Isotopenpraxis, 11, 1975.
- (6) Verot, J. L., Jaumier, J. J.: Inform. chim., 137, 179, 1974.
- (7) Броуцын В. К., Самосюк В. Н., Ципенюк Ю. М.: Атомная Энергия, 32, 383, 1972.
- (8) Капица С. П., Мартьянов Ю. Т., Самосюк В. Н., Сулин В. В., Ципенюк Ю. М.: Атомная Энергия, 37, 356, 1974.
- (9) Срапеняни Р. А.: Ташкент, ФАН, 100, 1974.
- (10) Kosta, L., Dermel, M., Sluneko, J.: High energy photon activation. Pure and Appl. Chem., 37(1–2), 249–281, 1974.
- (11) Мазитов Б. С., Муминов В. А., Мухамедов С. Б.: Прикл. ядер. Использование заряженных частиц для анализа содержания легких элементов. Атомиздат, Москва, 1974.
- (12) Buidosó E.: Fizikai Szemle, 25, 85, 1975.
- (13) Deme S.: Félvezető detektorok magsugárzás mérésére. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.
- (14) Bódis, D., Keömléy G., Pernecki G.: Izotóptechnika, 18, 132, 1975.
- (15) Simonits A., Bereznaí T.: Izotóptechnika, 18, 49, 1975.
- (16) Simonits A., De Corte F., Hoste J.: J. Radioanal. Chem., 24, 31, 1975.
- (17) Hoffmann, C. M., Brunelle, R. I., Prom, M. J., Matrin, G. E.: J. A. O. A. C., 51, 580, 1968.
- (18) Кист А. А., Лобанов Б. М., Свиридова А. И., Хатамов Ш.: Ташкент, ФАН, 95, 1971.
- (19) Рустамов Р., Орестова И. И., Хатамов А. А., Кист А. А., Тушкова Р. Я.: Атомная Энергия, 33, 975, 1972.
- (20) Schelenz, R., Diehl, J. D.: Anwendung der Neutronenaktivierungsanalyse zur Quecksilberbestimmung in Lebensmitteln. BMFT–FB K 73–32, Kernforschung, Karlsruhe, 1973.
- (21) Csöke, A., Bakos L., Andráš L.: Izotóptechnika, 17, 498, 1974.
- (22) Bolton, V. A., Hopke, P.H. K.: J. Radioan. Chem., 25, 299, 1975.
- (23) Chellapan, S., Pedersen, K. B., Plaza, H.: J. Radioan. Chem., 32, 173, 1976.
- (24) Lieser, K. H., Neitzert, V.: J. Radioan. Chem., 31, 397, 1976.