

Aktivációs analízis az élelmiszer-analitikában IV.

SZABÓ S. ANDRÁS* SZASIN L. IGOR**

* Mezőgazdasági és Élelmézésügyi Minisztérium, Szakoktatási és Kutatási Főosztály
** Egyesített Atomkutató Intézet, Neutronfizikai Laboratórium, Dubna, Szovjetunió

Érkezett: 1982. szeptember 5.

Bevezetés

Az aktivációs módszer élelmiszer-analitikai célokra történő alkalmazhatóságát bemutató cikksorozatunk I. részében (1) az aktivációs analitika elvi alapjait, a mérés technika lényegét, a mérőberendezéseket, II. részében (2) szárított paradicsom egyes mikroelemeinek neutronaktivációval történő meghatározását, III. részében (3) pedig különböző biológiai eredetű minták (állati testszövetek) makroelem tartalmának aktivációs analízissel történő mérését ismertettük. E vizsgálati eljárások az ún. klasszikus, vagy késleltetett aktivációs analízis elvén alapultak, azaz a minták megfelelő neutronfluxussal történő besugárzása (felaktiválása) után – a paradicsom minták mérésére a BME kísérleti atomreaktorán, az állati testszövetminták összetételének mérésére a dubnai Atomkutató Intézet IBR–30 elnevezésű impulzusüzemű reaktorán került sor – a besugárzás következtében keletkezett, adott felezési idejű radioaktív izotópok sugárzásának detektálásával történt a mérés.

Jelen közleményünkben a prompt aktivációs analitikai módszert ismertetjük, s bemutatjuk a fehérje- s a börtartalom meghatározásra történő alkalmazhatóságát.

A prompt aktiváció elve és analitikai jelentősége

A prompt aktivációs analízis alapja az, hogy a nukleáris kölcsönhatás (pl. neutronokkal történő besugárzás) következtében a vizsgálandó anyag atomjai gerjesztett állapotba kerülnek, s ebből a gerjesztett állapotból úgy szabadulnak meg, hogy a magreakciót (pl. neutronbefogás) követő 10^{-10} – 10^{-15} s időtartamon belül – azaz lényegében a magreakcióval azonos időben – az adott elemre jellemző energiájú, ún. prompt γ sugárzást emittálnak. Ez a prompt sugárzás független a minta felaktiválódásából származó, ún. késleltetett sugárzástól, s regisztrálása csak a besugárzással azonos időben (s a sugárnyalábtól térben nem elválasztva) lehetséges.

Az utóbbi években egyre szélesebb körben kerültek alkalmazásra a különböző prompt mérési eljárások. Alkalmazásuk elsősorban akkor célszerű, ha a vizsgálandó komponensek klasszikus aktivációs módszerrel, azaz radioaktivációs úton nem mérhetők. Ilyen eset akkor fordul elő, ha a magreakcióban keletkező radioaktív izotópnak túl hosszú a felezési ideje (s így nagyon hosszú felaktiválásra lenne szükség), ha nagyon rövid a keletkező izotóp felezési ideje (azaz lebomlik, mire a besu-

gárgőhelyről a mérőhelyre jut), vagy ha a besugárzás következtében nem keletkeznek γ -sugárzó izotóp.

A prompt módszer egyik nagy előnye, hogy azonos besugárzási fluxus esetén lényegesen nagyobb érzékenységgű, mint a klasszikus radioaktivációs módszer (4). Hogy ennek ellenére jelenleg a legtöbb elemre a prompt módszer még nem versenyképes a radioaktivációs módszerrel, annak az az oka, hogy – lévén prompt mérési eljárás esetén a besugárzási és mérési idő egybeesik – a vizsgálandó minta reaktoros besugárzás esetén nem az aktív zónában, hanem a reaktor biológiai védelmén kívül, egy kollimált sugárnyalábban kerül besugárzásra, aminek következtében $10^4 - 10^6$ nagyságrendű fluxuscsökkenés lép fel az aktív zónában mérhető fluxushoz képest. Ezt a nagymérvű fluxuscsökkenést pedig a legtöbb esetben nem képes kompenzálni a prompt módszer nagyobb érzékenysége.

Hogy a prompt módszerek alkalmazhatóságának mégis igen komoly perspektívája van, az három okkal magyarázható. Az első az, hogy egyre több nagyfluxusú sugárforrás áll rendelkezésre, amelyek fluxusa bőven elegendő a prompt módszerrel végzendő, megkívánt pontosságú analízisekhez. A másik az, hogy az ún. tükrös neutronvezetők alkalmazása – ennek alapelve a termikus, tehát kis energiájú neutronok total-reflexiója – lehetőséget nyújt arra, hogy pl. a reaktor aktív zónájából a termikus neutronokat viszonylag kis fluxuscsökkenéssel kihozzuk a biológiai védelmen kívül, azaz a mérőhelyre. Ily módon, itt tehát nem érvényes az a törvény, mely szerint a fluxus a távolság négyzetével fordítottan arányos. Ilyen tükrös neutronvezetőket használnak pl. Grenoble-ban, a Laue-Langevin intézet reaktorán, vagy Dubnában, az IBR-2 elnevezésű, 4 MW teljesítményű impulzusüzemű reaktoron. A neutronvezetők alkalmazásának másik nagy előnye a nagymérvű γ háttér csökkenés. S végül a harmadik ok, az impulzusüzemű sugárforrásoknál az ún. repülési-idő technika (time-of flight technique) kihasználásának lehetősége, amellyel jelentős háttércsökkentés érhető el. Miután pedig a mérési módszer érzékenységét alapvetően a hasznos/zavaró jel aránya határozza meg, az ily módon elérhető háttércsökkentéssel viszonylag kisfluxus esetén is jó az érzékenység.

A következőkben két konkrét mérés (nitrogén- és bórmeghatározás) kapcsán bemutatjuk a prompt neutronaktivációs mérőmódszer élelmiszer-kémiai jellegű vizsgálatokra történő felhasználhatóságát.

Nitrogén (fehérje)-tartalom mérés prompt (n, γ) reakcióval

Ismeretes, hogy az élelmiszer-kémiában a fehérjetartalom mérés döntő fontosságú, hisz élelmi anyagainknak talán leglényegesebb komponense a fehérje. Az utóbbi években a fehérjemeghatározás területén lényegében 2 fő irányban folytak a kutatások, részben a meghatározás automatizálása, részben pedig új, gyors módszerek kidolgozása irányában (5), (6). Az új, viszonylag gyors módszerek vagy az eredeti Kjeldahl-eljárás módosítására irányulnak, s azt meggyorsítják (7), (8), vagy pedig új, leggyakrabban spektrofotometriás mérésen alapuló vizsgálati eljárásról van szó (9), (10), (11), (12).

A fehérje-meghatározásra szolgáló kémiai analitikai módszerek roncsolásos eljárások. Újabbban azonban az élelmiszer-analitikán belül egyre kiterjedtebben alkalmaznak olyan fizikai ill. magfizikai elven alapuló mérési technikákat, amelyek az egyes komponensek roncsolásmentes meghatározását is lehetővé teszik. Ilyen roncsolásmentes mérésre nyújt lehetőséget pl. az ún. NIR (near infra-red) technikán alapuló optikai összetétel-analizátor (13).

Roncsolásmentes fehérje (nitrogén)-meghatározást az aktivációs analízis is lehetővé tesz. A mérés alapelve az, hogy a nitrogéntartalmat a termikus neutronokra végbemenő

$$^{14}\text{N}/n, \gamma/^{15}\text{N}$$

magreakcióban a neutronbefogást követő prompt γ sugárzás mérésével határozzuk meg, a fehérjetartalmat pedig a nitrogéntartalomról számítjuk, hús esetében pl. 6,25-tel való szorzás útján.

Az 1. táblázat a neutronok energia szerinti csoportosítását, a 2. pedig néhány élelmiszer-kémiai szempontból fontos elem maximális prompt γ energiáját mutatja (14), (15). Megjegyezzük, hogy az aktivációs analitikában elsősorban a termikus tartomány használatos, a neutronenergia növekedésével ugyanis – általában – csökken a reakció neutronbefogási hatáskeresztmetszete, azaz a módszer érzékenysége. A termikus neutronok legvalószínűbb energiája egyébként 0,025 eV, s ez kb. 2170 m/s neutronsebességel ekvivalens.

1. táblázat

A neutronok energia szerinti csoportosítása

Neutronok	Energiatartomány (eV)
Hideg neutronok	10^{-3}
Termikus neutronok	$10^{-3} - 0,5$
Epitermikus (rezonancia) neutronok	$0,5 - 10^5$
Gyors neutronok	$10^5 - 10^7$
Últragyors neutronok	10^7

2. táblázat

Néhány élelmiszer-kémiai szempontból fontos elem legnagyobb prompt γ energiája

Elem	Maximális prompt	Energia (MeV)
N	10,83	
F	6,60	
Na	6,40	
Mg	9,28	
P	7,94	
S	8,64	
Cl	8,58	
K	7,77	
Ca	7,31	
Mn	7,27	
Co	7,49	
Cu	7,91	
Zn	9,12	
Mo	8,37	
Cd	9,04	
Sn	9,33	
I	6,74	
Hg	6,46	

A 2. táblázat alapján megállapítható, hogy a nitrogén kivételével valamennyi elem maximális prompt γ sugárzása 10 MeV-nél kisebb érték. Lévén a nitrogén esetében viszont 10,83 MeV a prompt γ sugárzás maximális energiája, a gamma vonal mérése nagyon érzékeny nitrogéntartalom mérést tesz lehetővé, hisz a zavaró γ háttér minimális.

Néhány éve a KFKI Kémiai Főosztályának aktivációs analitikával foglalkozó csoportja kezdett vizsgálatokat mezőgazdasági termékek (búza, kukorica) fehérjetartalmának prompt (n, γ)-reakcióval történő meghatározására (16), (17), (18), (19). Két mérőrendszert dolgoztak ki, az egyik – amely tetszőleges helyre telepíthető – neutronforrásként hordozható Pu – Be forrást alkalmaz, s mérésre egy NK-225 típusú spektrométerhez kapcsolt NaI(Tl) detektor szolgál. A másik rendszer a KFKI reaktorának

egyik vízszintes csatornájára van telepítve, s a mérőrendszer félvezető Ge(Li) detektorból sokcsatornás amplitúdóanalizátorból áll.

Ilyen prompt (n, γ) aktivációval határozta meg gabonák fehérjetartalmát Tiwari is (20), (21). Tiwari ^{241}Am – Be forrást használt, s a γ sugárzás regisztrálására NaI(Tl) detektor szolgált, $10^6 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fluxus esetén 100 g mintát 100 s ideig mérve a meghatározás standard deviációja mintegy 1%-nak adódott.

Bórmérés a $^{10}\text{B}/n, \alpha/{}^7\text{Li}$ reakció alapján.

A bór a növényi szervezetek számára esszenciális mikroelem. Bórhány esetében jellegzetes tünetek lépnek fel, ilyen pl. a répa szívrothadása, gyümölcsökön barna, nektrotikus foltok jelentkezése. Az egyszikűek egyébként kevesebb bórt igényelnek, mint a kétszikűek.

Ugyanakkor egy adott koncentrációhatár felett a bór már toxikus hatású, s igen figyelemreméltó, hogy a szükséges bőrellátottsági szint s a már toxikus határ közötti intervallum nem túl széles (22). A 3. táblázatban néhány növény fiziológiai-lag minimálisan szükséges bórkoncentrációja, valamint a már toxikus küszöb-koncentráció értéke látható (22), (23), (24). Magyarországon egyébként több helyen – pl. alföldi és badacsonyi szőlőültetvényeken – krónikus bórhány volt tapasztalható, s ezt csak bőrtrágyázással lehetett megszüntetni (23).

3. táblázat

Az IBR – 30 impulzusüzemű reaktor reaktoros és gyorsító üzem módjára jellemző néhány paraméter

Jellemző paraméter	Reaktoros üzem mód	Gyorsító üzem mód
Átlagos teljesítmény (kW)	25	8
Frekvencia (s^{-1})	5	100
Vízmoderátor vastagság (cm)	9	4
Átlagos termikus neutronfluxus a 2. csatornán, 10 m-re az aktív zónától ($\text{n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$\sim 10^7$	$\sim 10^7$
%-os neutronarány $E_n < 0,4 \text{ eV}$	38	11
$E_n < 0,4 - 400 \text{ eV}$	22	14
$E_n < 400 - 0,56 \cdot 10^6$	eV 23	29
$E_n < 0,56 \cdot 10^6 \text{ eV}$	17	46

Az emberi és állati szervezetek számára a bór toxikus, s az a bórkoncentráció, amit a növények még könnyedén elviselnek, emberen és állaton egyaránt súlyos, klinikai tünetekben is megnyilvánuló megbetegedést – bőr-enteritisz – okozhat (25). Az a tény, hogy a bór a növények számára nélkülözhetetlen mikroelem, nagyobb koncentrációban azonban már fitotoxikus, s így a bőrtrágyázást nagyon körültekintően, óvatosan kell végrehajtani, valamint, hogy emberre és állatra toxikus hatású, nagyszámú bóranalízist tesz szükségessé a talaj-növény-állat-ember biológiai lánc valamennyi elemében, s megköveteli érzékeny analitikai módszerek alkalmazását.

Bórvizsgálata kiválóan alkalmas a prompt neutronaktiváció, ami roncsolásmentes mérés tesz lehetővé. A mérés a termikus neutronokra lejátszódó $^{10}\text{B}/n, \alpha/{}^7\text{Li}$ magreakción alapul, s a nagy érzékenységet a reakció extrém nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete ($\sigma \sim 3800$ barn) biztosítja. A természetes bórban egyébként 19,6%-os gyakorisággal fordul elő a ^{10}B izotóp.

A mérés során lényegében 2 lehetőség van a bórkoncentráció meghatározására. Vagy az (n, α) reakcióban keletkező α -részecskéket detektáljuk, vagy pedig γ -spektrometrián mérünk. Az (n, α) reakcióban ugyanis gerjesztett állapotú ${}^7\text{Li}$ mag keletkezik, amely úgy stabilizálódik, hogy 478 keV energiájú prompt γ fotókat emittál.

Az ÉLELMISZERVIZSGÁLATI KÖZLEMÉNYEK-ben korábban megjelent dolgozatunkban (26) már ismertettük a bórmérésre kidolgozott módszerünket, s beszámoltunk néhány növényi élelmiszer bórtartalmának vizsgálata során kapott eredményeinkről. Itt – az ismétlések elkerülése céljából – csak néhány kiegészítést teszünk ezen prompt aktivációs módszer alkalmazhatóságát illetően.

A prompt aktiváció elvének ismertetésekor szó esett arról, hogy impulzusüzemű sugárforrások esetén lehetőség nyílik az ún. repülési-idő technika nyújtotta előnyök kihasználására, azaz a jelentős háttércsökkenés miatt jobb érzékenység érhető el. A repülési-idő technika alkalmazásának az az alapja, hogy a neutronok sebessége az energiájuktól függ. Az összefüggést az

$$E = \frac{5223}{\left| \frac{t^2}{L} \right|} \quad \text{képlet adja, ahol:}$$

E – neutronenergia (eV)

t – az időkapu ideje (μs)

L – távolság az aktív zónától (m)

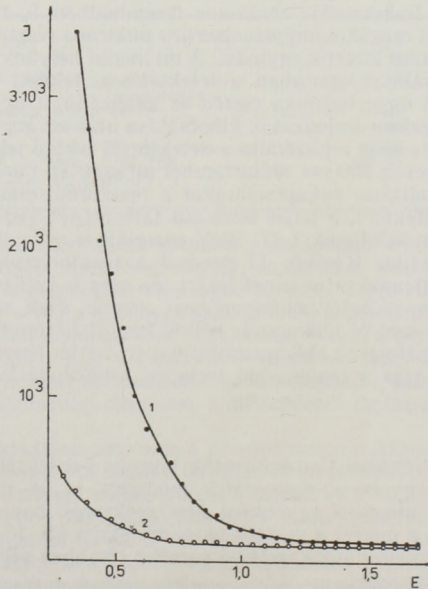
Mint említettük, a $^{10}\text{B}/n, \alpha/{}^7\text{Li}$ reakció termikus neutronokra játszódik le, amelyek legvalószínűbb energiája 0,025 eV. Az impulzusüzemű dubnai IBR–30 elnevezésű reaktor frekvenciája reaktoros üzemmódban 5, tehát másodpercenként 5-ször bocsát ki magából impulzusszerűen nukleáris részecskéket, azaz az impulzusok 200 ms-onként követik egymást. A mi mérési helyünk kb. 16 m-re volt az aktív zónától. A vákuumkamrában α -detektálásos, felületi záróréteges Si(Au) detektort alkalmazó mérés technika esetén az analízátoron az időkaput úgy állítottuk be, hogy a reaktor-impulzusok kibocsátása után az analízátor 1 ms késleltetéssel indult, 16 ms ideig regisztrálta a detektorról érkező jeleket, s utána ismét lezárt. Így lényegében a 200 ms időtartamból mi csak 16 ms ideig detektáltuk a jeleket. Azaz az analízátor bekapcsolásakor a reaktorból érkező gyorsneutronok már elhagyták a detektort, a teljes termikus tartományt viszont az időkapu befogta, s a reakcióban keletkező, 1,471 MeV energiájú α -részecskéket gyakorlatilag hiánytalanul detektálta. Később, 17 ms-mal a reaktorimpulzusok kibocsátása után, az időkapuzott analízátor ismét lezárt, de nem is kell ezidőben detektálni, hisz hasznos jel ezen időintervallumban nem érkezik, csak zavaró háttérjel. Az 1. ábra az időkapuzással és időkapuzás nélkül kapott háttérrel mutatja. Látható, hogy alacsony energiáknál az időkapuzással kapott háttér lényegesen kisebb, mint időkapuzás nélkül, azaz a repülési-idő technika kihasználásával jelentős háttércsökkenés érhető el.

Előző közleményünkben (26) említettük, hogy az α -detektálásos bór meghatározásra kidolgoztunk egy (n, α)-radiográfias módszert is. A mérési elrendezést a 2. ábra mutatja. E mérésnél egyébként nem reaktoros, hanem gyorsított üzemmódban mértünk, s a mérést a reaktor aktív zónájától kb. 10 m-re elhelyezett, a gyors neutronok termalizálására szolgáló paraffin tömbben végeztük.

Végezetül még hozzáfűzzük, hogy γ -spektrometriásan is végeztünk bór mérést. E méréseknél a reaktor aktív zónájától mintegy 16 m távolságra mértünk, s a vákuumkamrában történő, α -detektálásos módszerhez hasonlóan itt is kihasználtuk a repülési-idő technika alkalmazhatóságát. A prompt γ -sugárzást detektáló γ -spektrometriás mérési módszer során reaktoros üzemmódban mértünk, s a termikus; gyors neutronarány javítása céljából a neutronnyaláb útjába egy kb. 8 cm vastag Bi egykristály szűrőt helyeztünk. Az IBR–30 reaktor reaktoros és gyorsított üzemmódjának néhány jellemző paraméterét a 3. táblázat, a bóranalízisre kidolgozott mérési módszerünk érzékenységét pedig az 4. táblázat mutatja.

A felületi záróréteges detektort alkalmazó, a radiográfiás és a prompt γ -spektrometriás mérés technika összehasonlítása 10 órás mérés esetén

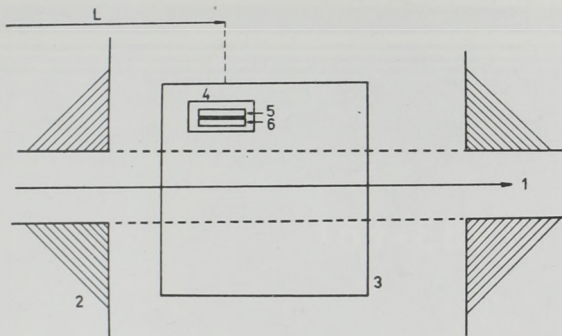
Vizsgálati módszer	Termikus neutronfluxus ($n \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)	A minta felülete, ill. tömege	Kimutatási határ szárazanyagra
α -detektálás vákuumkamrában felületi záróréteges Si/Au/detektorttal	$(1-2) \cdot 10^6$	10 cm^2	~ 100 mg/kg
(n, α)-radiográfia	$\sim 10^7$	10 cm^2	$\sim 0,2$ mg/kg
prompt (n, γ) spektrometria	$5 \cdot 10^5 - 10^6$	1,0 g	~ 10 mg



1. ábra

Időkapuzás nélküli (1) és az impulzusüzemű IBR-30 reaktor adta lehetőségeket kihasználó, a repülési-idő technikát alkalmazó, időkapuzással (2) mért háttér vákuum-kamrában, Si(Au) detektorttal mérve.

I – relatív intenzitás, E – energia (MeV)



2. ábra

Az (n, α) -radiográfiás bórmérésre szolgáló berendezés vázlata.

1 – neutronnyaláb a reaktorból; 2 – kollimátor; 3 – paraffin tömb, a gyors neutronok lefékezésére, azaz termalizálására; 4 – a minta s a detektor elhelyezésére szolgáló, a paraffin tömbben vájt mélyedés; 5 – detektor (LR-115 jelű, Kodak gyártmányú, poliészter lemezre felvitt nitrácellulóz nyomdetektor); 6 – minta; L – távolság a reaktor aktív zónájától.

I R O D A L O M

- (1) Szabó A., Bogáncs J., Gundorin A. N., Kovács Z.: 23, 224, 1977.
- (2) Szabó A., Bogáncs J., Mihályi É.: 25, 61, 1979.
- (3) Szabó S. A., Gundorin A. N.: (sajtó alatt)
- (4) Szabó E., Simonits A.: Aktivációs analízis. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1973.
- (5) Lásztitly R.: Magyar Kémikusok Lapja, 28, 321, 1973.
- (6) Mihályi Gy.-én: Fehérjeteralom meghatározás automata analizátorral. Élelmezési Ipar, 29, 200, 1975.
- (7) Montag A.: Gordian, 1974(6).
- (8) Lendvay Zs., Bányai É., Gimesi O., Pungor E.: Gabonai par, 22, 138, 1975.
- (9) Toma S. I., Nakai S.: J. Food Sci., 36, 507, 1971.
- (10) Nagy J., Mihályi Gy.-né, Körmeny L.: Húsipar, 24, 170, 1974.
- (11) Gábor M.-né: ÉVIKE 24, 122, 1978.
- (12) Gábor E.: Acta Alim., 8, 157, 1979.
- (13) Rosenthal R. D.: Élelmezési Ipar, 33, 371, 1979.
- (14) Szabó A., Gundorin A. N., Meister S.: Lebensmitt, Ind., 24, 299, 1977.
- (15) Rasmussen N. C., Hukai Y., Inouye T., Orphan V. J.: Thermal neutron capture gamma-ray spectra of the elements. Massachusetts Institute of Technology, Scientific Report No. 2., Jan. 1969.
- (16) Csöke A., Bakos L., András L.: Izotóptechnika, 17, 498, 1974.
- (17) András L., Bakos L., Csöke A.: In-beam neutron activation analysis for determining nitrogen content of agricultural protein carriers. KFKI-1977-94.
- (18) András L., Bálint A., Csöke A., Nagy Á. Z.: Selection of single grain seeds by $^{14}\text{N}/n, \gamma/^{15}\text{N}$ nuclear reaction for protein improvement. KFKI-1978-38.
- (19) András L., Bálint A., Csöke A., Nagy Á.: Növénytermelés, 28, 125, 1979.
- (20) Tiwari P. N.: Radiochem, Radioanal. Lett., 6, 363, 1971.
- (21) Tiwari P. N., Bergman R., Larsson B.: J. Appl. Rad. Isot., 22, 587, 1971.
- (22) Bowen J. E.: Of using enough, but not too much boron. Crops Soils Mag., Aug.-Sept., 12-14, 1977.
- (23) Mengel K.: A növények táplálkozása és anyagcseréje. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1976.
- (24) Pais I.: A mikrotápanyagok szerepe a mezőgazdaságban. Mezőgazd. Kiadó, Budapest, 1980.
- (25) Kozma A., Tölgyesi Gy.: Bot. Köz. 65. 29: 1978.
- (26) Szabó S. A.: ÉVIKE., 26, 251, 1980.

1983-tól

az

ÉVIKE

MAGAZIN-ja

HÍRDETÉSEKET
KÖZÖL
